



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

Mémoire

Présenté par

RACHEDI Amel

Pour obtenir le diplôme de

Master

Spécialité: Génie des Matériaux

Sujet :

***ETUDE STRUCTURALE ET OPTIQUE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X
ET TRANSMISSION DE L'OXYDE DE ZINC DOPE AZOTE (ZNO :N) ;
DEPOSE PAR SPRAY PYROLYSE ULTRASONIQUE***

Soutenu le Juin 2014

Devant le jury:

Mr K. Yanallah	Professeur	Président
Mr L. Hallis	M.A.A	Examineur
Mlle K. Chebbah	M.A.B	co-Directeur de Mémoire
Mr R. Baghdad	Professeur	Directeur de Mémoire

Remerciements

Mes remerciements vont en premier lieu à **Allah** le tout Puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a données durant toutes ces longues années.

Je tiens remercier vivement le Professeur **R. Baghdad** pour avoir accepté de diriger mon travail de mémoire de master, pour son aide, ses conseils avisés, et la motivation qu'il a su m'insuffler tout au long de la réalisation de ce mémoire.

Je remercie très sincèrement le Professeur **K. Yanallah**, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de ce mémoire.

Mes remerciements les plus sincères sont également adressés Monsieur **L. Hallis** maître assistant A, qui m'a fait honneur d'être jury pour ce travail.

Je tiens à remercier vivement **Mlle kh.CHEBBAH** d'avoir su me supporter le long de ce travail ; surtout mes fréquentes interrogations sur le sujet de mon mémoire ???

Je remercie aussi **M. A. Bezzerrouk** et **Mlle F.KADARI** durant la préparation de leur mémoire de master.

Je remercie également tous mes amis et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

SOMMAIRE

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

Chapitre I

L'Oxyde de Zinc sous toutes les coutures

I-1- Historique.....	4
I-2-1 Structure cristalline de l'oxyde de zinc.....	5
I-2-2 Structue électronique de bande	7
I-2-3 Propriétés physique de l'oxyde de zinc.....	9
I-2-4 Propriétés électriques du ZnO.....	11
I-2-5 Propriétés optiques de ZnO.....	11
I-2-6 Effet piézoélectrique	12
I-3 Des dopants pour le ZnO.....	13
Références.....	14

Chapitre II

Techniques de dépôts des couches minces

II-1-1 Dépôt physique en phase vapeur (PVD).....	16
II-1-2- Evaporation sous vide	17
II-1-3- Pulvérisation cathodique	18
II-1-4- Ablation laser directe	20
II-2- Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	21
II-2-1- Synthèse par voie sol-gel.....	22
II-3- spray pyrolyse ultrasonique.....	24
Références.....	33

Chapitre III

Techniques de caractérisations

I- PROFILOMETRIE	35
II- MESURES DE DIFFRACTION DES RAYONS X	35
III- Mesure optique	40
IV- La spectroscopie infrarouge.....	46
V- Mesures electriques	48
Références.....	50

Chapitre VI

Résultats et Discussions

Introduction	51
I-Résultats de profilométrie	52
II- Résultats de la spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR	53
III- Résultats de la diffraction des rayons X.....	55
IV- Résultats de la spectrophotométrie Uv-Vis-NIR	61
V- Résultats des mesures électriques.....	64
Références.....	68
<u>Conclusion</u>	69

INTRODUCTION

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

Montaigne, essais

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 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 ce matériaux un sérieux candidats 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 lazote N.

Notre mémoire s'articulera autours de quatres chapitres :

Le premier chapitre comprend les résultats d'une recherche bibliographique exclusivement dirigée vers l'étude des propriétés du ZnO sous toutes ses formes : massif, couches minces, et nanomatériaux.

Le deuxième chapitre est consacré aux méthodes d'élaboration des couches minces ZnO.

Le troisième chapitre est dédié à la description succincte des techniques de caractérisation utilisées dans le cadre de ce travail.

Dans le quatrième et dernier chapitre, nous présentons les résultats d'analyse la composition et étude des propriétés structurales, optiques et électriques des échantillons élaborées.

Enfin, nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale sur les résultats d'analyse expérimentale obtenus.

Références:

- [1] D.Royer et E Dieulesaint. Ondes élastiques dans les solides, ed. Masson, Tomel, (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

L'OXYDE DE ZINC

«Il est important que les étudiants portent un regard neuf et irrévérencieux sur leurs études ; il ne doivent pas vénérer le savoir mais le remettre en question. »

Jacob Chanowski

Dans ce chapitre, nous présentons un résumé des principales propriétés de l'oxyde de zinc ZnO, incluant ainsi, la structure cristalline, les caractéristiques électroniques et optiques, physique, électrique. Aussi nous présenterons quelques applications potentielles du ZnO.

I.1.Historique :

L'oxyde de zinc est un composé inorganique de formule ZnO .Généralement il apparaît comme une poudre blanche .La poudre est largement utilisée comme additif dans de nombreux matériaux. L'oxyde de zinc est communément appelé blanc de zinc ou zincite .Il apparaît dans la nature sous forme de minerai rouge contenant beaucoup d'impuretés notamment le manganèse. Il est connu depuis l'antiquité et est utilisé sous forme de poudre par les alchimistes .Il est employé en médecine comme anti-inflammatoire. La première utilisation fut rapportée par Guyton de Morveau en 1782. Celui-ci insista sur la non toxicité de l'oxyde de zinc et en préconisa sa substitution au blanc de plomb. [1]

L'amélioration technique de production du métal en grande quantité et la commercialisation effective fut entamée au 19 siècle .C'est en 1834 que la maison Wurson and Newton de Londres commercialisa le blanc de zinc sous le nom de blanc de chine. L'oxyde de zinc s'obtient par voie sèche à partir de deux procédés industriels. Un procédé qui passe directement du minerai à l'oxyde et un autre indirect qui fait intervenir le zinc métallique. Les deux procédés fournissent des oxydes de zinc de pureté inégale dont les propriétés physiques et chimiques sont différentes.

Aujourd'hui ,la plus grande partie de la production mondiale de la poudre d'oxyde de zinc est utilisée dans les applications électriques pour l'industrie de caoutchouc, les produits chimiques, les peintures ,dans l'agriculture et la céramique .La poudre pure est produite à partir de zinc métallique ,produit sur terre .Les ressources en zinc dans le monde entier sont d'environ $1.9 \cdot 10^{-9}$ tonnes [2].Elles sont utilisées dans des procédés de galvanisations (55%) pour les protections contre la corrosion, 21% dans les alliages à base de zinc .

Les recherches sur l'oxyde de zinc ont commencé après l'invention des transistors [3]. Les premiers résultats des propriétés piézo-électriques obtenus en 1960 ont conduit à la demande de préparation des couches minces d'oxyde de zinc [4]. L'étude et la croissance de ce matériau reviennent en force depuis la dernière décennie en raison de ses propriétés fondamentales attractives ,des progrès techniques réalisés en matière de synthèse et d'épitaxie de films minces et des premiers résultats indiquant la possibilité de convertir la conductivité de ce semiconducteur du type n vers le type p .Les domaines d'intérêt pour les alliages à base de ZnO sont l'optoélectronique et l'électronique de spin .

Dans le cas de l'électronique ZnO est devenu le concurrent direct du GaN. L'atout fondamentale de ZnO tient en sa très grande énergie de liaison excitonique (60mev) qui permet d'envisager des dispositifs aux propriétés d'émission améliorées et exploitant des effets nouveaux par exemples microcavités optiques opérant dans le mode de couplage fort. Dans le cas de l'électronique de spin, des dispositifs à base de ZnO exploitant le spin de l'électron sont envisageables.

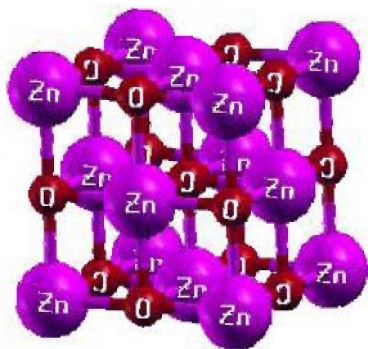
Un élément moteur important de la recherche sur l'oxyde de zinc est son utilisation comme semiconducteur à large bande interdite pour les dispositifs émetteurs de lumière[5]. Sa grande énergie de liaison de 60mev supérieure à l'énergie thermique à 300°K (26mev) fait de lui un semiconducteur intéressant pour les mécanismes de gains excitoniques.

ZnO est un semiconducteur dégénéré de type n, la grande conductivité des couches d'oxyde pur est due aux porteurs (électrons) étant donné que la mobilité dans ces couches est considérablement plus faible que celle en volume du matériau correspondant. Des concentrations maximales en trous dépassant 10^{19}cm^{-3} et une mobilité de quelques $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{S}^{-1}$ à température ambiante ont été signalées [6].

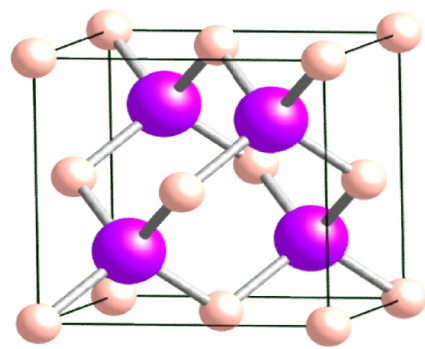
I-2 Propriétés générales du ZnO :

I-2.1 Structure cristalline de l'oxyde de zinc:

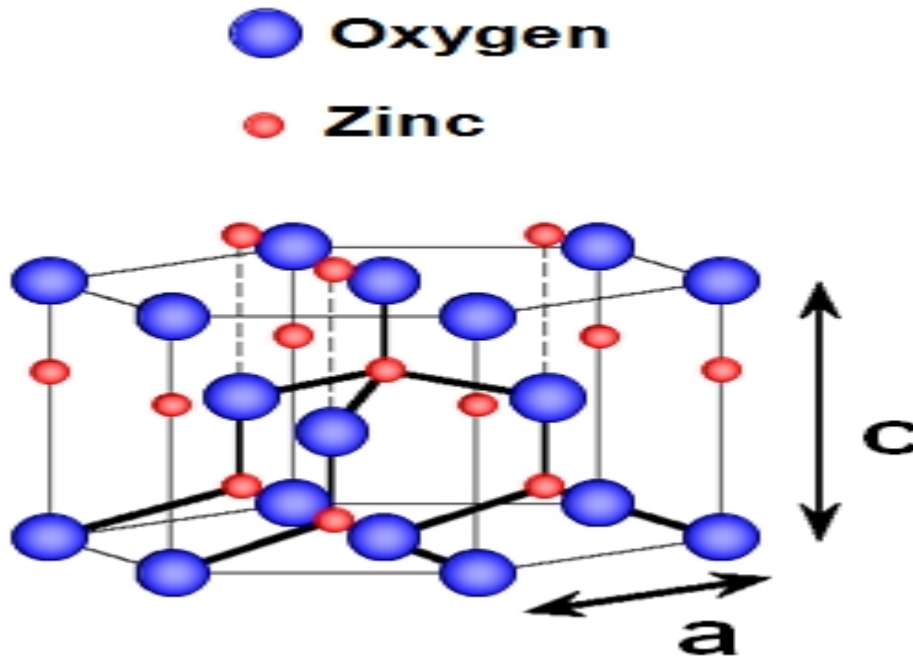
Théoriquement, ZnO a quatre structures cristallines: cubique zinc blende(type B3), sel gemme, cubique caesium chlorhydrique et la structure wurtzite (type B4). Par ailleurs, la structure wurtzite est la phase la plus stable et commune sous les conditions atmosphériques normales (T° ambiante, P =atmosphérique...).qu'ils ont illustré de la figure I-1.



Rocksalt (B1)



Zink blende (B3)



Wurtzite (B4)

Figure I.1: Les différentes phases cristallographiques pour l'oxyde de zinc

La structure wurtzite du ZnO est sous forme d'un réseau hexagonale, appartenant au groupe d'espace P63mc, pratiquement c'est comme si deux sub-réseaux de Zn^{2+} HCP et de O^{2-} HCP interconnectés. Les ions de Zn sont entourés tétraédriquement par des ions d'oxygène et vice versa (figure I-2). Les paramètres de mailles sont $a = 0.32495 \text{ nm}$ et $c = 0.52069 \text{ nm}$ [7]. Expérimentalement, pour la structure wurtzite du ZnO, les valeurs réels de c/a et u sont déterminés dans la gamme de **1.593-1.6035** et **0.3817-0.3856**, respectivement [8]. La liaison Zn-O est à caractère ionique très stable et forte. Par ailleurs, la coordination tétraédrique est communément indiquée par une liaison covalente sp^3 , ainsi l'oxyde de zinc est classé comme étant covalent et ionique. Un bon nombre de propriétés du ZnO, résultent de cette coordination tétraédrique, comme la polarisation spontanée, la piézoélectricité, puisqu'une symétrie polaire apparaît grâce à cette coordination le long de l'axe hexagonale. Aussi, cette coordination est un facteur clé de la croissance cristalline du ZnO.

La structure wurtzite du ZnO, présente comme terminaisons quatre faces: Le Zn polaire se termine par la face (0001) et l'O se termine par la face (0000) (orientation suivant l'axe c); pour le Zn non polaire les faces (1120) (axe a) et (1010), contiennent un nombre égal d'atomes de Zn et O. Les faces polaires sont connues par leurs différentes propriétés chimiques et physiques. Le plan (0001) est basale, et la face avec des terminaisons d'oxygène possède une structure électronique

différente des trois autres faces ou plans [9]. Les faces/plans polaires et les surfaces (1010) sont plus stables que ceux (1120); ces derniers sont plus rugueux. Ces caractéristiques jouent un rôle important dans le processus de croissance des nanostructures de ZnO.

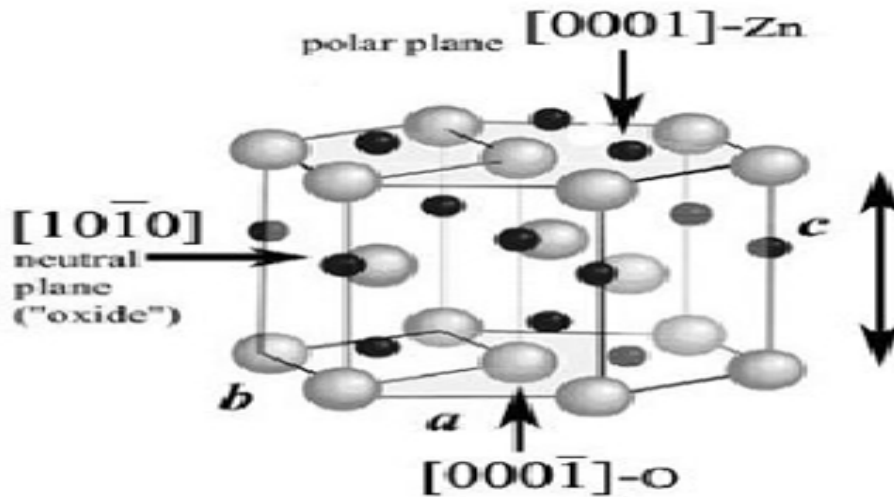
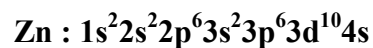
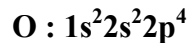


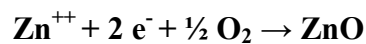
Figure I.2: La structure cristalline wurtzite du ZnO en représentation 3-D.

I-2.2 Structure électronique de bande :

Les structures électroniques de l'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. Donc, pour former une liaison ionique l'atome de zinc doit céder ses deux électrons de l'orbitale 4s à un atome d'oxygène qui aura par la suite une orbital 2p pleine à 6 électrons. La réaction de formation du ZnO est la suivante :



La figure I.3 illustre l'allure de la structure de bande du ZnO. Dans cette structure il existe en réalité six bandes Γ résultantes des états 2p de l'oxygène, et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s du Zinc.

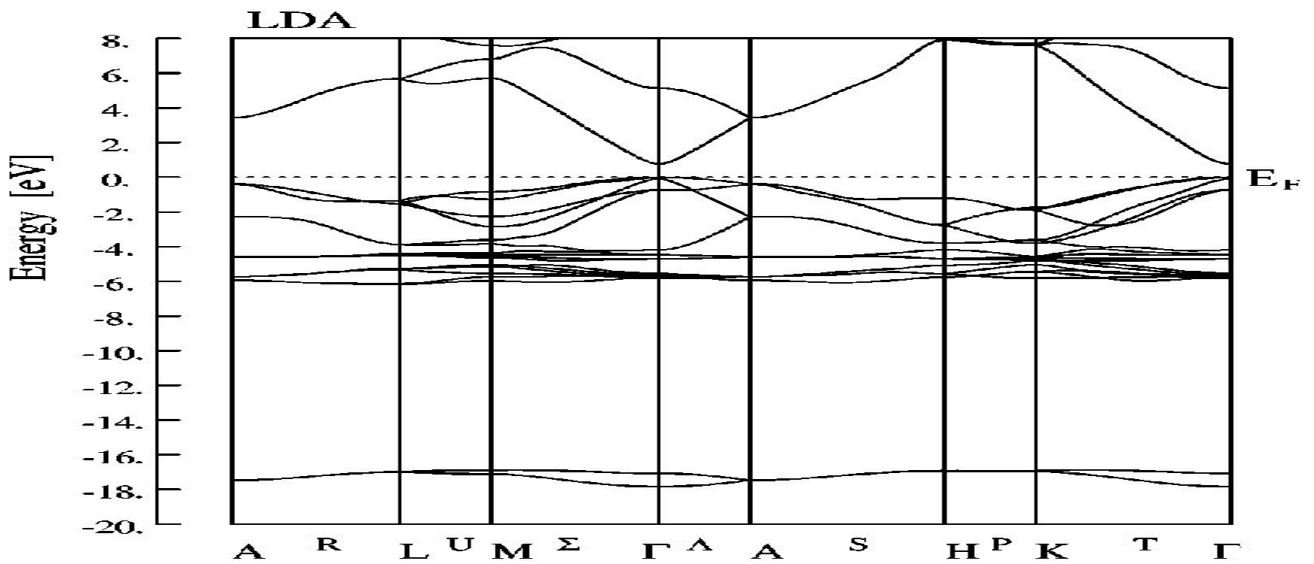


Figure I.3 : Structure de bande par la méthode LDA de la structure de bande de la structure wurtzite du ZnO [10].

Cette figure indique que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct vu que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés sur le même axe Γ . largeur de sa bande interdite est de l'ordre de 3,7 eV .

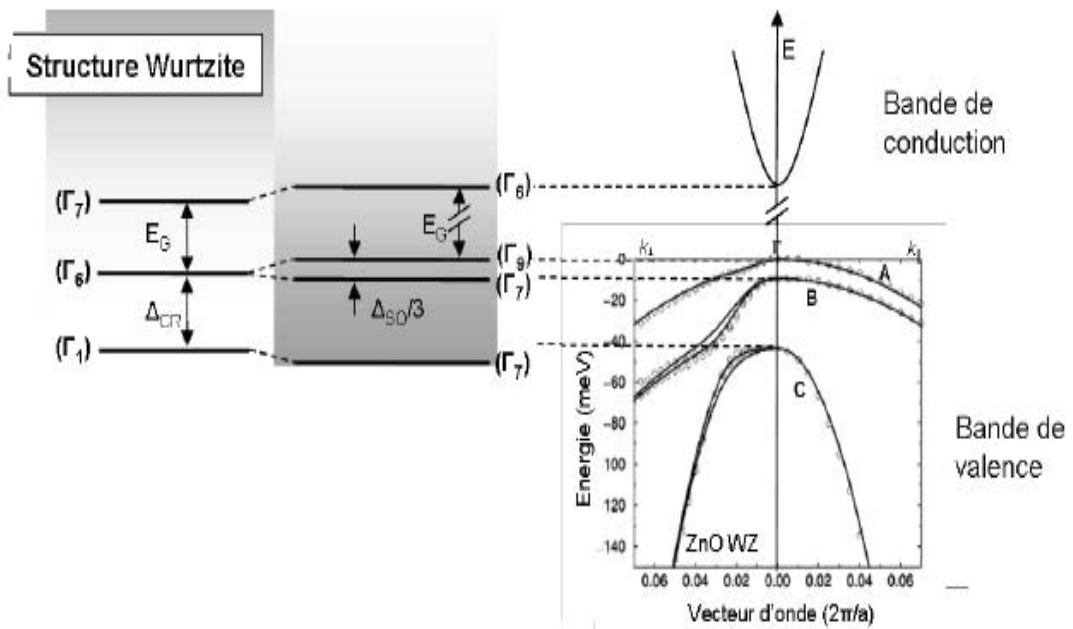


Figure I.4: Représentation schématique de la structure de bandes d'un semiconducteur de structure cristallographique de type wurtzite .

Dans le cas de la structure wurtzite (groupe ponctuel $C6v$), l'abaissement de la symétrie du cristal entraîne une levée de dégénérescence partielle de la bande de valence par l'interaction avec le champ cristallin. L'écart entre les bandes de valence est alors donné par l'énergie ΔCR . L'interaction spin-orbite conduit ensuite à lever la dégénérescence de la bande de valence de plus haute énergie donnant ainsi lieu à trois bandes de valence non dégénérées, appelées bandes A, B et C (voir Figure. I.4).

I-2.3 Propriétés physiques de l'oxyde de zinc :

Les principales propriétés physiques de l'oxyde de zinc de structure hexagonale sont regroupées dans le tableau 1.

Propriété	Valeur
Paramètres de maille à 300k :	
a_0	0,32495 nm
c_0	0,52069 nm
c_0/a_0	1,602(1,633 pour la structure hexagonal idéale)
Masse volumique	5,606 g cm ⁻³
Phase stable à 300 k	Wurtzite
Point de fusion	1975°C
Conductivité thermique	1-1,2 W m ⁻¹ K ⁻¹
Coefficient d'expansion linéaire (/°C)	$a_0 : 6,5 \cdot 10^{-6}$, $c_0 : 3,0 \cdot 10^{-6}$
Permittivité relative	8,656
Indice de réfraction	2,008-2,029
Energie de la bande interdite(gap)	«3,4 eV (direct)
Concentration de porteurs intrinsèques < 10	< 10 ⁶ cm ⁻³
Energie de liaison des excitons	60 meV
Masse effective de l'électron	0,24
Mobilité Hall de l'électron à 300 K pour une conductivité de type n faible	200 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹
Masse effective du trou	0,59
Mobilité Hall de trou 300 K pour un conductivité de type p faible	5-50 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹

Tableau 1 : Propriété physiques de l'oxyde de zinc à structure hexagonal

1-2.4 Propriétés électriques du ZnO:

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur du groupe $A^{II}B^{IV}$ qui présente une bande interdite d'environ 3,3 eV, ce qui permet de le classer parmi les semi-conducteurs à large bande interdite [11]. Cette valeur de bande interdite peut varier suivant le mode de préparation et le taux de dopage, entre 3,30 eV et 3,39 eV [12,13]. Il est possible de modifier largement les propriétés d'oxyde de zinc par dopage :

- ✚ Soit en s'écartant de la stoechiométrie ZnO, principalement par l'introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou par la création de lacunes d'oxygène (les centres créés se comportent alors comme des donneurs d'électrons)[14]
- ✚ Soit en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente (élément du groupe III, F-, Cl-).

Il est intéressant de noter ici que le dopage de ZnO avec l'aluminium fait diminuer la concentration de Zn en position interstitielle, réduisant de ce fait la rapidité d'oxydation du Zn [15].

Ce phénomène peut revêtir une grande importance puisque cela réduirait considérablement l'adsorption d'oxygène qui a été une des causes principales de limitation de l'utilisation de ZnO comme conducteur transparent.

En pratique, on obtient uniquement par dopage une semi conductivité de type n. Les taux de dopage obtenus peuvent être très élevés (de l'ordre de 10^{20} atomes/cm³), permettant d'atteindre des résistivités très faibles (de l'ordre de 10^{-4} Ω.cm) [16].

I-2.5 Propriété optiques de ZnO:

L'indice de réfraction de l'oxyde de zinc sous la forme massive est égal à 2,0 [17]. En couches minces, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration des couches. L'indice de réfraction a une valeur variant entre 1,7 et 2,2 [18, 19]. L'amélioration de la stoechiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [20].

L'oxyde de zinc dopé entre dans la classe des oxydes transparents conducteurs dits TCO. Très peu dopé, il peut être utilisé en luminescence [21].

Sous l'effet d'un champ électromagnétique intense, d'une énergie supérieure à l'énergie de la bande interdite (dans notre cas supérieure à 3,37 eV), l'oxyde de zinc émet des photons, c'est ce qu'on appelle la photoluminescence. En pratique, différentes émissions (bandes de luminescence) peuvent être observées en fonction des méthodes d'élaboration et de traitement.

Dans les couches minces de ZnO, la luminescence visible est due aux défauts liés aux émissions des niveaux profonds (niveaux virtuels entre la bande de conduction et la bande de

valence), tels que les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène [22].

Dans le cas de l'indice de réfraction, on obtient deux indices différents selon l'orientation du cristal, l'un noté n_o (polarisation $E //$ à l'axe c du cristal) et l'autre noté n_e (polarisation $E \perp$ à l'axe c du cristal). La figure I.5 montre la dispersion des indices de réfraction n_e et n_o en fonction de la longueur d'onde [23].

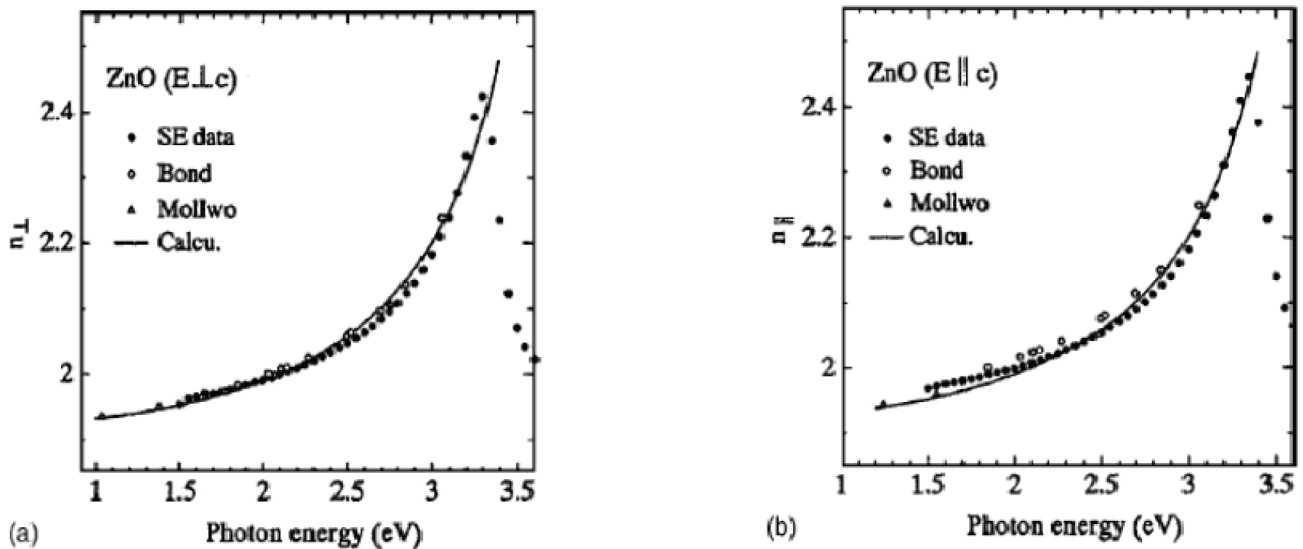


Figure I.5. Courbe de dispersion des indices de réfraction n_e (a) et n_o (b) dans ZnO .

I-2.6 Effet piézoélectrique :

Les principaux avantages de la structure wurtzite sont l'absence de centre de symétrie et la polarité des surfaces. En effet, la surface du 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 de Zn et négativement de O. Ceci est à l'origine de la création de moment dipolaire et d'une polarisation spontanée le long de l'axe (c) .

Le ZnO présente l'effet piézoélectrique le plus élevé de tous les semi-conducteurs (constante diélectrique relative égale à 8.75 [24]) cet effet est étroitement lié à sa structure cristalline, car comme nous l'avons vu précédemment les atomes d'oxygène et de zinc forment des tétraèdres non centrosymétriques ce qui engendre un décalage du centre de charge lors des déformations induites par des forces externes comme les pressions. Ce déséquilibre a pour conséquence l'apparition de moment dipolaire. Cette polarisation se propage dans tout le cristal du fait de sa périodicité créant ainsi une différence de potentiel entre les faces. Inversement, lorsqu'un champ électrique externe est appliqué au cristal, les ions des mailles élémentaires sont déplacés par des forces électrostatiques, ce qui engendre la déformation mécanique du cristal. C'est pourquoi la piézoélectricité du ZnO a été

intensivement étudiée et a trouvé différents champs d'applications telles que les résonateurs d'onde acoustique

I-3- Des dopants pour le ZnO:

Comme tous les matériaux semi-conducteurs, les propriétés électriques, optiques et magnétiques du ZnO, peuvent être modifiées par une grande variété d'éléments dopants. Par exemple, les éléments de transitions magnétiques tel que le Mn, Co influant un comportement DMS (semi-conducteur magnétique dilué) pour son application en spintronique [25,29], qui est une nouvelle voie d'investigation. Comme le majeur intérêt du ZnO était concentré sur les propriétés optiques et électriques, les dopants ont été introduit en accord avec leurs effets sur les propriétés optoélectroniques .

I-3.1 Les dopants donneurs:

Les éléments du groupe III tel que Al, Ga et In sont de bons dopants pour le ZnO, et chacun peut produire une concentration de porteur de charge de l'ordre de $> 10^{20} /\text{cm}^3$ [30, 31], et ce type de ZnO dopé est parmi les matériaux transparents ayant une très grande conductivité actuellement.

Les éléments du groupe VII, F, Cl, Br et I sont aussi des dopants donneurs en se substituant aux atomes d'oxygène. Il a été rapporté que le dopage par le fluor F peut accroître la conductivité du ZnO par les techniques de pulvérisation chimique (chemical spray techniques) [32,33].

I-3.2 Les dopants accepteurs:

Le dopage de type p reste, quant à lui, encore controversé. Comme vu précédemment, les TCO tels que le ZnO sont intrinsèquement de type n. Un calcul théorique réalisé par Zhang et al. confirme cette tendance [34]. Néanmoins, depuis quelques années, de plus en plus de travaux expérimentaux portent sur les couches minces de TCO de type p grâce à différents dopages : ZnO:N [35], ZnO:Al-N [36],. L'avènement de TCO de type p ouvrira la porte à une électronique transparente. Une des voies possibles sera peut être celle des TCO à structure delafossite [37] comme CuAlO₂, une découverte de l'équipe d'Hosono [38].

Références:

- [1] Kühn H., Zinc White. A Handbook of Their History and Characteristics, vol.1, National Gallery of Art, Washington, 1986, p. 169-186.
- [2] <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/zinc/>.
- [3] A.R. Hutson, Phys. Rev. Lett. 4, 505 (1960).
- [4] F.S.Hickernell, Proc. IEEE 64, 631 (1976).
- [5] K.Nomura, H.Ohta, K.Ueda, T.Kamiya, M.Hirano, H. Hosono, Science 300, (2003), 1269
- [6] B.Clafin, D.C. Look, J. Cryst. Growth 287, 16 (2006).
- [7] Lide, D.R., CRC Handbook of Chemistry and Physics. 82 ed. 2001/2, LLC: CRC Press. 4-134
- [8] Brown, H.E., Zinc Oxide Rediscovered. 1957, New York: The New Jersey Zinc company.
- [9] Dulub, O., L.A. Boatner, and U. Diebold, Surface Science, 2002. 519(3): p. 201-217.
- [10] Vogel, D., P. Krüger, and J. Pollmann, Physical Review B, 1995. 52(20): p. R14316.
- [11] V. Srikant, D. R. Clarke, J. App. Phys., **83** (1998) 5447.
- [12] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, App. Phys. Lett., **80** (2002)
- [13] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, J. Phys. D: Appl. Phys L71.
- [14] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C. G. Van de Walle, Phys. Rev.B., **61** (2000) 15019.
- [15] K. Tominaga, T. Murayama, I. Mori, T. Ushiro, Films, **386** (2001) 267.
- [16] T.L.Chu, S.S.Chu, Solid-State Electronics, **38** (1995) 533.
- [17] Handbook of Chemistry and Physics, 56th Edition, Ed. R.C. Weast, CRS Press, (1975)
- [18] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, Thin Solid Films, 165 (1999) 348
- [19] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, Cryst. Res. Technol, 35 (2000) 193
- [20] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, C.H. Fischer, App. Phys. Lett, 80 (2002) 3518
- [21] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, J. Phys. D: Appl. Phys., 31 (1998) 71
- [22] D. Vaufrey, « Optimisation de structures ITO / semiconducteurs organiques », Thèse de doctorat de l'école centrale de Lyon» (2003).
- [23] W. Li, D. Mao, F. Zhang, X. Wang, X. Liu, S. Zou, Q. Li and J. Xu, Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B169 (2000) 59.
- [24] D. Meyerhofer, J. Appl. Phys. 49, 3993(1978).
- [25] Peng, H., H.J. Xiang, S.-H. Wei, S.-S. Li, et al., Physical Review Letters, 102(1) (2009) 017201.
- [26] Maensiri, S., J. Sreesongmuang, C. Thomas, and J. Klinkaewnarong, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 301(2) (2006) 422-432.

- [27] Maensiri, S., P. Laokul, and S. Phokha, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 305(2) (2006) 381-387.
- [28] Yuhas, B.D., S. Fakra, M.A. Marcus, and P. Yang, *Nano Letters*, 7(4) (2007) 905-909.
- [29] Clavel, G., M.G. Willinger, D. Zitoun, and N. Pinna, *Advanced Functional Materials*, 2007. 17(16) 3159-3169.
- [30] Makino, T., Y. Segawa, S. Yoshida, A. Tsukazaki, et al., *Applied Physics Letters*, 85(5) (2004) 759-761.
- [31] Kim, K.-K., S. Niki, J.-Y. Oh, J.-O. Song, et al., *Journal of Applied Physics*, 97(6) (2005) 066103-3.
- [32] Ratheesh Kumar, P.M., C. Sudha Kartha, K.P. Vijayakumar, F. Singh, et al., *Materials Science and Engineering B*, 117(3) (2005) 307- 312.
- [33] Guillén-Santiago, A., M.d.l.L. Olvera, A. Maldonado, R. Asomoza, et al., *physica status solidi (a)*, 2004. 201(5) 952-959.
- [34] T.M. Barnes, K. Olson, and C.A. Wolden, On the formation and stability of p-type conductivity in nitrogen-doped zinc oxide, *Applied Physics Letters*, 86(11) (2005)1-3.
- [35] J.G. Lu, Z.Z. Ye, F. Zhuge, Y.J. Zeng, B.H. Zhao, L.P. Zhu, p-type conduction in N-Al codoped ZnO thin films, *Appl. Phys. Lett*, 85(15) (2004)31–34.
- [36] J. Ni, X. Zhao, X. Zheng, J. Zhao, and B. Liu, Electrical, structural, photoluminescence and optical properties of p-type conducting, antimony-doped SnO₂ thin films, *Acta Materialia*, 57(1) (2009)278-285.
- [37] R. Nagarajan, N. Duan, M.K. Jayaraj, J. Li, K.A. Vanaja, A. Yokochi, A. Draeseke, J. Tate, and A.W. Sleight, p-Type conductivity in the delafossite structure, *International Journal of Inorganic Materials*, 3(3) (2001)265-270.
- [38] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono, P-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO₂, *Nature*, 389 (1997) 939–942.

CHAPITRE II

**TECHNIQUES DE DEPOTS DES
COUCHES MINCES**

« Les études ne sont bonnes que pour les pauvres qui n'arrivent pas autrement à se faire un nom. »

Françoise Loranger

II- Méthodes de dépôts de couches minces de ZnO

Les principales méthodes utilisées pour fabriquer des couches minces sous vide font appel à la technique de dépôt en phase vapeur chimique (CVD : Chemical Vapor Deposition) [1] et de dépôt en phase vapeur physique (PVD : Physical Vapor Deposition) [2]. La classification des méthodes est présentée sur le schéma de la figure II.2 [3].

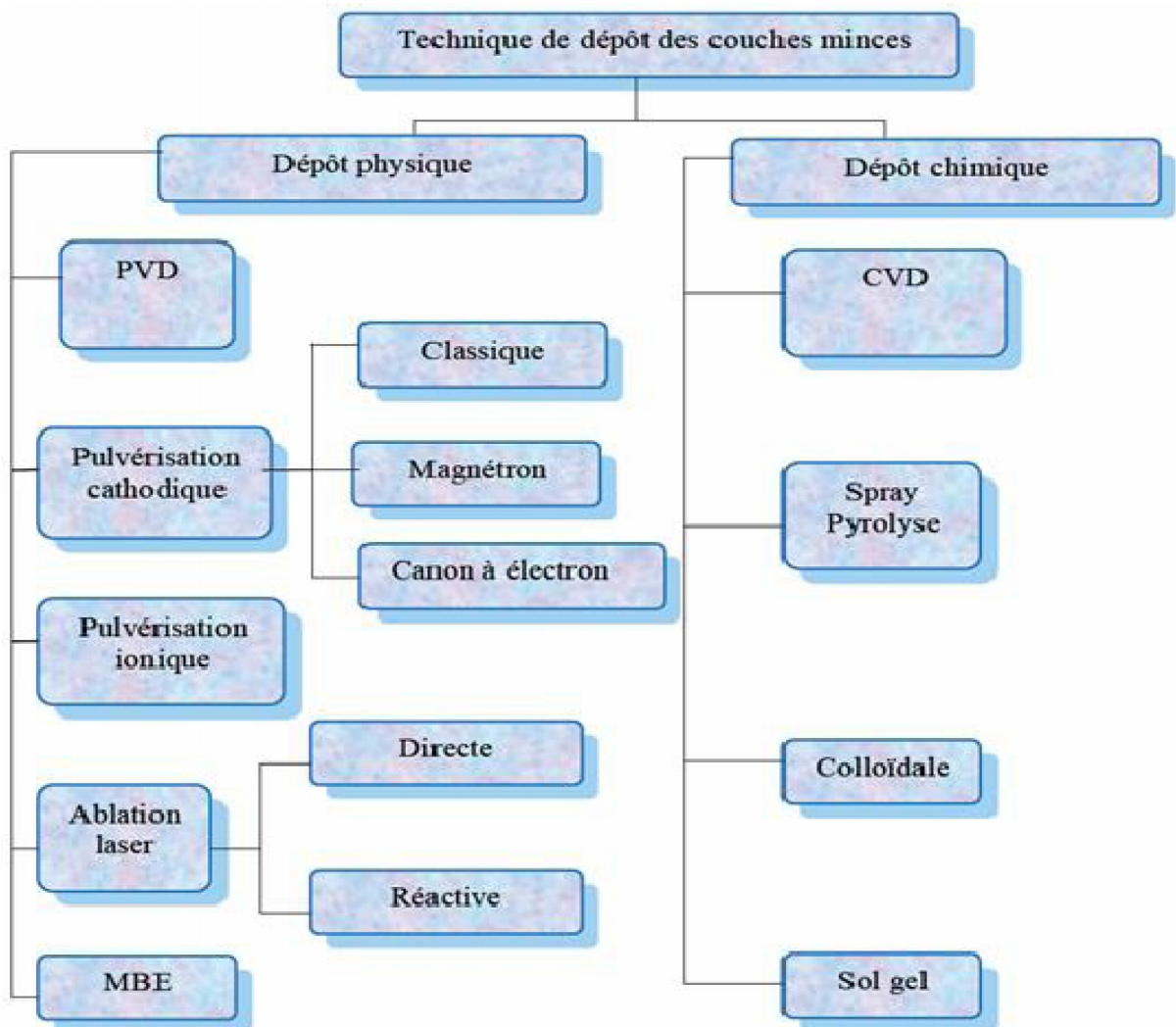


Figure II-1 : Méthodes générales de dépôt des couches minces

II-1 Méthodes physiques

II -1.1 Dépôts physiques en phase vapeur :

Les 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. 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 l'évaporation sous vide :

Cette méthode consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer dans un creuset sous vide en le chauffant à haute température. Le matériau évaporé est déposé par condensation sur le substrat à recouvrir et une couche est formée sur le substrat. Il existe plusieurs méthodes pour chauffer le matériau : à l'aide d'un filament réfractaire par effet Joule, à l'aide d'un faisceau d'électrons intense et énergétique, typiquement 5 à 10 KeV [4] ou à l'aide d'un laser. Le premier procédé sert à l'évaporation de matériau facile à fondre et le deuxième sert à l'évaporation de matériaux réfractaires. La vitesse de dépôt dépend de la température de la source, de la distance entre le creuset et le substrat mais aussi du coefficient de collage des espèces évaporées sur le substrat. Elle varie classiquement de 1 nanomètre par minute à 10 micromètres par minute. Le schéma de principe est présenté sur la **figure II.2.**

L'évaporation est la méthode la plus simple car elle ne nécessite pas d'injecter un gaz pour créer un plasma, alors que les autres méthodes PVD ont besoin du plasma comme intermédiaire. Cependant, certains problèmes spécifiques à l'évaporation existent: il est difficile de déposer des matériaux très réfractaires ou à faible tension de vapeur. Cette méthode ne permet pas de maîtriser facilement la composition chimique dans le cas d'un alliage par suite d'un effet de distillation du composant le plus volatil. Les couches peuvent être aussi contaminées par réaction avec le creuset, avec le filament et surtout par le dégazage des parois induit par l'échauffement ou le bombardement des électrons. Dans le cas de l'évaporation par faisceau d'électrons, les rayons X mous émis peuvent être à l'origine de défauts cristallins [5].

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

pendant le dépôt et elle est particulièrement basse dans les systèmes d'épitaxie par jets moléculaires (EJT, ou "MBE"). Cependant, elle ne convient pas à la fabrication de films hors d'équilibre thermodynamique pour lesquels on doit faire appel à une méthode utilisant un bombardement ionique.

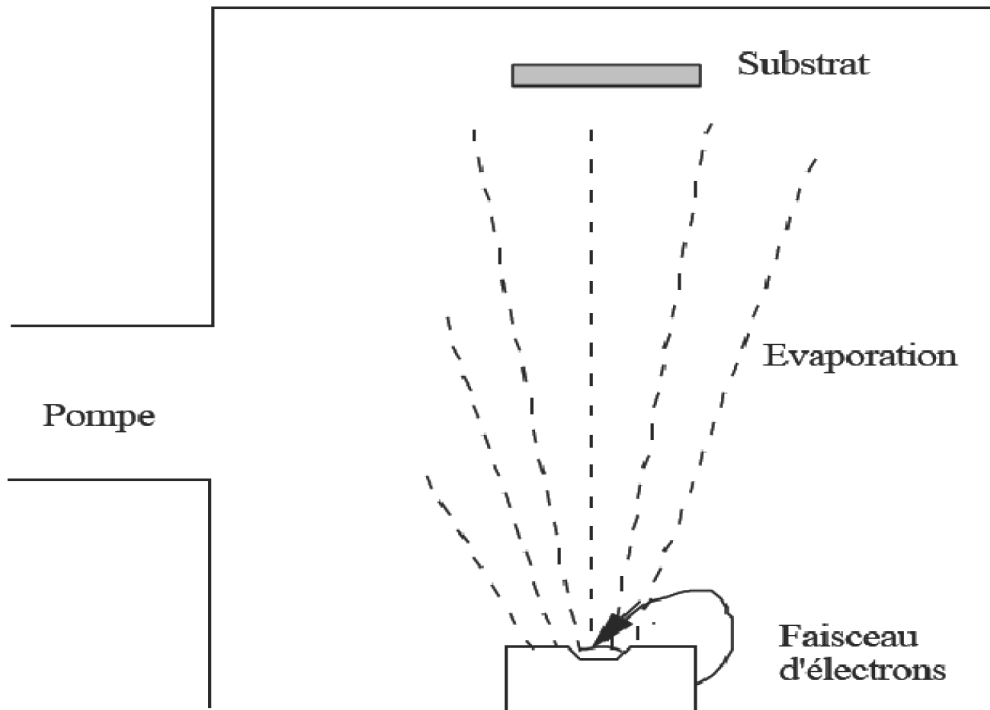


Figure II.2. Schéma de principe d'un système d'évaporation par un faisceau d'électrons

II- I.3. Pulvérisation cathodique:

Les techniques de pulvérisation sont généralement utilisées pour déposer toutes sortes de matériaux : métaux, matériaux réfractaires, diélectriques, céramiques. Des décharges de différents types peuvent être utilisées : continues (DC) ou alternatives (le plus souvent à haute radio fréquence (RF) : 13.6 MHz). Le principe de la pulvérisation consiste à bombarder la surface du matériau à déposer par les ions d'un gaz neutre, très souvent l'argon. Lors du choc avec la surface, ceux-ci communiquent leur énergie cinétique. L'éjection d'atomes ou de groupement d'atomes du matériau a lieu et ces derniers viennent se déposer sur le substrat.

L'ionisation des atomes d'argon est réalisée dans une enceinte à vide qui peut atteindre $\approx 10^{-6}$ Torr. Une décharge électrique se produit dans l'enceinte après application d'une tension entre deux électrodes planes : une cathode où est installée la cible du matériau à déposer et une anode qui est généralement reliée à la masse et porte le substrat à recouvrir.

Les ions d'argon (Ar^+) créés dans la décharge sont accélérés vers la cathode et acquièrent ainsi l'énergie qu'ils libèrent lors de leur impact à la surface de la cible. Cela peut entraîner l'éjection d'atomes qui viennent se déposer sur le substrat. Un schéma de principe de fonctionnement de pulvérisation est présenté sur la **figure II.3**. Les mécanismes physiques de pulvérisation sont traités

dans de nombreux ouvrages [6 ,7]. Il existe plusieurs variantes de la pulvérisation cathodique. Une très bonne synthèse de tous les systèmes de pulvérisation est faite dans les Techniques de l'Ingénieur par Bessot J-J [8]. Dans le cas particulier de la formation du ZnO, on utilise une cible de zinc, et l'on injecte conjointement à l'argon, de l'oxygène qui s'associe au zinc pour former des molécules de ZnO.

L'intérêt de l'emploi d'une tension RF (13.56 MHz) réside dans le fait que grâce à la différence de mobilité entre les ions et les électrons, une auto polarisation négative va se développer sur la surface isolante en contact avec le plasma lorsque l'on doit déposer un isolant.

De ce fait, on va pouvoir déposer des matériaux isolants sans accumulation de charges sur la surface de la cible, ce qui provoquerait l'arrêt de la formation de plasma (**voir figure II.3**). Mais pour qu'un tel procédé fonctionne, il faut que :

- La décharge soit continuellement maintenue durant toute une période de la forme d'onde AC. Cette condition est vérifiée si la fréquence est supérieure à 1 MHz. Dans ce cas, une période est plus courte que le temps nécessaire pour charger l'isolant et éteindre la décharge (temps de 1 à 10 ms). La plupart des plasmas sont générés à 13,56 MHz (fréquences réservées aux équipements industriels).
- Les électrons perdus par la surface isolante soient périodiquement régénérés. Cette condition est réalisée en régime établi lorsque la charge positive accumulée à la surface de la cible lors de l'alternance négative est remplacée par des électrons incidents lors de l'alternance positive.
- Une configuration de champ électrique soit créée dans la chambre permettant aux ions d'énergie suffisante de bombarder et de pulvériser l'isolant de la cible. Pour vérifier cette condition, un champ électrique doit exister en face de la cible pour accélérer les ions avec une énergie suffisante pour pulvériser le matériau de la cible.

Un tel champ électrique est produit dans les systèmes RF par un phénomène appelé "auto polarisant" ou "self-bias".

- la pulvérisation dans la chambre soit limitée sur toutes les surfaces excepté la cible.

Cette condition est vérifiée si la surface de la cible montée sur une électrode est petite devant la surface de l'autre électrode qui est constituée de la chambre et du porte-substrat ayant un point commun avec la masse du générateur RF.

- la puissance RF soit accordée à la décharge pour optimiser la vitesse de dépôt.

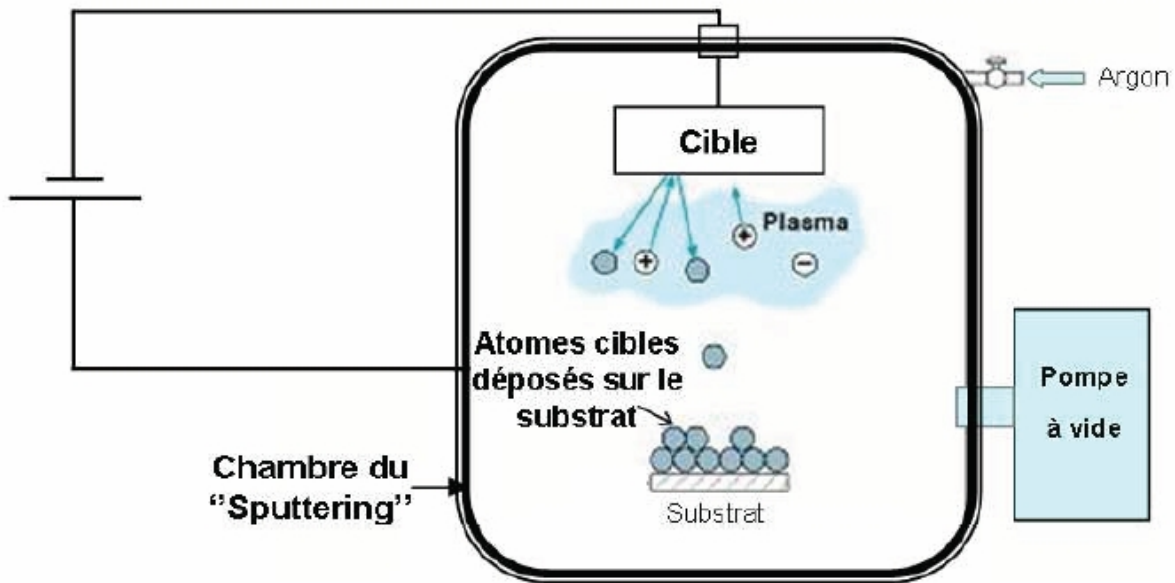


Figure II.3. Schéma de la technique de pulvérisation cathodique "Sputtering".

Afin d'augmenter les vitesses de dépôts, la plupart des bâtis de pulvérisation sont équipés d'une cathode dite magnétron. Dans cette technique, on utilise un aimant permanent placé dans la cathode qui permet d'appliquer un champ magnétique parallèle à la surface de la cathode. Les électrons dans l'enceinte sont soumis à ce champ magnétique qui les piège autour de la cible et permet ainsi d'augmenter le taux d'ionisation et par conséquent le taux de pulvérisation. Pour permettre le dépôt des oxydes, des nitrures, des sulfures et des hydrures, des gaz chimiquement actifs comme l'oxygène ou l'azote sont introduits dans l'enceinte.

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- 1.4 Ablation laser directe :

Cette 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 impulsionnel 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 (II.4).

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 .

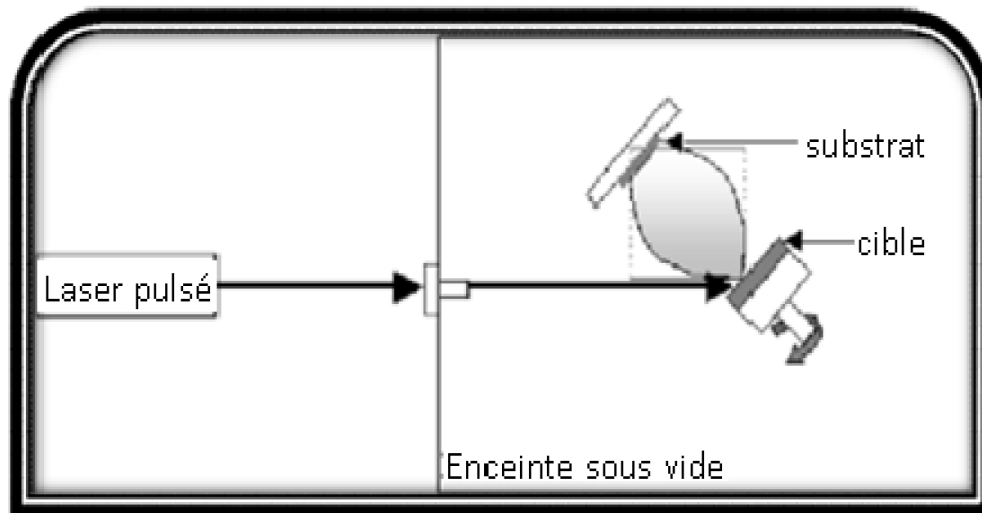


Figure II.4. Dispositif expérimental d'ablation laser .

II-2. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD):

La CVD inclut les réactions chimiques entre la source du matériau vaporisé et les sources de gaz, avec la surface de dépôt. Les produits de ces réactions se condensent durant la formation du matériau solide à l'intérieur du réacteur où la pression et le flux de gaz est contrôlés. Les plus connues des CVD pour élaboré du ZnO sont la CVD thermique, la CVD à basse pression (LPCVD), (PECVD), la CVD laser (LCVD), la CVD métal-organique (MOCVD), MBE, et la (ALD), classées par leurs différences dans le contrôle du niveau du vide, la source de chauffage et les gaz réactives...etc.

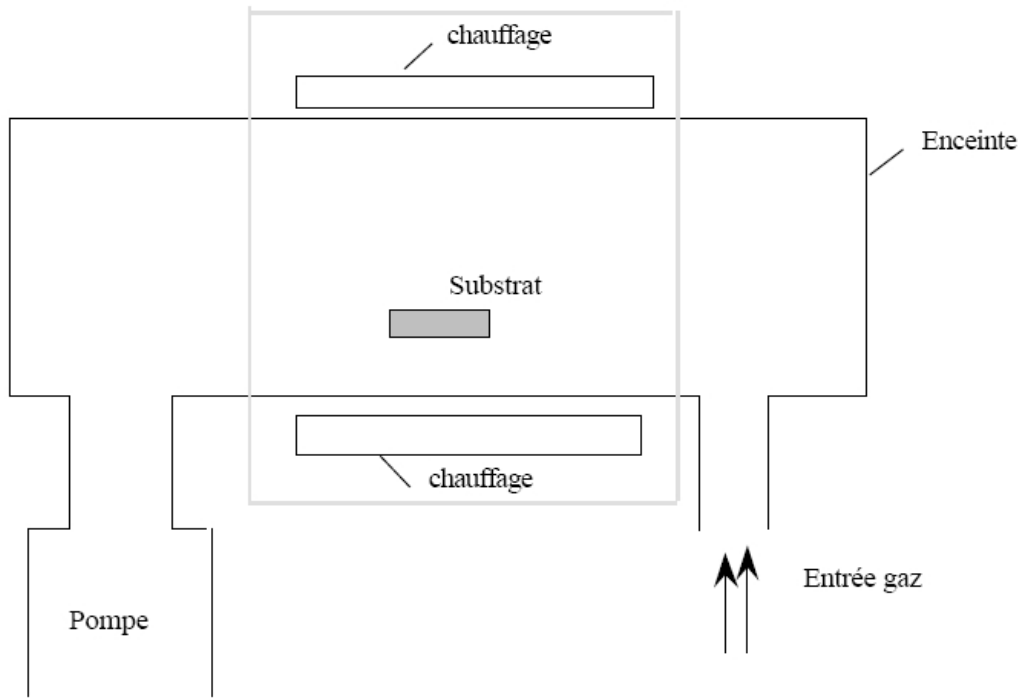


Figure II.5: Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique CVD, réacteur à parois chaudes.

II-2.1 Synthèse par voie sol-gel:

Les couches minces de ZnO [9-13], nanocristaux [14], nanocolonnes [15] avec des orientations cristallographiques préférées peuvent être synthétisées en utilisant la méthode sol-gel. "Sol" se réfère à une suspension colloïdale. Le terme sol-gel correspond à l'abréviation solution-gélification. Brièvement, un Sol est une suspension colloïdale d'oligomères dont le diamètre est de quelques nanomètres seulement. Par la suite, on peut faire évoluer le Sol, par le biais de réactions chimiques, en un réseau à viscosité infinie, appelé Gel. Le principe de base du procédé sol-gel est donc le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques (hydrolyse et condensation), le plus souvent à température ambiante, d'où le terme de chimie douce.

Le dépôt proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes:

- a. Le spin-coating ou centrifugation: consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette.

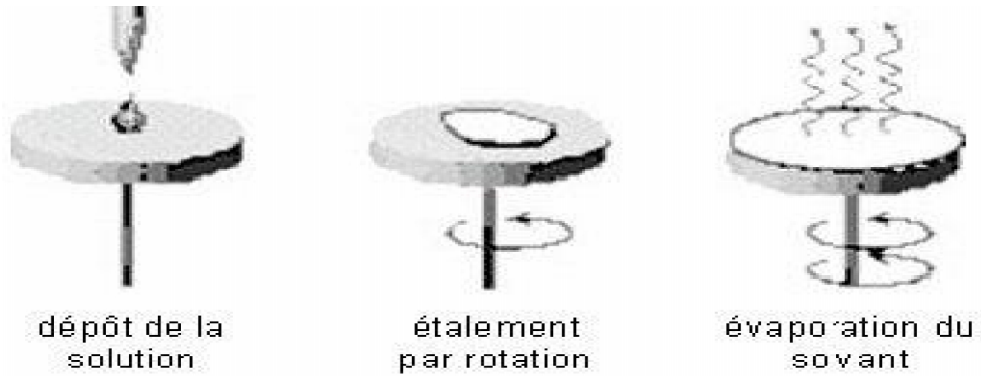


Figure II.6: Illustration d'un revêtement sol-gel réalisé par spin-coating

- b. Le dip-coating ou trempé : moins utilisé, il consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer.

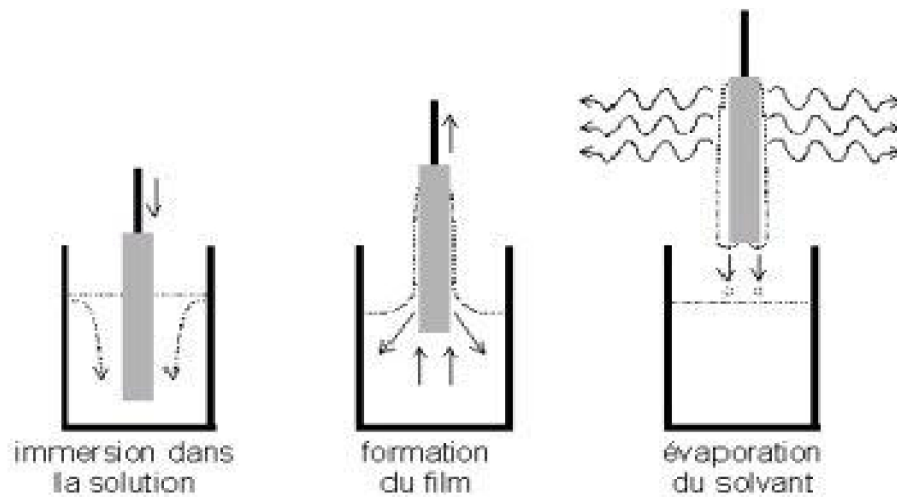


Figure II.7 : Illustration d'un revêtement sol-gel réalisé par dip-coating

La technique choisie pour notre travail

Le spray pyrolyse ultrasonique

II-3- spray pyrolyse ultrasonique:

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 produit chimique 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 [16], et dans la production des piles solaires [17].

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 [18],
- Ultrasonique (les fréquences ultrasoniques produisent les ondes courtes nécessaires pour l'atomisation fine [19],
- Electrostatique (le liquide est exposé à un champ électrique élevé) [20].

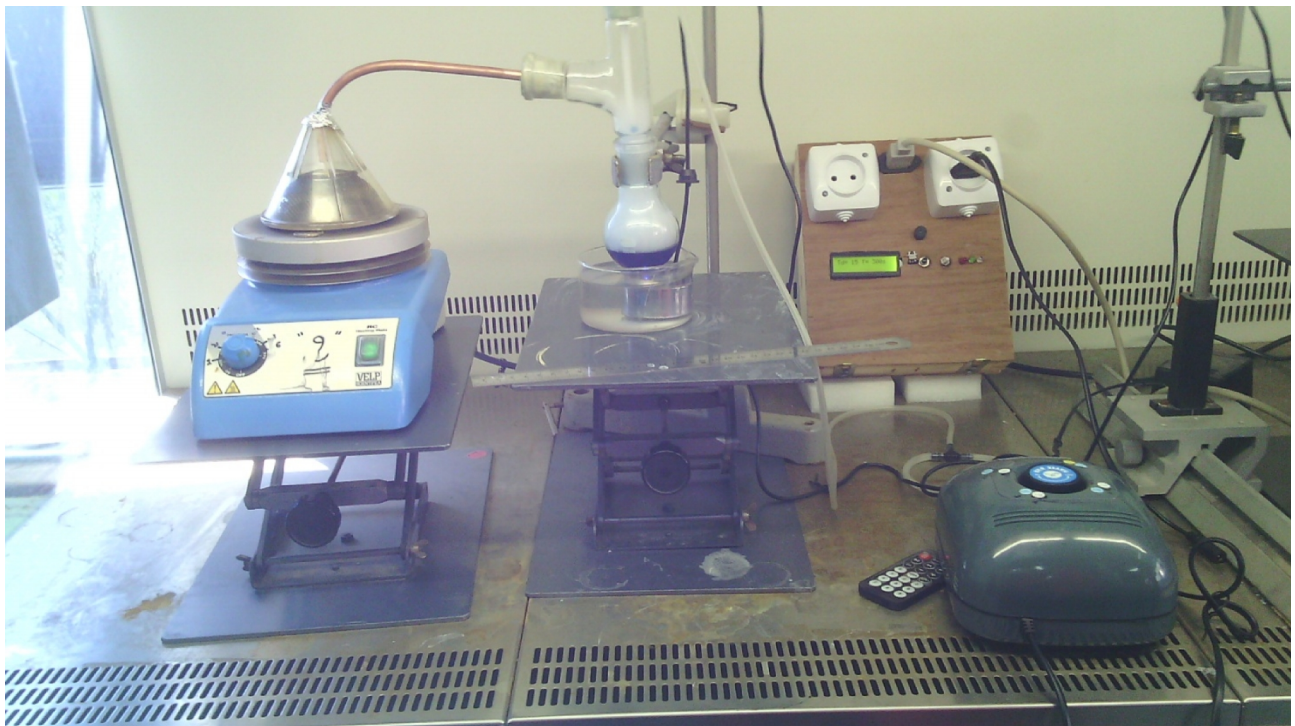
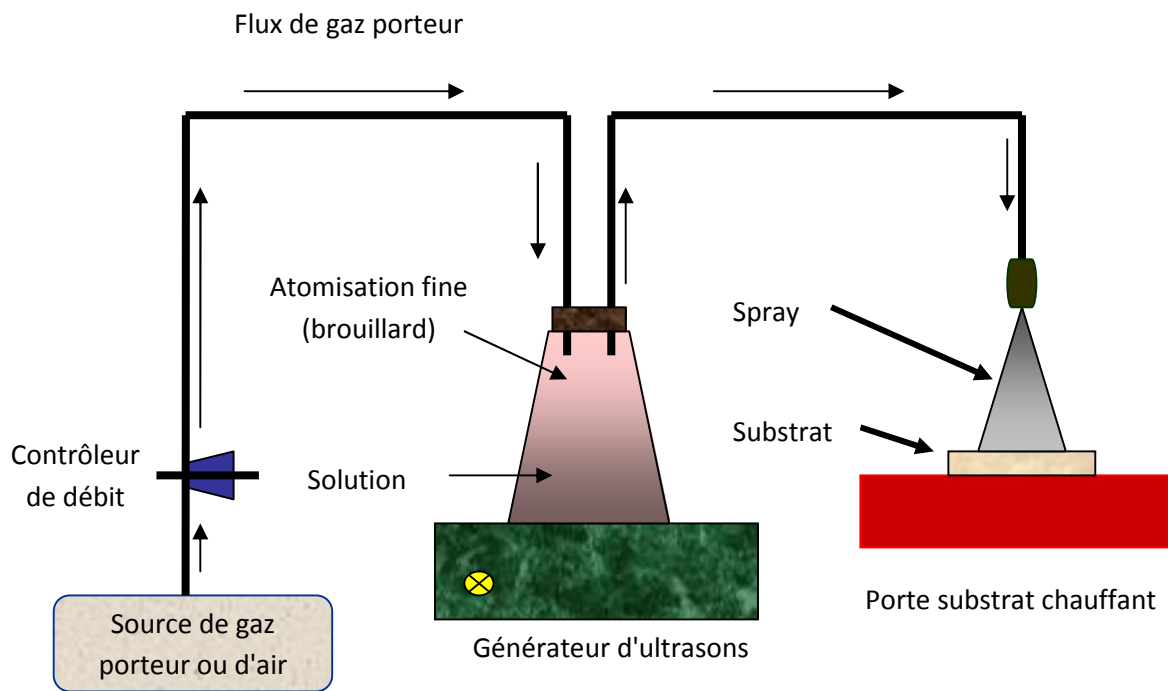


Figure II-8: Schéma simplifié du banc de dépôt de couches minces par la technique de Spray Ultrasonique.

1-Les principaux éléments du montage sont:

- ***Un porte substrat*** : C'est un plateau en acier de diamètre 15.5 cm, chauffé par effet joule, dont la température peut être réglée à l'aide d'un régulateur de température numérique qui est relié à un thermocouple de surface. La température consigne peut être fixée à une valeur de la température ambiante jusqu'à 350°C.

- ***Un flacon porte solution*** : c'est un petit réservoir de la solution source qui alimente, par gravité, un atomiseur ultrasonique avec un faible débit qui peut être contrôlé.

- ***Un générateur à ultrason d'une fréquence de 2 MHZ***: Il permet de transformer la solution niveau de l'atomiseur en un jet de gouttelettes très fines de 40 nm de diamètre moyen, placé sur un support à hauteur réglable afin de contrôler la distance bec-substrat.

2-Modèles de dépôt par spray pyrolyse:

Seulement des modèles très simples du mécanisme de dépôt par spray ont été développés jusqu'à maintenant. Il y a trop de processus qui se produisent séquentiellement ou simultanément pendant la formation de films par spray pyrolyse. Ceux-ci incluent l'atomisation de la solution du précurseur, de transport et l'évaporation de gouttelettes, la diffusion sur le substrat, le séchage et la décomposition du sel de ce précurseur. La bonne compréhension de ces processus aidera à améliorer la qualité des films.

Le dépôt de couches minces par spray pyrolyse peut être divisé en trois étapes principales: atomisation de la solution du précurseur, transport de l'aérosol résultant, et la décomposition du précurseur sur le substrat.

- atomisation de la solution du précurseur:

L'atomisation des liquides a été étudiée pour plusieurs années. La clé est de comprendre la base du processus d'atomisation de l'atomiseur utilisé. En particulier, il est important de connaître quel type d'atomiseur est le plus adapté pour telle application et de quelle façon la performance de l'atomiseur est affecté par les variations des propriétés du liquide et les conditions opératoires. Les atomiseurs à jet d'air, ultrasonique et électrostatique sont normalement utilisés dans le dépôt de couches minces par la technique de spray pyrolyse.

Nombreuses études ont été menées sur le mécanisme de l'atomisation des liquides. Rizkalla et Lefebvre ont examiné l'influence des propriétés des liquides sur les caractéristiques du spray utilisant un atomiseur à jet d'air [21]. Lampkin a présenté des résultats concernant l'utilisation de l'atomiseur à jet d'air dans une installation de spray pyrolyse [22]. Une théorie de l'atomisation ultrasonique a été publiée [23]. Ganán-Calvo et al ont étudié l'atomisation électrostatique des

liquides et ils ont déduits des lois pour la taille de gouttelettes à partir d'un modèle théorique du transport de charge [24,25].

Comparée à d'autres techniques, la technique de spray électrostatique a été employée récemment pour le dépôt de couches minces, tandis que l'atomisation d'un liquide au moyen d'un champ électrique a été étudiée depuis plusieurs années. La recherche sur le dépôt par spray électrostatique a commencé par l'étude de Rayleigh sur la stabilité d'une gouttelette chargée isolée [26]. L'atomisation électrostatique du liquide a été rapportée pour la première fois par Zeleny [27]. Grace et Marijnissen ont publié une revue sur ce type d'atomisation [28]. Selon les paramètres du spray, des divers modes de pulvérisation sont obtenus, conduisant ainsi à de différentes distributions de taille des gouttelettes. Cloope et al, ont proposé une classification de ces modes [29]. Le jet conique et multi-jet sont les modes les plus importants pour le dépôt par spray. En mode de jet conique, le liquide est tordu au bout du bec de tube sous une forme conique (cône de Taylor). Ce cône est prolongé à son apex par un jet permanent de très faible diamètre. Le jet émet habituellement des gouttelettes chargées et mono dispersées. L'augmentation du champ électrique, provoque une division du jet formant ainsi un mode multi-jets où le nombre de jets augmente avec la tension appliquée (voir la figure II-9).

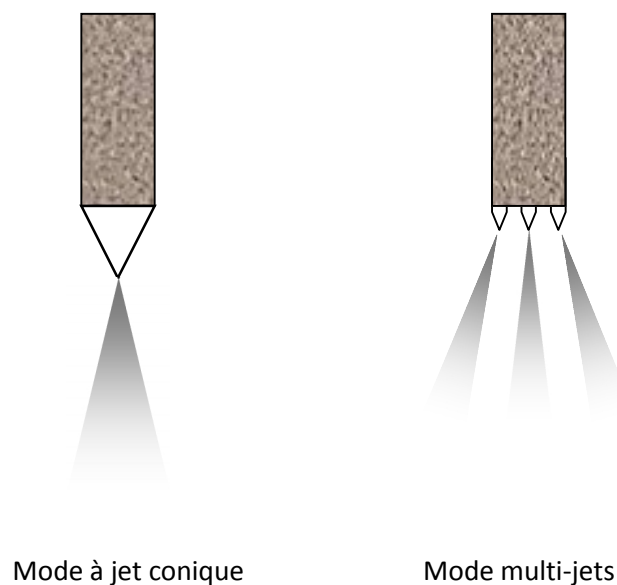


Figure II-9: Schéma du mode de jet conique et de multi-jets

- Décomposition du précurseur::

Plusieurs processus se produisent simultanément quand une gouttelette frappe la surface du substrat: évaporation du solvant résiduel, diffusion de la gouttelette, et décomposition du sel. Beaucoup de modèles existent pour expliquer la décomposition d'un précurseur. La plupart des auteurs proposent que seulement un procédé du genre CVD donne des films de qualité par spray pyrolyse.

Viguie et Spitz ont proposé les processus suivants qui se produisent avec l'augmentation de la température du substrat [30]. Dans le régime de la plus basse température (processus A) la gouttelette éclabousse sur le substrat et se décompose (figure II-10). A température élevée (processus B) le solvant s'évapore complètement pendant le vol de la gouttelette et les précipités secs arrivent sur le substrat, où la décomposition se produit. Encore à températures élevées (processus C) le solvant s'évapore également avant d'atteindre les substrats. Alors les précipités fondent et se vaporisent sans décomposition et la vapeur atteint le substrat pour subir un procédé CVD. A température plus élevée (processus D), le précurseur se vaporise avant qu'il atteigne le substrat, et par conséquent les particules solides pleines sont formées après la réaction chimique dans la phase vapeur.

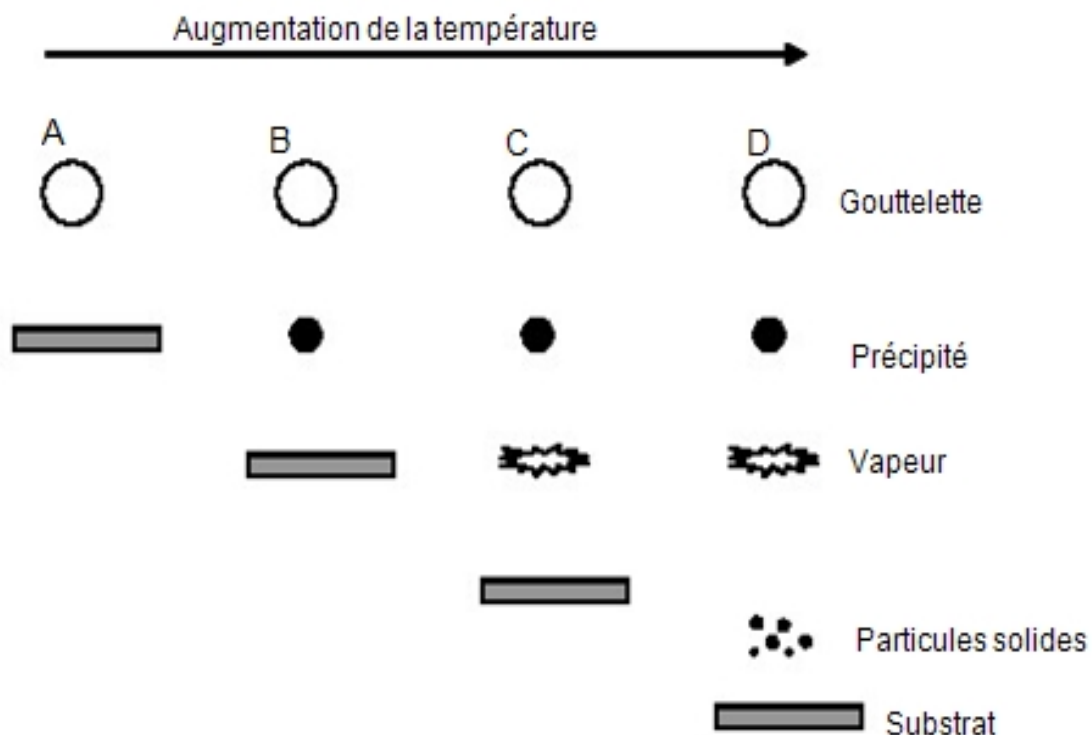


Figure II-10 : Schéma des différents processus de décomposition du précurseur.

Les auteurs proposent que les processus A et D mènent aux films rugueux et non adhérents. Des films adhérents ont été obtenus par CVD à de basses températures (processus C). Cependant, les processus A ou B permettent la formation de films adhérents de haute qualité aussi. D'ailleurs, le processus C peut rarement se produire dans la plupart des dépôts par spray pyrolyse, parce que soit que la température de dépôt est si basse pour la vaporisation d'un précurseur soit que le sel du précurseur se décompose sans fusion ni vaporisation.

Chen et al, ont étudié les corrélations entre la morphologie des films et les paramètres de dépôt. Les films ont été déposés en utilisant le procédé spray à jet conique. Il a été conclu que la morphologie du film déposé par ESD est déterminé par la taille de gouttelettes., la température du dépôt, le taux de gouttelettes, qui s'étale sur le substrat et la chimie de la solution. La température de substrat a été indiquée comme le paramètre le plus important. La concentration de la solution a une faible influence sur la morphologie du film.

Souvent le mécanisme de CVD est assumé pour la formation de films denses. Cependant, la formation des films à partir des nitrates non-volatiles, les basses températures de dépôt et les taches sur la surface des films conduisent à un procédé CVD. Matzusaki et al, ont préparé des films de YSZ (yttria-stabilised zirconia oxide) en utilisant de l'octylates de zirconium et l'octylates de l'yttrium volatiles comme précurseur à des températures de substrat exceptionnellement élevées de 600 à 750°C [31]. Deux réactions possibles pour la croissance de films ont été considérées, à savoir l'arrivée des précurseurs à la surface du substrat dans un état liquide ensuite ils se pyrolysent, ou les gouttelettes se transforment en vapeurs et forment le film par procédé CVD. Afin de choisir le mécanisme de croissance, le taux d'yttrium dans le film a été mesuré par la fluorescence X. Le même taux d'yttrium dans la solution de précurseur et dans le film déposé a été mesuré. En outre aucune dépendance de la température du taux d'yttrium dans le film n'a été observée. Ces deux faits sont en contradiction avec un mécanisme CVD. Les pressions de vapeur des octylates d'yttrium et de zirconium sont différentes, et donc des taux différents d'yttrium sont prévus dans le film et dans la solution. Puisque la pression de vapeur change avec la température, également une dépendance de la température du taux d'yttrium dans le film est prévue. Comme ce n'était pas le cas, ils ont proposé un mécanisme de dépôt sans caractère CVD.

3- Influence des paramètres de dépôt par spray sur les propriétés des couches minces:

Le dépôt des couches minces par la technique spray pyrolyse se traduit par la pulvérisation d'une solution d'un sel de métal sur un substrat chauffé. L'impact des gouttelettes sur le substrat conduit à la formation de structure sous forme de disque qui subit une décomposition thermique. La forme et la taille du disque dépendent du volume de la gouttelette, la température du substrat...etc. En conséquence, le film se compose habituellement de recouvrement de disques du sel de métal étant convertis en oxydes sur le substrat chauffé.

Cette section présente l'influence des principaux paramètres du spray pyrolyse sur les propriétés des couches déposées.

Préparation de nos échantillons

Dans ce travail, nous avons préparé des couches mince a base d'oxyde de zinc dopé N par la méthode spray pyrolyse ultrasonique .

Substrats utilisés:

Nos échantillons ont été déposés sur deux genres de substrats différents, le verre et le silicium polis 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 spectroscopie Raman et la microscopie.

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 et rinçage à l'eau distillée dans un bain ultrason pendant 15 min,
- Nettoyage pendant 15 minutes dans un bain de trichloréthylène
- Nettoyage pendant 15 minutes dans un bain d'acétone
- Nettoyage pendant 15 minutes dans un bain d'éthanol
- Séchage à l'aide d'un séchoir.

-Préparation de la solution:

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

Dans ce travail, nous avons utilisé l'acétate de zinc ($C_4H_6O_4Zn.2H_2O$), comme matériau source que nous avons dissous dans du méthanol avec une concentration de (0.3M). En plus de la couche mince ZnO non dopée, nous avons préparé une série de couches minces dopées en azote . Les conditions de préparations des couches sont présentées dans les tableaux II.1. L'objectif de ce travail est l'optimisation des conditions de dépôt par spray pyrolyse ultrasonique élaborée au laboratoire de Génie Physique. Pour plus de détail, nous présentons, ci-après, les différentes propriétés physico-chimiques des éléments utilisés dans la préparation de nos échantillons.

Acétate de zinc**Propriétés physiques :**

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

La formule moléculaire : $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Degré de pureté : 99,00%

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

-Les dopants: nous avons utilisé acetate d'Ammonium pour les couches dopées.

Echantillons (ZnO :N) $C_N(\text{at.}\%)$	T°dépôt (°C)	Concentration de ZnO (M/L)	Temps de dépôt (minutes)
0	350	0,3	06
1			
3			
5			
7			
9			
11			

Tableau II.1 : Echantillons de ZnO dopés N.

Références:

- [1] Ph. Lami et Y. Pauleau, J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology 135 (1988) 980.
- [2] B. Grolleau, Le vide, les couches minces 204 (1980).
- [3] T. Matsushima, thèse (Univ. d'Osaka, Japon, 1991) p. 49.
- [4] A.R. Hutson, Phys. Rev. Lett. **4**, 505 (1960).
- [5] F.S. Hickernell, Proc. IEEE **64**, 631 (1976).
- [6] K. Nomura, H. Ohta, K. Ueda, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, Science **300**, (2003), 1269 .
- [7] B. Clafin, D.C. Look , J. Cryst. Growth **287**, 16 (2006).
- [8] Handbook of Chemistry and Physics, 56th Edition , 1975, Ed. R.C. Weast, CRS Press.
- [9] Zhang, Y., B. Lin, X. Sun, and Z. Fu, Applied Physics Letters, 86(13) (2005)1-3.
- [10] Hong, C.-S., H.-H. Park, J. Moon, and H.-H. Park, Thin Solid Films, 515(3) (2006) 957-960.
- [11] Zhang, Y., Z. Zhang, B. Lin, Z. Fu, et al., Journal of Physical Chemistry B, 109(41) (2005) 19200-19203.
- [12] Shaoqiang, C., Z. Jian, F. Xiao, W. Xiaohua, et al., Applied Surface Science, 241(3-4) (2005) 384-391.
- [13] Paul, G.K. and S.K. Sen, Materials Letters, 57(3) (2002) 742-746.
- [14] Jáuregui-Rosas, S., O. Perales Pérez, W. Jia, O. Vásquez, et al. Research Society Symposium Proceedings. 2009.
- [15] Ahn, S.E., J.L. Soo, H. Kim, S. Kim, et al., Applied Physics Letters, 84(24) (2004) 5022-5024.
- [16] J.M. Mochel , US Patent 2, 564 (1951) 707.
- [17] J.E. Hill and R.R. Chamberlin, US Patent 3, 143 (1964) 84.
- [18] A.R. Belkenende, A. Bogaerts, J.J. Scholtz, et al, Philips Journal of Research, 50 (3-4) (1996) 365.
- [19] S.P.S. Arya and H.E. Hitermman, Thin solid film 193(1-2) (1990) 841.

- [20] C.H. Chen, E.M. Kleder et al, *J. Mater. Chem*, 6(5) (1996) 765.
- [21] A.A.Rizkalla and A.H. Lefebvre, *J.Eng.Power*, 97(2) (1975) 173.
- [22] C.M. Lampkin, *Prog. Cryst. Growth. Charct. Mater*, 1(4) (1979) 405.
- [23] R. Rajan and A.B. Pandit, *Ultrasonics*, 39(4) (2001) 235.
- [24] A.M.Ganan-Calvo, J.Davila and A. Barrero *J. Aerosol Sci* , 28(2) (1997) 249.
- [25] C. Pantano, A.M.Ganan-Calvo and A. Barrero *J. Aerosol Sci* , 25(6) (1994) 1065.
- [26] F.R.S Rayleigh, *Phil. Mag*, 3(2) (1882) 184.
- [27] J. Zeleny, *Phys. Rev*, 3(2) (1914) 69.
- [28] J.M. Grace and J.C.M. Marijnissen, *J. Aerosol Sci* , 25(6) (1994) 1005.
- [29] M. Cloupeau and B. Prunet-Foch, *J. Electrostatics*, 25(2) (1990) 165.
- [30] J.C. Viguie and J. Spitz, *J. Electrochem.Soc*, 122(4) (1975) 585.
- [31] Y. Matsuzaki, M. Hishinuma and I. Yasuda, *Thin Solid Films*, 340(1-2) (1999) 72.

CHAPITRE III

TECHNIQUES DE CARACTERISATION

« "Savoir que l'on sait ce que l'on sait, et savoir que l'on ne sait pas ce que l'on ne sait pas : voilà la véritable intelligence." »

Confucius

Nous présentons dans ce chapitre les différentes techniques expérimentales utilisées pour les différentes caractérisations des couches élaborées.

I- PROFILOMETRIE :

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.

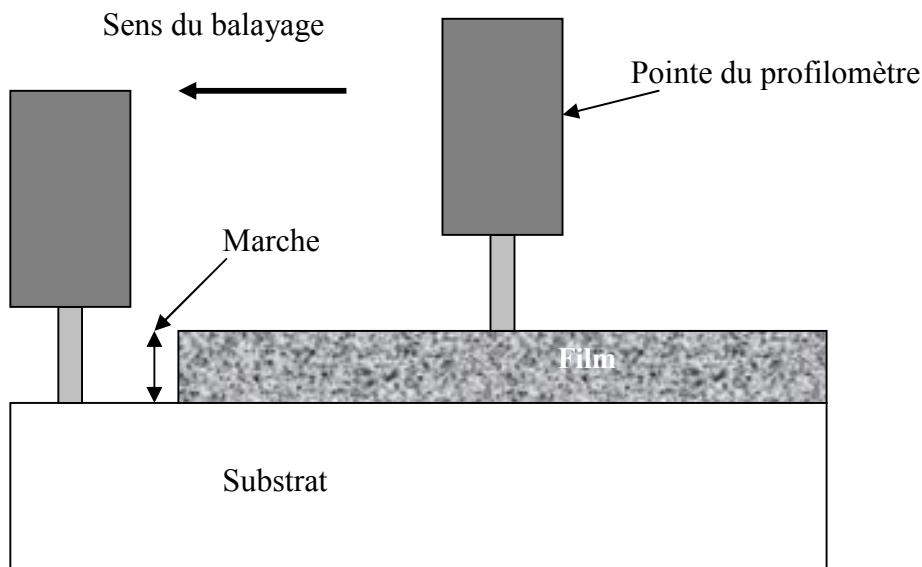


Figure III-1 : Schéma d'une mesure d'épaisseur.

II- MESURES DE DIFFRACTION DES RAYONS X :

La diffraction des rayons X (DRX) permet, elle, de connaître l'organisation de la matière. Cependant cette technique ne peut s'utiliser que sur la matière cristalline. Par ailleurs, la diffraction des rayons X sur la matière cristalline permet d'avoir accès à des informations physiques sur les cristaux, notamment leur taille et leur orientation.

La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à regarder l'intensité des rayons X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. La figure III-2, représente le schéma de principe du dispositif expérimental que nous avons utilisé en mode Θ - 2Θ . Dans cette géométrie de balayage symétrique, les rotations de l'échantillon et du détecteur sont

couplées : l'angle d'incidence Θ (entre le rayonnement et la surface de l'échantillon) est égal à l'angle d'émergence (entre la surface de l'échantillon et le détecteur).

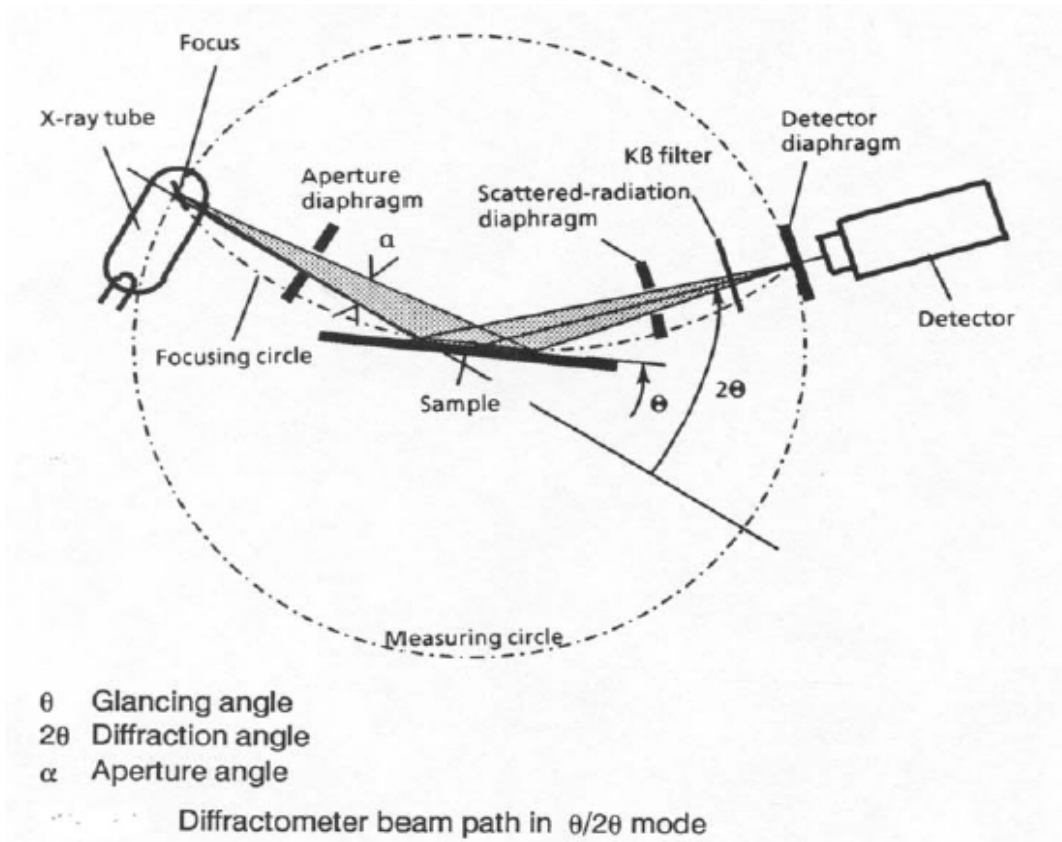


Figure III-2: schéma de principe du dispositif expérimental.

Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des maxima dans certaines directions ; on parle de phénomène de **diffraction**. On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau, la courbe obtenue s'appelle le « diffractogramme » ou spectre de diffraction. Nous présentons sur la figure III-3 un spectre typique de DRX obtenu pour un solide cristallin.

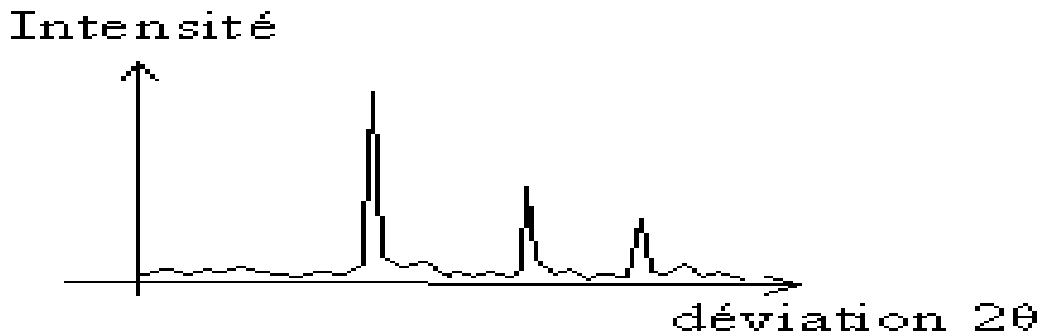


Figure III-3: Spectre typique de DRX obtenu pour un solide cristallin.

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques. Ils interagissent avec le nuage électronique des atomes. Parmi les interactions possibles, il y a la 'diffusion élastique', ou 'diffusion Reyleigh'.

Dans le diffusion élastique, les rayons X rebondissent simplement sur le nuage électronique, ils sont diffusés dans toutes les directions de l'espace, en gardant le même énergie et la même longueur d'onde (figure III-4).

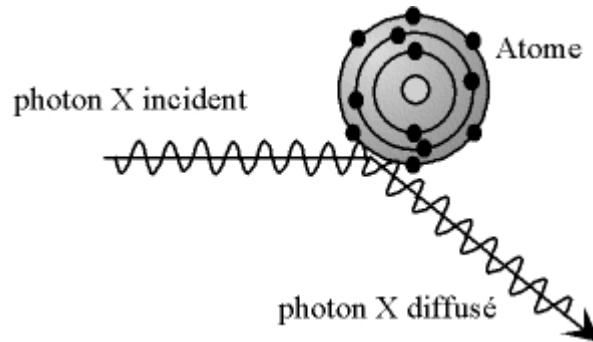


Figure III-4: Diffusion élastique

Lorsque les rayons X interagissent avec la matière, ils sont donc diffusés par chacun des atomes de la cible. Ces rayons diffusés interfèrent entre eux. Si les atomes sont ordonnés, i.e. placés à des intervalles réguliers (ce qui caractérise les cristaux), alors ces interférences vont être constructives dans certaines directions (les ondes s'additionnent), destructives dans d'autres (les ondes s'annulent). Ces interférences forment le phénomène de diffraction (figure III-5) :

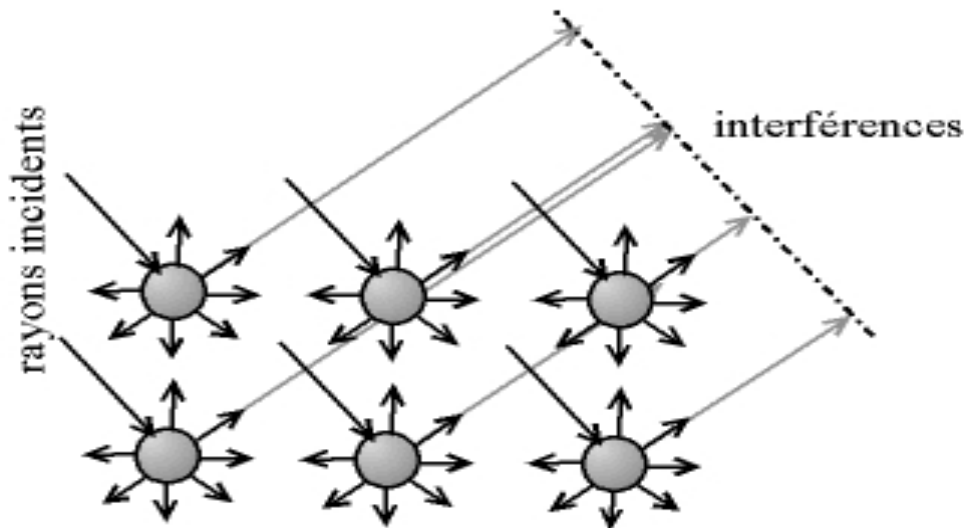


Figure III-5 : Interférence des ondes diffusées- phénomène de diffraction.

Donc, pour certains angles de déviation 2θ du faisceau, on détecte des rayons X (interférences constructives), ce sont les pics du diffratogramme ; ces angles de déviation sont caractéristiques de l'organisation des atomes dans la maille cristalline. Dans les autres directions, on ne détecte pas de rayons X, c'est la ligne de fond du signal (figure III-6).

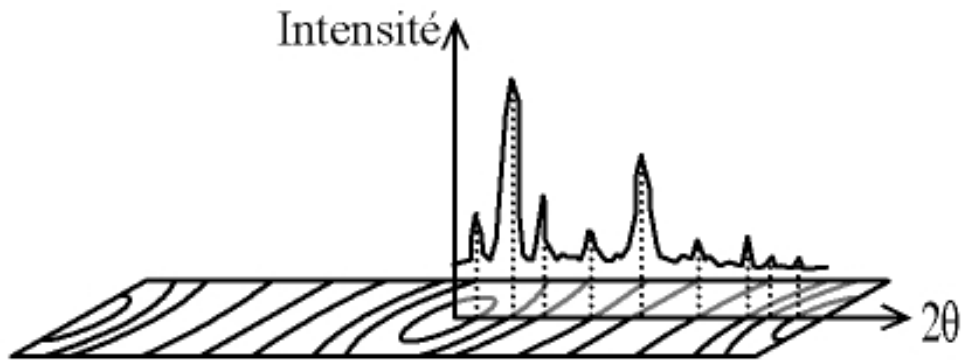
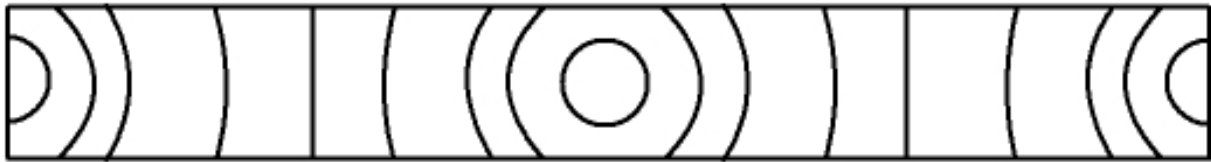


Figure III-6: Cliché de Debye-Sherrer – rapport avec une courbe $I = f(2\theta)$.

Loi de Bragg :

Si on calcule les directions dans lesquelles on a du signal, on s’aperçoit que l’on obtient une loi très simple :

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

Où θ est la moitié de la déviation, n est un nombre entier appelé « ordre de diffraction », λ est longueur d’onde des rayons X et d est la distance inter-réticulaire (figure III-7).

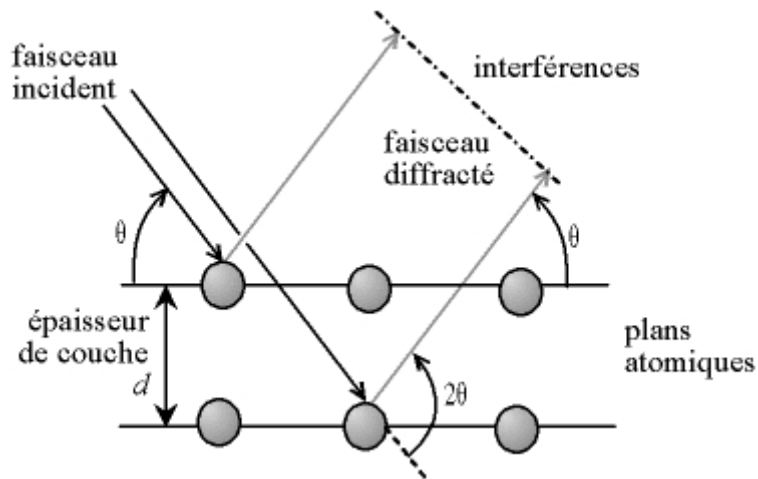


Figure III-7: Loi de Bragg.

Par la loi de Bragg, on peut associer chaque pic à un plan atomique imaginaire. On sait que ces plans peuvent être désignés par des indices de Miller (hkl). On peut donc de même associer ces indices (hkl) aux pics de diffraction. On parle d’indexation des pics (figure III-8).

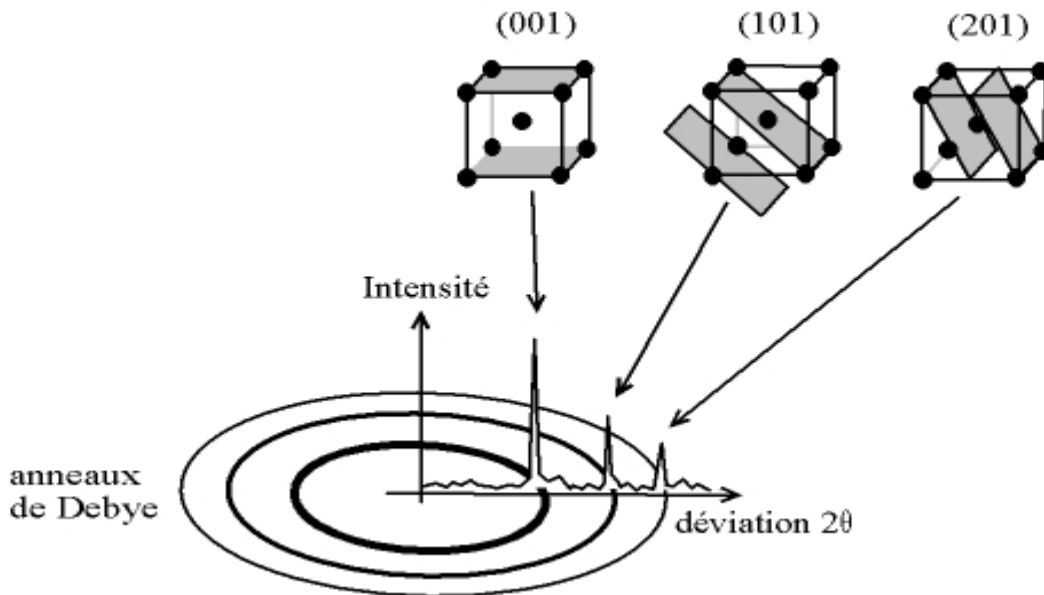


Figure III-8 : Exemple d'indexation des pics : association d'un pic de diffraction et d'un plan (hkl).

L'orientation préférentielle de l'échantillon est estimée en comparant les intensités diffractées de chaque pic avec celle de l'échantillon de référence en poudre.

Les diagrammes de l'intensité diffractée en fonction de l'angle Θ donnent aussi des informations sur la taille moyenne des cristallites en utilisant le formalisme de Scherrer. Pour cela, on mesure la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (*full width at half maximum FWHM*) B. La valeur de B permet de calculer la taille moyenne L des cristallites en utilisant le formalisme de Scherrer :

$$L = \frac{k\lambda}{B \cos \theta}$$

Avec L (en Å) et λ la longueur d'onde des rayons X de la raie $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), k est un facteur de forme qui vaut : 1 si l'on utilise la largeur intégrale ; Scherrer a en effet utilisé la largeur intégrale pour établir sa formule : 0.89 si l'on utilise la largeur à mi-hauteur ; c'est le rapport entre la largeur à mi-hauteur et la largeur intégrale pour un profil de pic « typique » ; on utilise la valeur arrondie 0.9.

La méthode d'analyse classique par les rayons X fait intervenir une profondeur de pénétration des rayons X comprise entre le micromètre et le millimètre. Il est donc préférable pour les échantillons en couches minces, d'utiliser une configuration de diffraction aux petits angles, c'est-à-dire sous incidence rasante. En effet, contrairement au montage classique, l'angle d'incidence entre le rayonnement X et le plan de l'échantillon est constant et faible (0.1 à 3°) ce qui permet de limiter la pénétration des rayons X. Dans cette configuration, seul le détecteur se déplace.

Pour les mesures sur nos échantillons, nous avons utilisé le dispositif expérimental Philips X-Pert MRD avec la radiation $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda_{\text{Cu}} = 1.5418 \text{ \AA}$). Les films ont été mesurés par un pas de 0.02° avec la configuration 2Θ , variant de 20° à 80° .

III. Mesures optique :

Les méthodes optiques permettent de caractériser un grand nombre de paramètres. Elles présentent l'avantage sur les méthodes électriques, d'être non destructives et de ne pas exiger la réalisation, toujours délicate, de contacts ohmiques. Elles exigent seulement un substrat transparent dans la gamme de longueur d'onde à explorer. Les méthodes qui analysent les propriétés optiques du matériau telles que ; les mesures de transmittance et de réflectance, et les mesures profilométriques. Ces mesures spectroscopiques permettent déterminer l'épaisseur du matériau, le gap optique et l'indice de réfraction de la couche.

III.1- La spectroscopie UV-visible :

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont réalisées.

On peut distinguer les domaines suivants : Ultraviolet-Visible, infrarouge et micro-onde. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la **Figure.III.9** par lequel nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-visible et proche de l'infrarouge (200-800 nm).

En exploitant ces courbes, il est possible d'estimer l'épaisseur du film, et de déterminer ses caractéristiques optiques ; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de bande de valence et l'indice de réfraction.

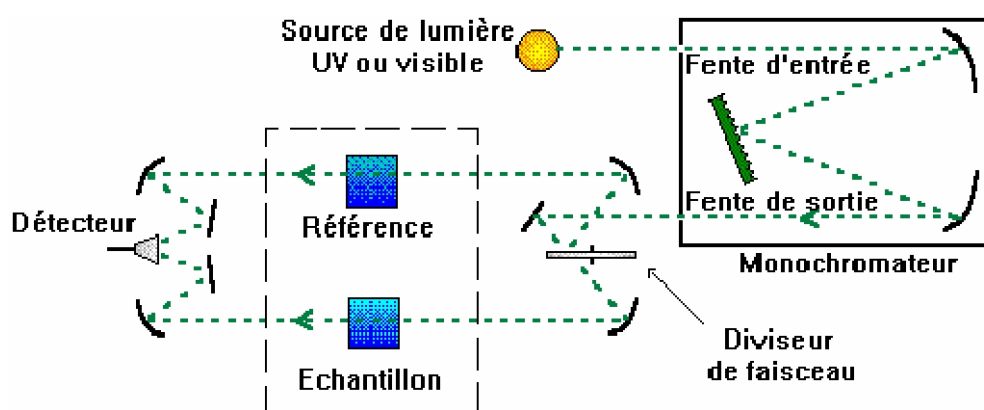


Figure III.9. Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible-NIR

III.2. Mesures des propriétés optiques

L'aspect le plus important d'une caractérisation de couche mince semi conductrice est l'étude de ses propriétés optiques (la transmittance, le gap optique, l'énergie d'activation,...)

III.2.1- Spectre de transmission

Pour déterminer la transmittance des couches minces de ZnO, nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-Vis-NIR de type à double faisceau. Les spectres de transmission sont enregistrés avec un spectrophotomètre 5E Varian à double faisceau permettant de parcourir une gamme spectrale allant de 180 nm à 3300 nm. l'un pour la référence, l'autre pour l'échantillon ; Nous avons enregistré des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-visible. L'exploitation de ces courbes nous permet de déterminer l'épaisseur du film, ainsi que ses caractéristiques optiques; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la queue de bande de valence et l'indice de réfraction [1].

Sur la **Figure III 10**, nous avons rapporté une allure typique des spectres obtenus dans l'un de nos films, ou nous distinguons deux domaines :

- Un domaine des grandes longueurs d'onde, où la transmittance présente une série de franges d'interférences dues aux réflexions multiples dans la couche. Ce domaine nous permettra de déterminer l'épaisseur de la couche et son indice de réfraction.
- Le second domaine, où la transmittance commence à décroître rapidement, nous servira pour la détermination du seuil d'absorption optique. Notons que pour les couches (ZnO) étudiées, ce domaine se situe dans la transition Visible-UV ($\approx 400\text{nm}$).

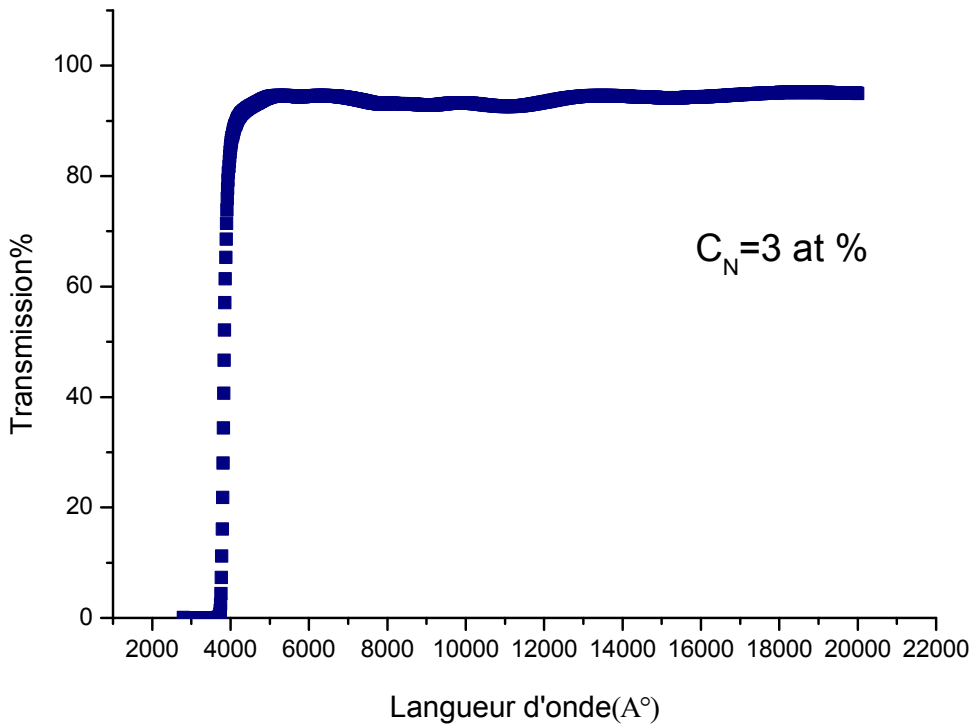


Figure III.10: Spectre de transmittance d'une couche mince de ZnO :N.

III.2.3-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 :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{K}{T_{film}} \right) \dots \dots \dots (III.1)$$

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

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

d : épaisseur de l'échantillon.

T : transmission mesurée.

α : le coefficient d'absorption de la couche .

III.2.4 -Détermination de la largeur de la bande interdite (le gap ou le seuil d'absorption optique)

Dans le domaine de forte absorption ($\alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$), la relation reliant le coefficient d'absorption α à l'énergie des photons est donnée par [2.3] :

$$(\alpha \text{ h}\nu)^2 = \beta \text{ h}\nu - E_g \dots\dots\dots (III.3)$$

Où :

β :est une constante

E_g : définit le seuil d'absorption optique

$\text{h}\nu$: L'énergie d'un photon

La représentation graphique de $(\alpha \text{ h}\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon $E = \text{h}\nu$ (sachant que $\text{h}\nu \text{ (ev)} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda}$) et que l'on prolonge la partie linéaire de α^2 jusqu'à l'intersection avec l'axe des abscisses, c'est -à-dire :

Pour $\alpha = 0$, on obtient la valeur de $E = \text{h}\nu$. **Figure. 11.**

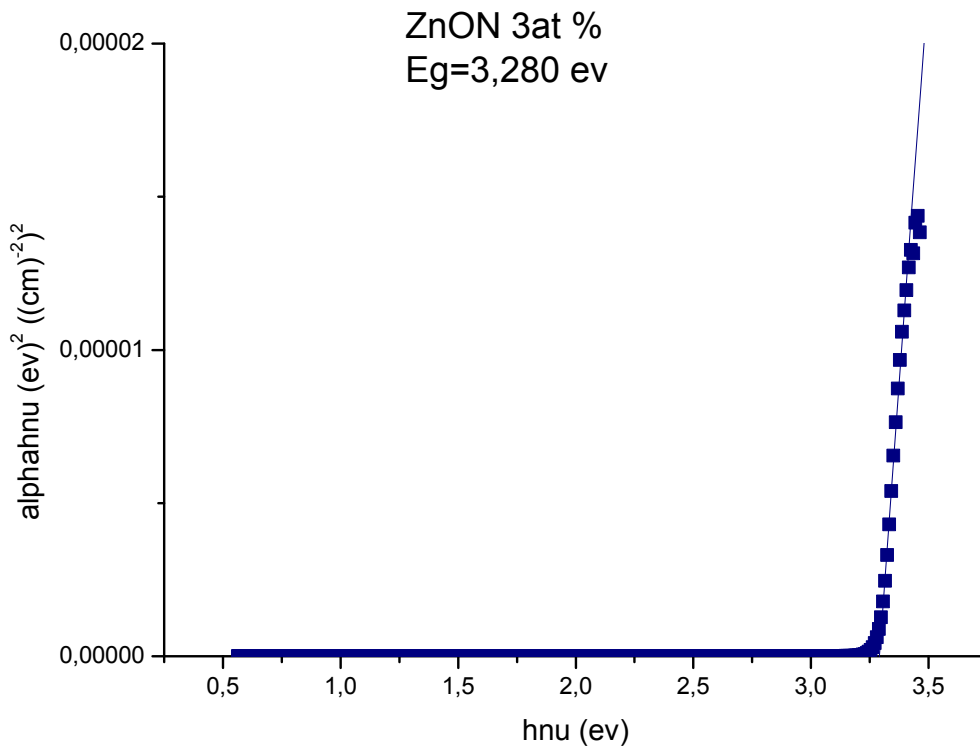


Figure.11: Détermination du gap optique.

Les mesures de réflexion se sont fait sous incidence quasi-normale (angle de 8°) à l'aide d'une configuration géométrique **V-W** dans le compartiment de mesure du spectrophotomètre. Afin de s'affranchir des propriétés spectrales des miroirs utilisés pour les mesures de réflexion, une ligne de base est établie en configuration **V**. La mesure se fait ensuite en configuration **W**, le trajet optique restant égal. Le faisceau est réfléchi deux fois (les pointes de base du **W**) : d'abord sur un miroir calibré et ensuite sur l'échantillon. La mesure donne donc $R_{\text{miroir}} \cdot R_{\text{éch}}$. Un dispositif identique en configuration incidente lors de la réflexion sur les miroirs à toute longueur d'onde du spectre (figure III-12).

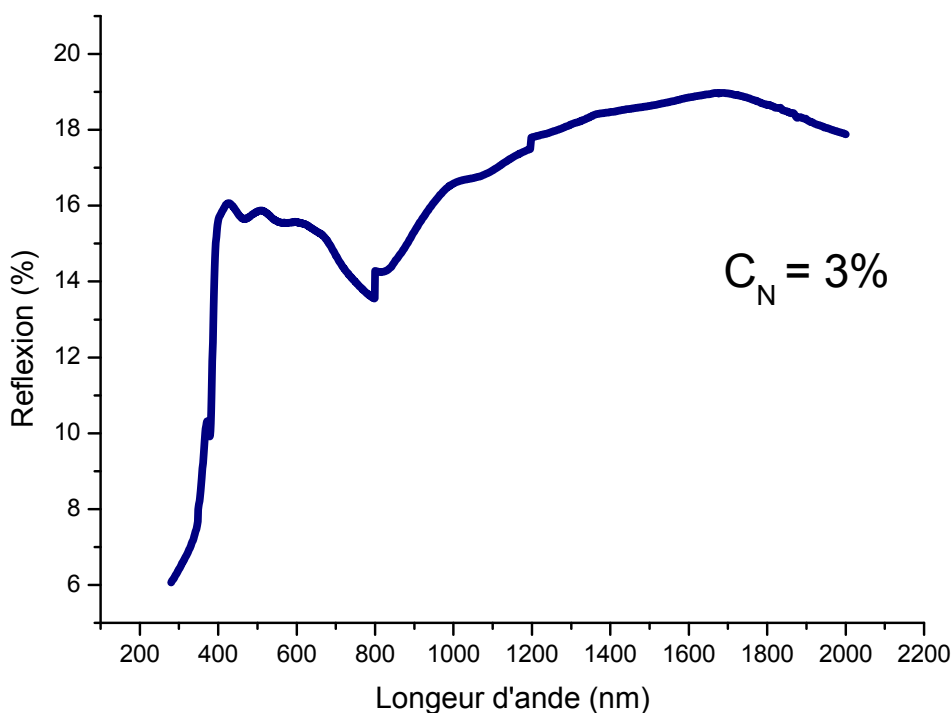


Figure III-12: Spectre typique de réflexion.

III.3.5 -Détermination de l'indice de réfraction et de l'épaisseur :

Les figures d'interférence qui apparaissent sur la courbe de transmission optique **T** permette de mesurer les épaisseurs des films (figures III.13). **T** est le coefficient de transmission, α est le coefficient d'absorption du film, λ est la longueur de la lumière incidente, n et s sont les indices de réfraction du film et du substrat respectivement. d représente l'épaisseur du film.

Dans le cas d'une couche épaisse et lisse, des réflexions multiples de la lumière ont lieu entre la surface inférieure en contact avec le substrat et la surface libre de la couche. Il en résulte dans le spectre de transmission des franges d'interférences avec des minima et des maxima en fonction de la longueur d'onde. Soient λ_1 et λ_2 les longueurs d'ondes de deux maxima consécutifs, T_{M1} et T_{M2} les

transmissions respectives, T_m la transmission du minima qui se trouve entre les deux maxima (figure III.13). L'épaisseur de la couche est déterminée à partir de la relation suivante [4,5] :

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \dots \dots \dots (III.4)$$

Les indices de réfraction n_1 et n_2 de la couche pour les longueurs d'onde λ_1 et λ_2 sont tirés de la relation :

$$n_{1,2} = (N + (N^2 - S^2)^{1/2})^{1/2} \dots \dots \dots (III.5)$$

S : indice de réfraction du substrat et $N_{1,2}$ peut être calculé à l'aide de la relation :

$$N_{1,2} = 2S \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{S^2 + 1}{2} \dots \dots \dots (III.6)$$

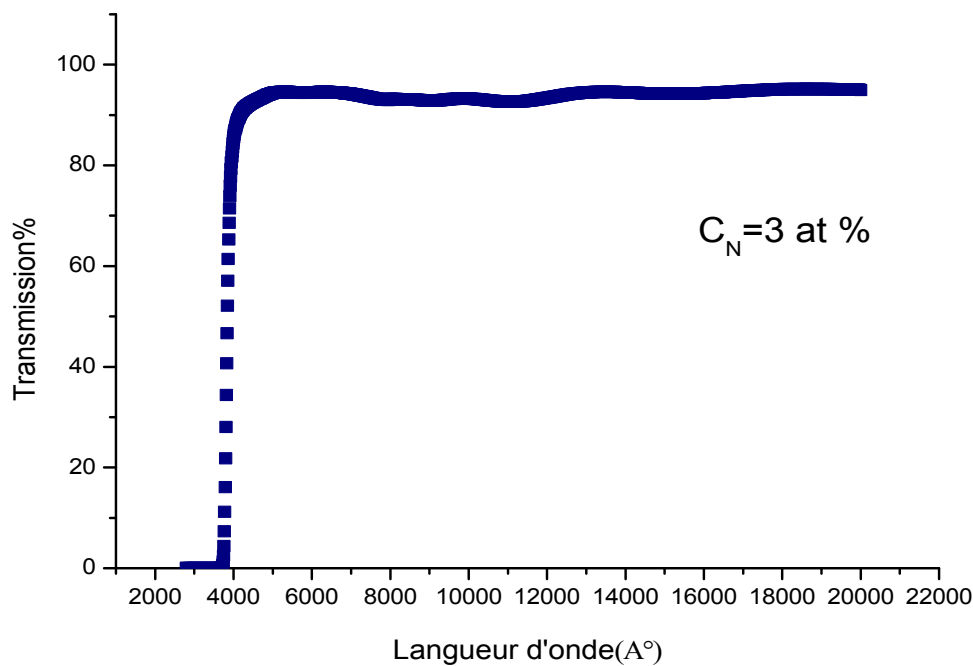


Figure III.13. Spectre de transmission d'un de nos films de ZnO :N.

L'indice de réfraction des différents échantillons a été déterminé tout d'abord à partir de la valeur du gap optique. Afin de s'assurer des valeurs de l'indice de réfraction des films, on a utilisé la relation suivante [6] :

$$n^2 = \frac{3}{E_g} - 2 \dots \dots \dots (III. 7)$$

n est indice de réfraction de la couche à analyser et E_g son gap optique.

E_g : gap optique ;

IV- LA 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.

IV.1. Traitement des spectres infrarouge :

Les mesures d'absorption infrarouge ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier : Brucker 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-14).

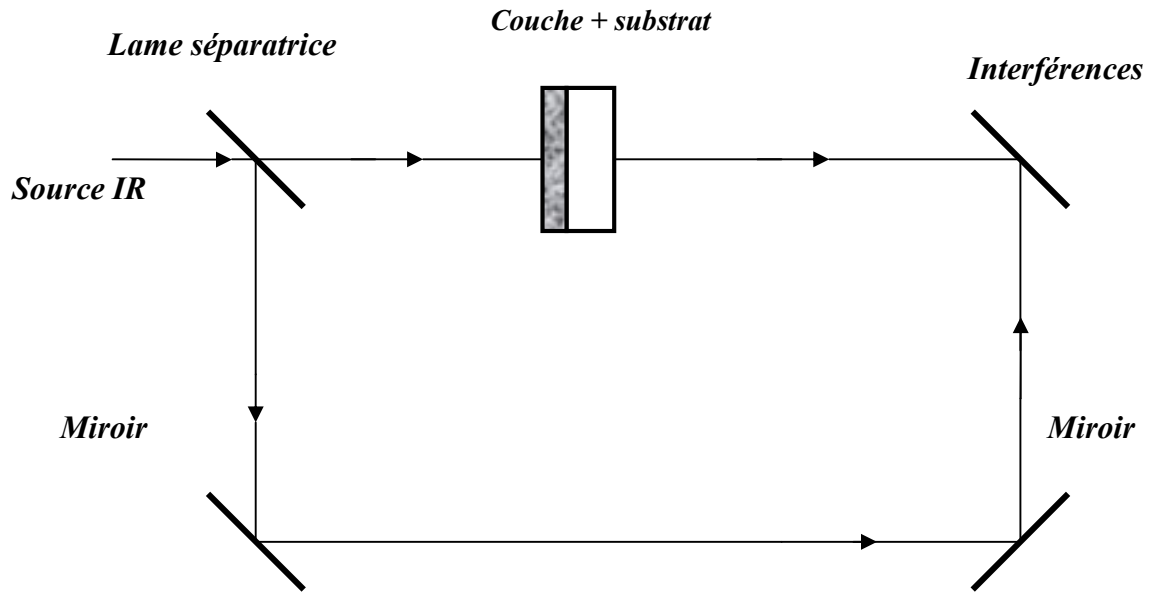


Figure III-14 : Schéma de principe du dispositif expérimental de la spectroscopie infrarouge.

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-16), on peut donc extraire le coefficient d'absorption α :

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

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 [7]. 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.

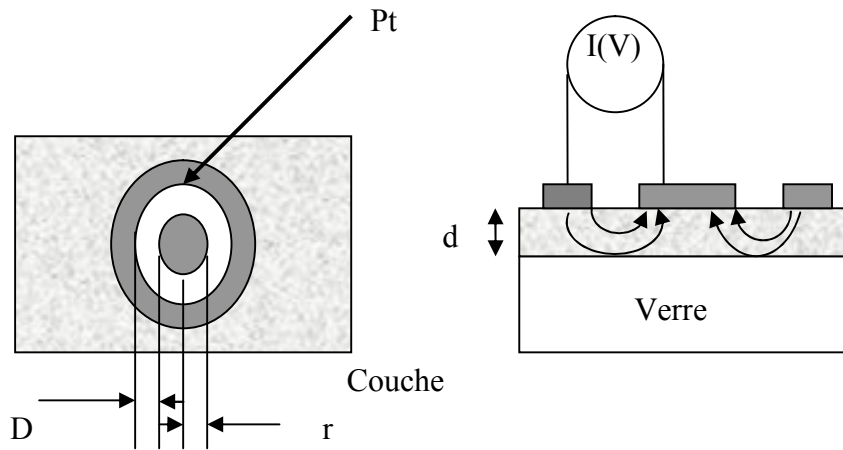
V- MESURES ELECTRIQUES :

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.



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

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

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

Avec $r = 1.53 \text{ mm}$ et $D = 1.7 \text{ mm}$

Références :

- [1.] -M.H. Brodsky, M. Cardona et J.J. Cuomo, Phys. Rev **B 16**, 3556 (1977).
- [2] A. A. Demidenko, A. A. Dunaev, S. N. Kolesnikova and I. A. Mironov : Vysokochist. Veshchestva 1, 103-109 (1991).
- [3] X. Ke, F. Shan, Y. Shin Park, Y. Wang, Wenzhe, T. Won Kang and D. Fu, Surface and coatings technology, Volume 201, Issue 15, 6797-6799 (2007).
- [4] B. J. Chen, X. W. Sun, C. X. Xu, B. K. Tay, Physica E 21, 103-107 (2004).
- [5] H.Lekiket, Thèse de Magister, Université Mantouri de Constantine (2007).
- [6]- N. Ekem, S. Korkmaz, S. Pat, M.Z. Balbag, E.N. Cetin, M. Ozmumca, International Journal of Hydrogen Energy, 34, 5218-5222 (2009).[1.] Z. Sofiani , Thèse de doctorat. Université d'Ibn Tofail de Maroc, (2007).
- [7] M.H. Brodsky, M. Cardona et J.J. Cuomo, Phys. Rev B 16 (1977) 3556.

CHAPITRE IV

RESULTATS ET DISCUSSION

«" C'est l'endroit où l'eau est profonde qu'elle est le plus calme. "».

William Shakespeare

Introduction:

Nous allons présenter et discuter, dans ce chapitre les résultats obtenus à partir de l'étude des propriétés microstructurales et optique des couches d'oxyde de zinc (ZnO) dopé azote (N). Pour l'étude structurale caractérisée par la spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR) et la diffraction des rayons X (DRX). Les propriétés optiques et électriques ont été obtenues par la transmission optique UV-Vis-NIR et les mesures courant-tension (I-V).

Nous avons résumé sur le tableau 1, les principaux paramètres de dépôt. La température des substrats a été fixée à 350 °C ; cette température a été choisie suite à une antérieure étude d'optimisation des conditions de dépôt de ZnO. En effet, cette étude nous a mené à conclure qu'à 350 °C, 5.5 cm de distance substrat- bec sprayeur et 1.68 litre/min comme débit du gaz porteur, la fréquence du transducteur est de 2 MHz; nous obtenons des couches minces de ZnO de très bonnes qualités (adhérence, stabilité chimique,...) [1-3].

Echantillons (ZnO : N)	T°dépôt (°C)	Concentration (M/L)	Dopage N (at%)	Temps de dépôt (minutes)
1	350	0.3	0	06
2			1	
3			3	
4			5	
5			7	
6			9	

P = Pression atmosphérique.

Tableau 1: résumé des conditions de dépôt de nos échantillons.

I. Résultats de profilométrie:

Le tableau 2, résume les résultats de mesures des épaisseurs de nos échantillons ZnO dopés nitrogène. Les épaisseurs varient entre 0.3 à 1.3 μm . Nous remarquons que les épaisseurs ne varient pas avec le contenu en azote du dépôt et cela est dû principalement à la distance du bec ramenant l'aéro-solution et le substrat, ainsi que le gradient de température normal à la surface du substrat.

N (at.%)	Substrat Verre (nm)	Substrat Si (nm)
0	1340	600
1	305	698
3	635	700
5	505	875
7	635	850
9	625	800

Tableau 2 : Epaisseurs de nos films déposés sur les substrats de verre et sur ceux du silicium.

II. Résultats de la spectroscopie d'absorption infrarouge FTIR:

La figure 1, représente les spectres d'absorption infrarouge (FTIR) de nos couches minces ZnO :N.

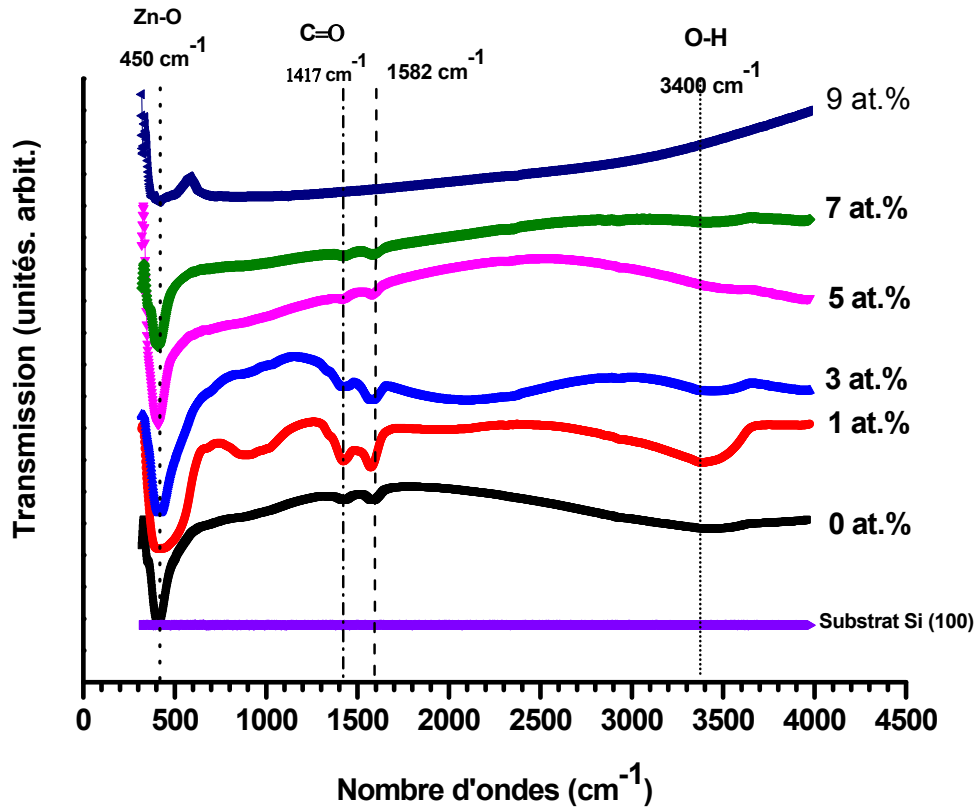


Figure 1: Spectres d'absorption infrarouge (FTIR) de nos films de ZnO :N.

Nous avons présentés sur les figures 1, les signatures apparentes sur tout nos couches minces de ZnO:N, en absorption infrarouge. Deux bandes principales sont observées entre 1400 et 1650 cm^{-1} , correspondant aux modes d'étirement (stretching) symétriques et asymétrique des groupes carboxyle (C=O); un schéma de principe est représenté sur la voir figure 2 (plus de détails exprimé sur la figure 3)..

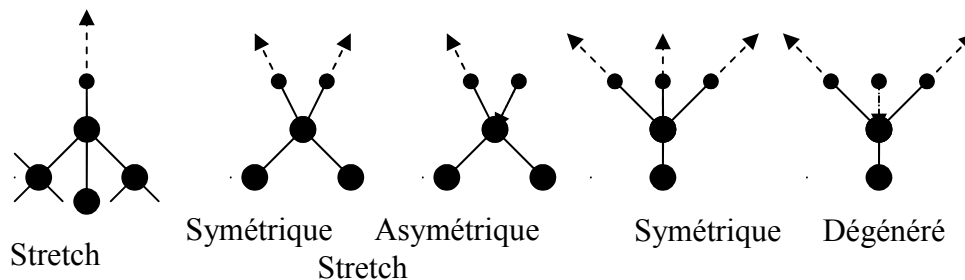


Figure 2: Schéma du mode d'étirement (stretching) le long de l'axe de la liaison entre deux atomes.

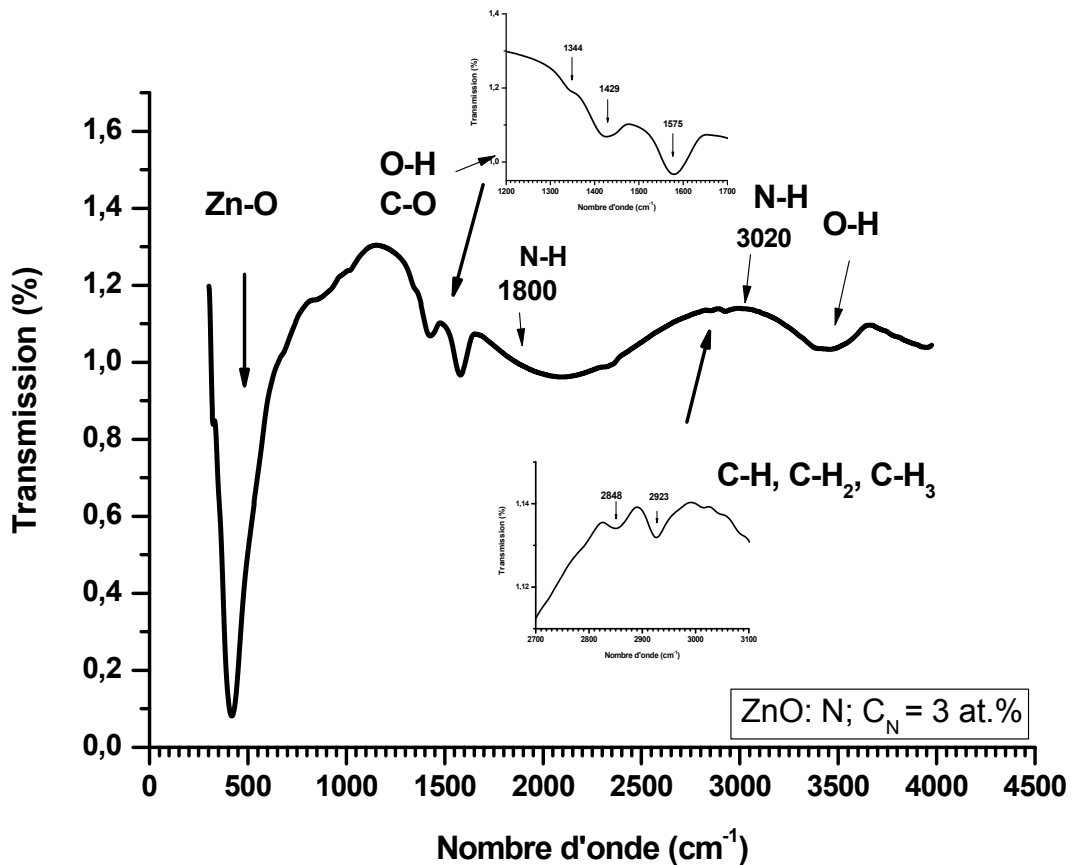


Figure 3: Détails sur les bandes d'absorptions liées aux modes de vibrations.

Les modes de vibrations anti-liants N-H apparaissent faiblement autour de 1800 et 3020 cm^{-1} [1]. La bande d'absorption autour de 3400 cm^{-1} est due au mode d'étirement (stretching) des liaisons O-H, nous remarquons 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 [2, 3]. Aussi la bande de déformation de la liaison C=O peut être observé autour de 1000 cm^{-1} . Sur tous nos spectres, la contribution des liaisons Zn-O et (Zn, N)-O apparaissent entre 450 et 500 cm^{-1} qui sont les modes optique des phonons actives en infrarouge [2, 4, 5].

Une fraction de l'azote incorporé favorise la formation des complexes NO et NNO réduisant ainsi l'efficacité de dopage dans la matrice hôte de ZnO [6].

III. Résultats de la diffraction des rayons X (DRX):

La figure 4, présente les spectres de diffractions des rayons X des poudres séchées à partir des solutions conçues pour les dépôts de nos échantillons.

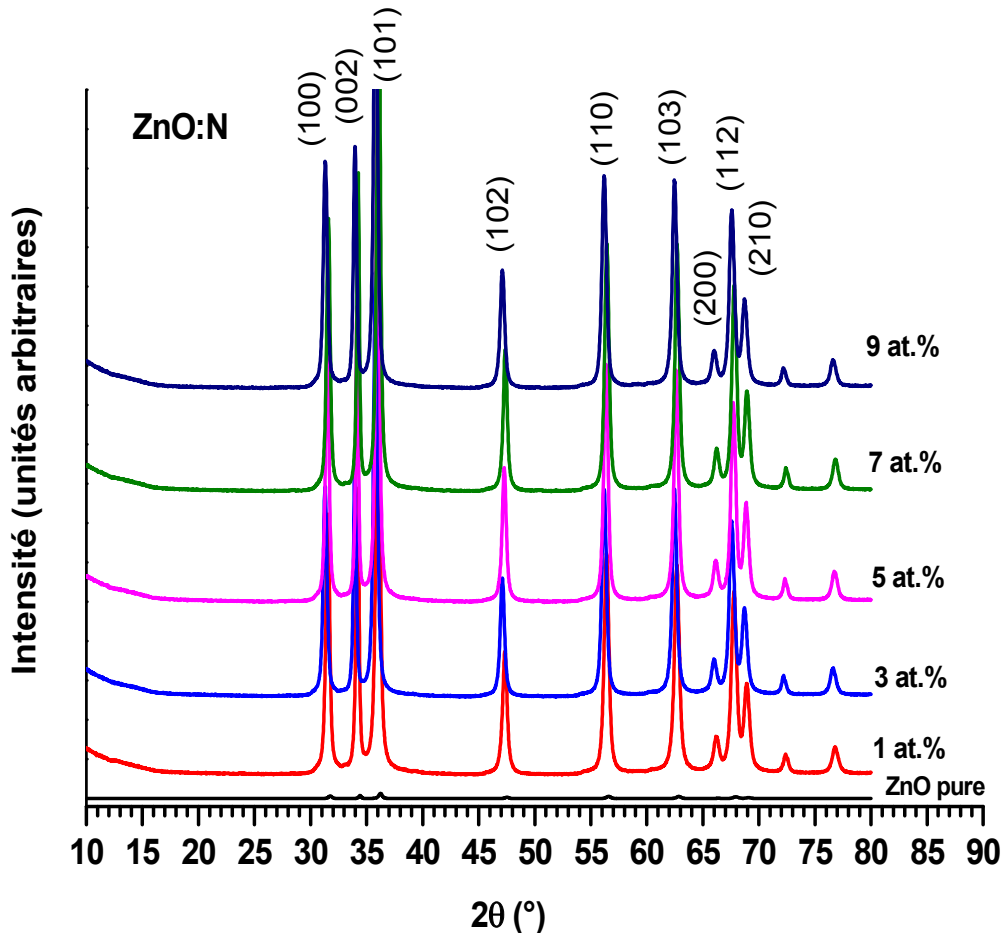


Figure 4 : Spectres de diffraction des rayons X de nos films de ZnO :N.

Nous remarquons clairement les caractéristiques de la structure cristalline wurtzite hexagonale du ZnO et cela par les pics intenses (100), (002), (101) ainsi que les pics peut intenses à (102), (110), (103), (200), (112) et (201). Aucune signature ou pic lié à l'azote, n'apparaît sur les spectres ce qui indique que les ions de N se substituent à ceux du Zn sans vraiment changer la structure wurtzite du ZnO.

Les pics du spectre de diffraction des échantillons dopés sont légèrement déplacés vers la gauche comparé à celui non dopé (ZnO pur), c'est-à-dire vers les petites valeurs de 2θ . Cela montre qu'une petite variation des paramètres du réseau se produit lors de l'augmentation de la concentration de N. Par ailleurs, l'augmentation de l'incorporation de N favorise la cristallisation [7]. Afin de mettre en évidence les détails concernant les constantes de la structures cristalline de nos échantillons nous avons

déconvolué les pic de diffraction à partir des spectres de DRX obtenues sur nos films. Un tel exemple de déconvolution est représenté sur le figure 5.

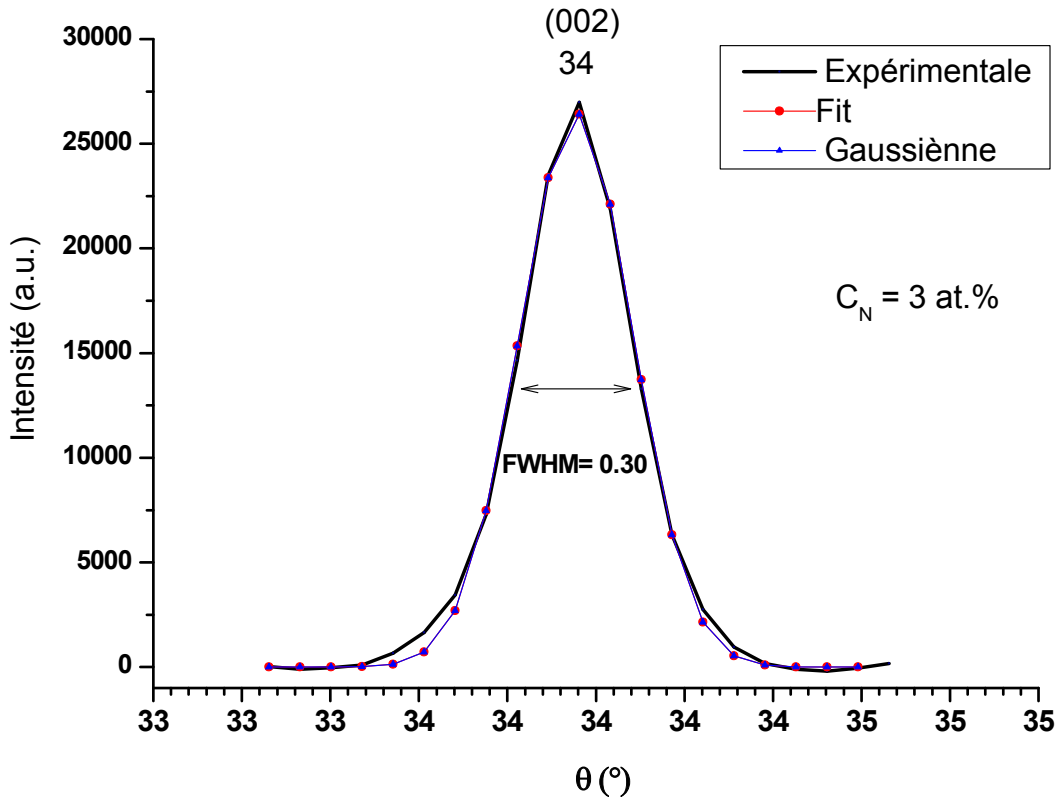


Figure 5: Déconvolution du pic (002) situé à 34 ° du spectre de diffraction des rayons X du film déposé à $C_N = 3 \text{ at.}\%$.

Les paramètres de réseau a et c sont calculés en utilisant les relations suivantes [8]:

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{\frac{4}{3} \left(h^2 + hk + \frac{l^2}{(c/a)} \right)} \quad (1)$$

et

$$c = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{\frac{4}{3(a/c)^2} (h^2 + hk + l^2)} \quad (2)$$

Les valeurs calculées, sont résumées sur le tableau 3, l'erreur est estimée de l'ordre de 0.001 Å:

Echantillons ZnO dopés N	Indices de Miller (hkl)	2θ (°)	FWHM (°)	Amplitude	Int. Aera	Taille des grains (nm)	d_{hkl} (Å)	Paramètre de maille (Å)	
								a (100)	c (002)
0 [9]	(100) (002) (101)	31.766 34.419 36.251	— — —	— — —	— — —	— — —	— — —	3.2501	5.2071
1	(100) (002) (101)	31.53 34.19 36.02	0.412 0.313 0.428	29730.84 31422.59 55821.13	13044.59 10488.17 25457.30	23.62 32.00 23.94	0.931 1.618 0.924	3.273	5.240
3	(100) (002) (101)	31.30 33.95 35.79	0.401 0.301 0.415	23702.01 26444.45 48351.57	10129.28 8487.64 21179.11	24.19 33.17 24.86	0.931 1.624 0.925	3.297	5.276
5	(100) (002) (101)	31.49 34.14 35.97	0.370 0.282 0.387	29308.34 33094.58 57685.65	11535.15 9963.84 23761.74	26.31 35.44 26.50	0.931 1.619 0.924	3.277	5.248
7	(100) (002) (101)	31.59 34.24 36.07	0.368 0.270 0.383	30568.45 35865.12 61250.43	11972.45 10320.89 24999.55	26.47 37.12 26.77	0.931 1.617 0.924	3.268	5.233
9	(100) (002) (101)	31.31 33.97 35.80	0.428 0.349 0.442	26630.90 28391.89 52419.37	12160.32 10552.82 24695.14	22.64 28.65 23.11	0.931 1.623 0.925	3.295	5.273

Tableau 3: Constantes du réseau, calculés à partir des résultats de la DRX.

Nous remarquerons que les constantes du réseau de la poudre de ZnO dopés sont légèrement supérieures à celle des poudres de ZnO non dopés. La raison est que le rayon ionique de N(-3) (1.17 Å) est plus large que celui du ZN(II) (0.74 Å) [10]. La longueur de a et c s'accroît avec l'augmentation du dopage. La variation des constantes du réseau et le léger déplacement des pics de diffraction indiquent bien le dopage réel ou mixage du dopant avec la matrice hôte du ZnO. Nous pouvons suggérer aussi que les atomes d'azote N(-3) (1.17 Å) se substituent à ceux de l'oxygène O(-2) (1.4 Å). Par ailleurs, ce léger déplacement est lié à un état de contraintes dans les matériaux estimés par la relation [11]:

$$\sigma(\text{Pa}) = -233 \times 10^9 \left(\frac{c_{\text{film}} - c_{\text{solide}}}{c_{\text{solide}}} \right) \quad (3)$$

C_N (at%)	σ (10^{12} Pa)
1	-1,22092
3	-1,22931
5	-1,22278
7	-1,21929
9	-1,22861

Tableau 4: Valeurs des contraintes calculées à partir des mesures DRX.

Le signe moins (-) des valeurs calculées des contraintes sur le tableau 4, indique que les cristallites sont sous contraintes de tension.

Remarque: Dans le calcul des contraintes par la relation (3), nous avons assimilé le matériau en poudre à celui du film.

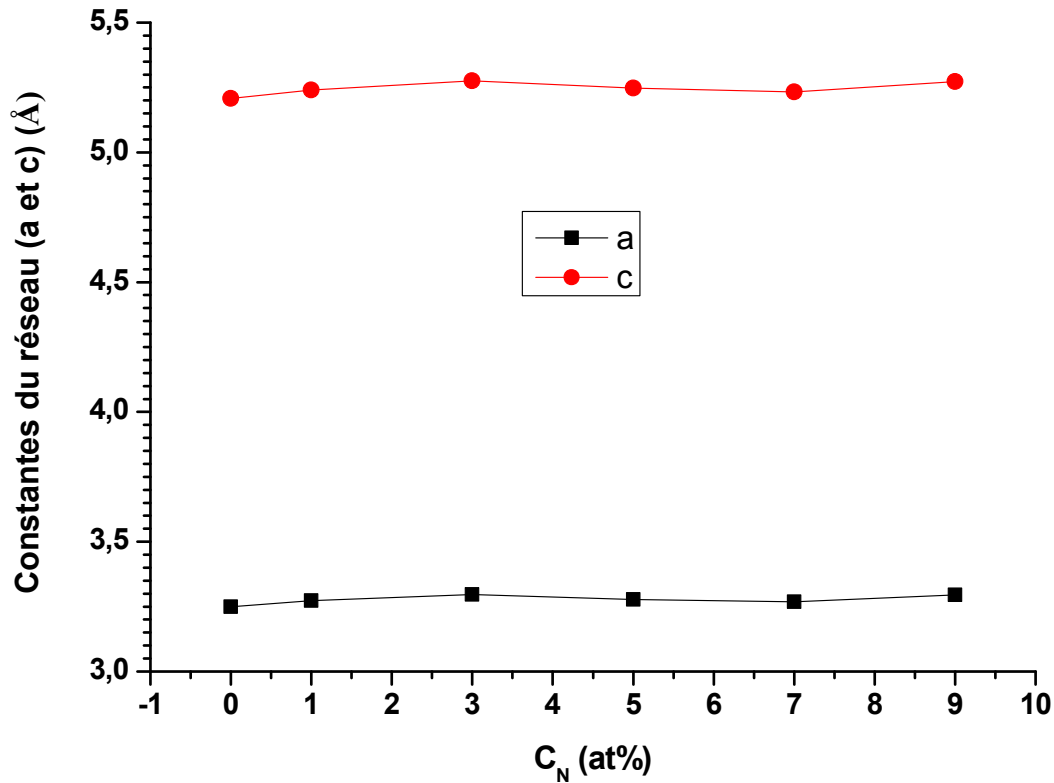


Figure 6: Variation des constantes de réseau avec le taux de dopage en azote déduits des spectres de diffraction des rayons X.

Les constantes de réseau a et c ne varient pas avec le taux de dopage par l'azote (figure 6), ce qui nous suggère que les atomes d'azote favorisent la cristallisation et vu le rayon atomique de l'azote (1.17 Å) qui est supérieure à celui du zinc qui est de l'ordre de 0.74 Å et se rapproche de celui de l'oxygène (1.4 Å).

Par ailleurs, nous avons estimé la taille moyenne des grains, à partir des spectres DRX, en utilisant la formule de Scherrer [12]:

$$D(nm) = \frac{0.94\lambda}{B \cos \theta} \quad (4)$$

Echantillons ZnO dopés N	Indices de Miller (hkl)	2 θ (°)	FWHM (°)	Taille des grains (nm)
0 (*)	(100) (002) (101)	31.766 34.419 36.251	— — —	— — —
1	(100) (002) (101)	31.53 34.19 36.02	0.412 0.313 0.428	23.62 32.00 23.94
3	(100) (002) (101)	31.30 33.95 35.79	0.401 0.301 0.415	24.19 33.17 24.86
5	(100) (002) (101)	31.49 34.14 35.97	0.370 0.282 0.387	26.31 35.44 26.50
7	(100) (002) (101)	31.59 34.24 36.07	0.368 0.270 0.383	26.47 37.12 26.77
9	(100) (002) (101)	31.31 33.97 35.80	0.428 0.349 0.442	22.64 28.65 23.11

Tableau 5: Taille moyenne de grains calculés à partir de la DRX.

Nous remarquons sur le tableau 5, que la taille moyenne des grains augmente avec l'augmentation du dopage par N. La figure 7, montre bien ce comportement.

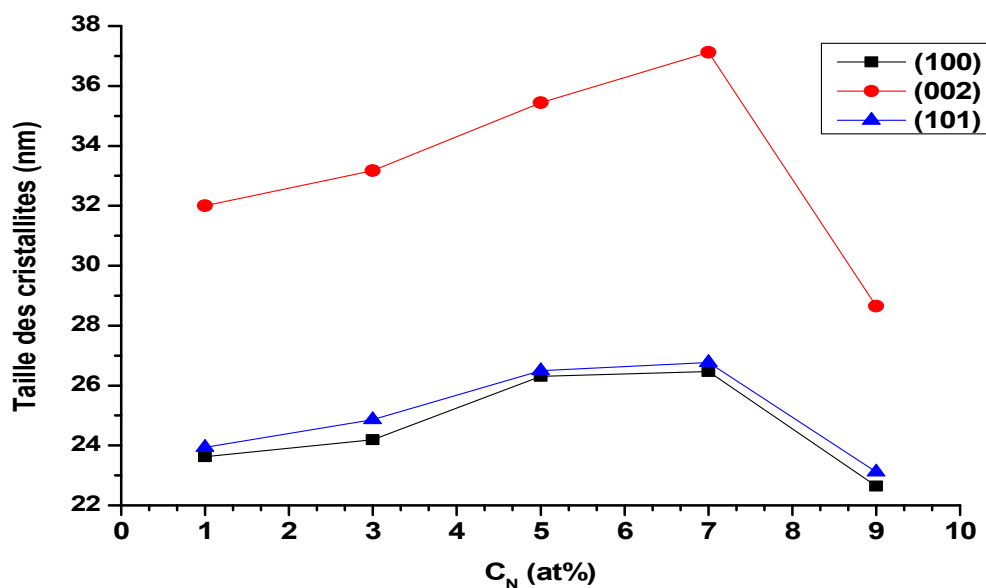


Figure 7: Variation de la taille des grains avec le taux de dopage en azote déduits des spectres de diffraction des rayons X.

II. Résultats de la spectrophotométrie UV Vis NIR:

Nous avons noté sur la figure 8, que tous les spectres de transmission de nos couches minces de ZnO :N avec les différents taux de dopage (0, 1, 3, 5, 7 et 9at%) , sont fortement transparentes avec une transmittance dépassant les 90% dans le domaine visible. Cela indique la bonne qualité de nos films due à une faible diffusion de la lumière ou aux pertes due à l'absorption.

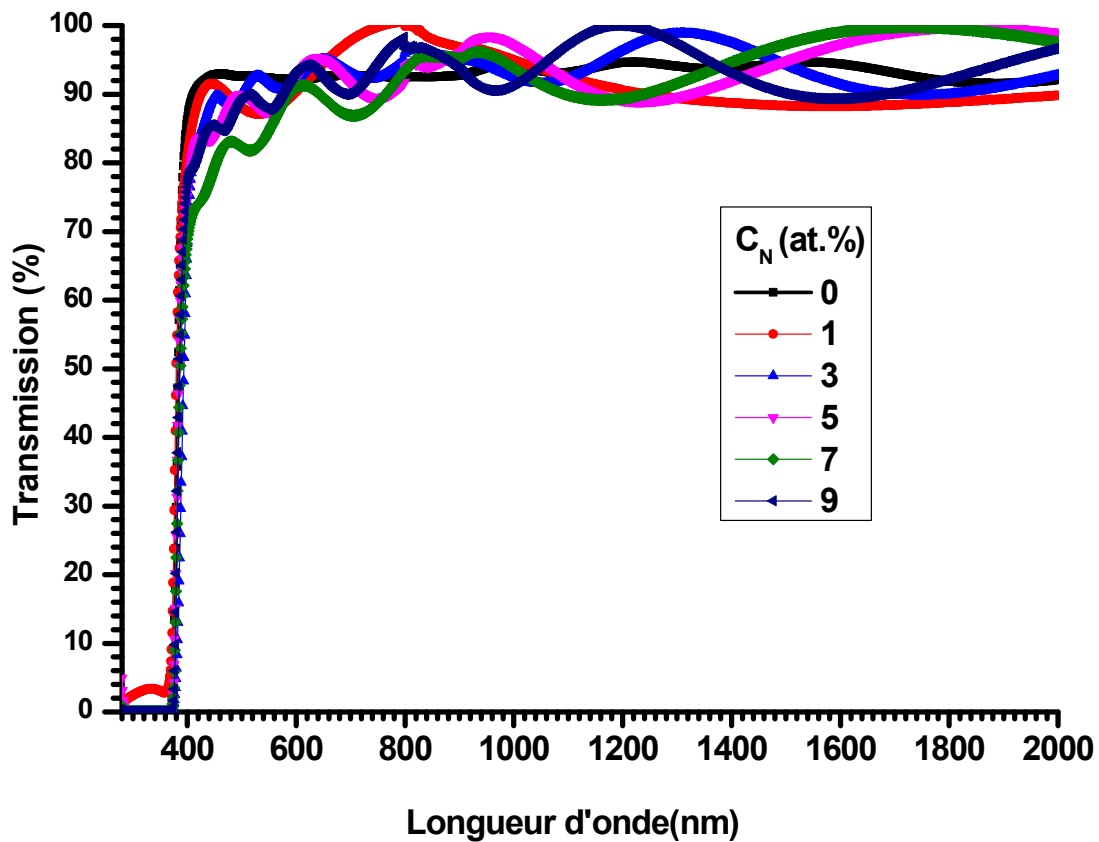


Figure 8: Spectres de transmission optique de nos échantillons de ZnO :N effet du taux .

Nous avons représenté sur la figure 8, les spectres de transmission optique de nos films de ZnO dopé N en faisant varier le taux de dopage dans nos couches. Nous remarquons leur transparence dans la gamme spectrale du visible et 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 l'azote. Dû à l'absorption fondamentale près du gap. Le bord d'absorption se déplace légèrement vers les petites longueurs d'onde pas tout en augmentant le taux de dopage. Ce qui est en corrélation avec la constance 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, T : la transmission.

Le gap optique est estimé en utilisant l'expression de Tauc [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 9.

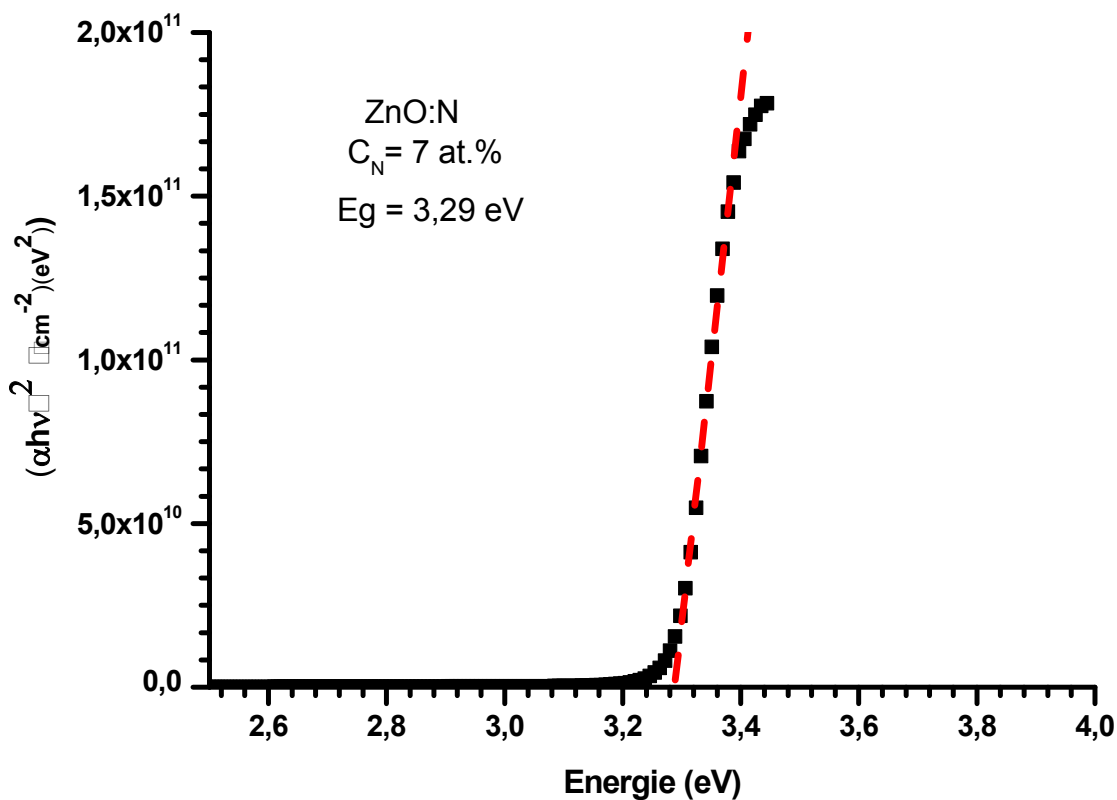


Figure 9 : Exemple d'extrapolation de la partie linéaire vers l'axe des énergies pour l'obtention du gap optique.

Nous avons représenté sur le tableau 6, les valeurs du gap optique E_g obtenues à partir des spectres de transmission.

C_N (at.%)	Substrat Verre (nm)	E_g (eV)
0	1340	3.304
1	305	3.305
3	635	3.290
5	505	3.300
7	635	3.290
9	625	3.290

Tableau 6: Valeurs du gap optique de nos films minces de ZnO:N.

Nous remarquons une constance ou plutôt une légère décroissance des valeurs du gap optique E_g de nos couches tout en faisant accroître la concentration de l'azote, aussi représentés sur la figure 10, pour plus de clarté.

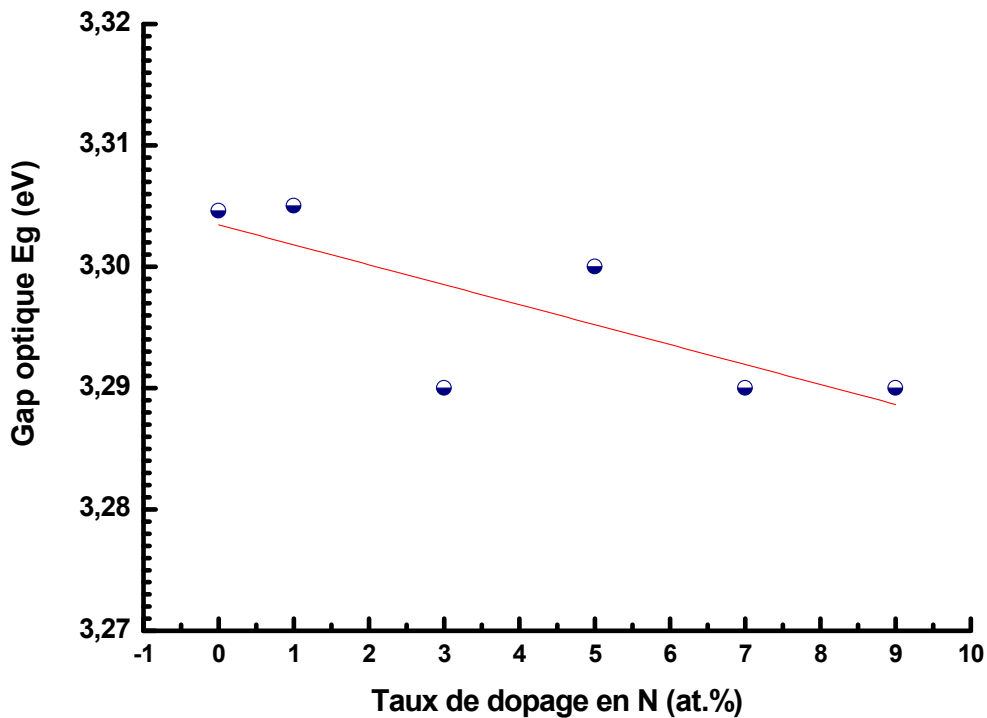


Figure 10: Variation du gap optique E_g avec le taux de dopage.

Les plus importantes variations du gap optique du ZnO cristallin cité par différents auteurs, sont : 3.1, 3.2 et 3.3 eV [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.

Nos valeurs du gap optique variant entre 3.2 à 3.3 eV, sont inférieures et pour certains de nos films proches de la valeur du gap optique du ZnO monocristallin (3.3 eV); ce qui est attribué à la transition donneur – bande de valence [15], suggérant la présence de dopants et des vacances (vides) laissés par les atomes du réseau primaire.

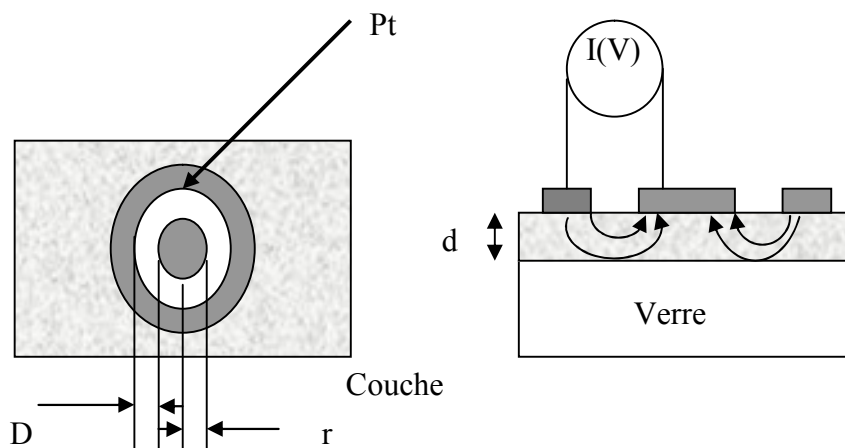
Le changement systématique de E_g avec C_N suggère une substitution uniforme des ions de Zn par ceux des ions de N dans le réseau et aussi ceux de l'oxygène par les atomes de N. Ce même phénomène peut aussi être interprété par l'interaction due à l'échange de spins entre la bande sp et les spins localisés des ions des métaux de transition [16,17].

V- 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.



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

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).

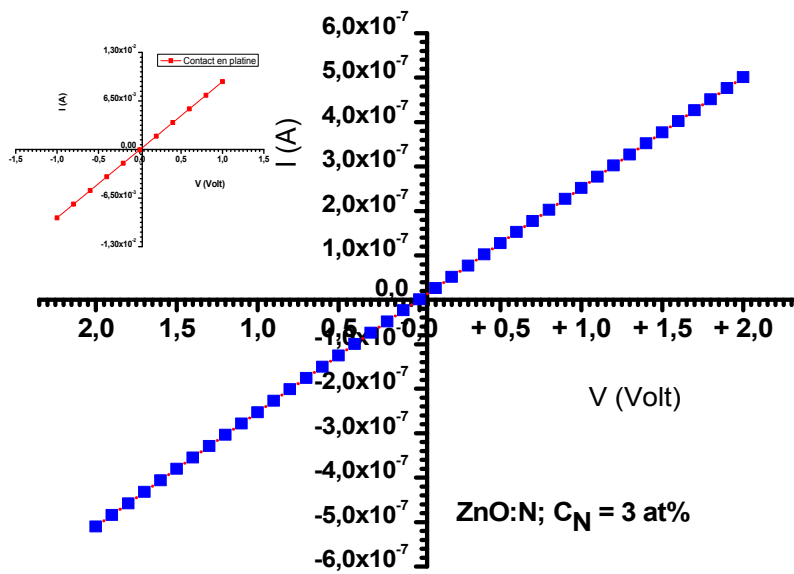


Figure 11: Variation du courant en fonction de la tension (I - V) appliquée sur un de nos films de ZnO dopé N à 3 at.%. Insert : I - V des contacts en platine.

La figure 11, présente 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.

$C_N(\text{at.}\%)$	Substrat Verre (nm)	ρ ($\Omega.\text{cm}$)
0	1340	27716417
1	305	1838,32
3	635	1476,14
5	505	3098,50
7	635	409.00
9	625	16,20

Tableau 7: Valeurs de la résistivité de nos films minces de ZnO:N.

Le tableau 7, résume les résultats de la résistivité déduite des mesures courant-tension.

La variation de la résistivité en fonction du taux de dopage est représentée sur la figure 12.

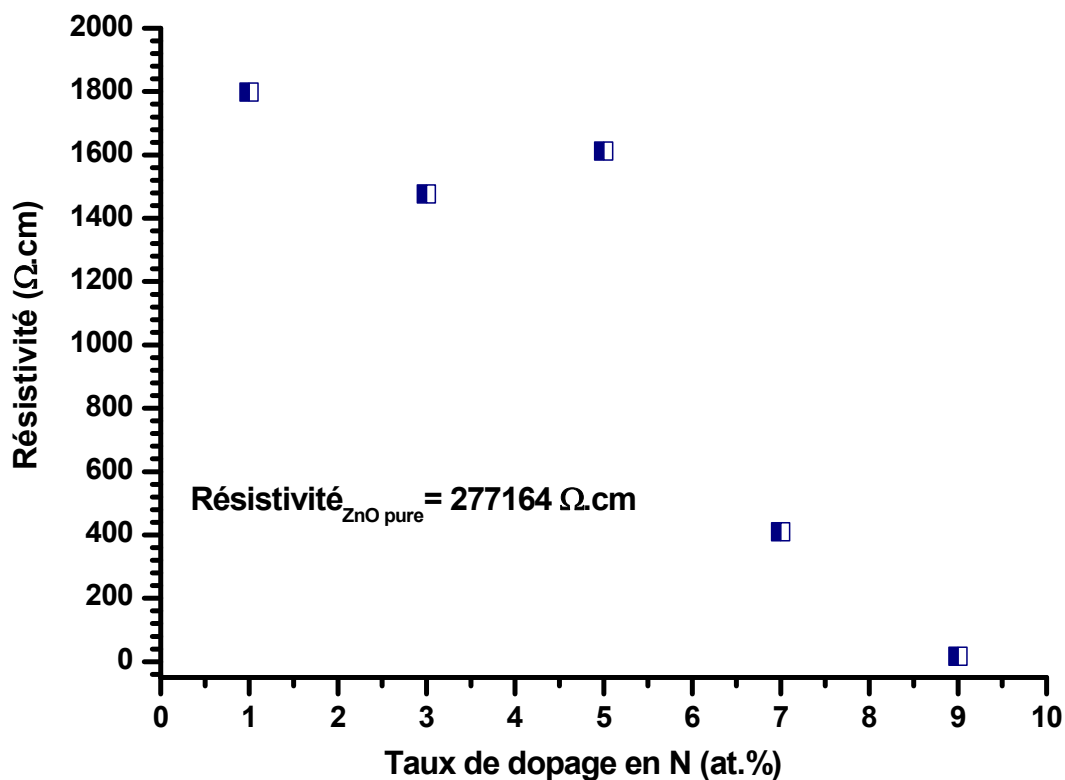


Figure 12: Variation de la résistivité en fonction du taux de dopage.

ZnO a une large gamme de conduction électrique; son comportement varie du métallique au isolant. Ses paramètres électriques sont contrôlés par le dopage. En effet, quand N est incorporé dans la matrice de ZnO, la conductivité électrique augmente. Quand ZnO est dopé par les atomes d'azote 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 optiques.

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 [16,17,18].

Références :

- [1]- B.M. Keyes, L.M. Gedvilas, X. Li, T.J. Coutts, *Journal of Crystal Growth* 281 (2005) 297–302.
- [2]- S. Senthilkumaar, K.Rajendran, S.Banerjee, T.K.Chini and V. Sengodan; *Materials Science in Semiconductor Processing*, 11 (2008) p6-12.
- [3]- J. Alaria, P.Turek, M.Bernard, M.Bouloudenine et al, *Chem.Phys.Lett* 337-41 (2005) p415.
- [4]- Ghulam Hussain, *J.Chem.Soc.Pak*, Vol 31, N°5 (2009) p718.
- [5]- R.A.Nyquist, R.O.Kagel, *Handbook of Infrared and Raman Spectra of Inorganic Salts*, Vol4. Academic Press, San Diego,(1997).
- [6]- N. H. Nickela, F. Friedrich, J. F. Rommeluère, P. Galtier ; *Applied physics letter* 87, (2005) 211905 [7]- Jun-Liang Zhao, Xiao-Min Li, Ji-Ming Bian, Wei-Dong Yu, Can-Yun Zhang, *Journal of Crystal Growth* 280 (2005) 495–501.
- [8]- O. Lupan, T. Pauporte, L. Chow, B. Viana, F.Pelle, L.K. Ono, B.R. Cuenya, H.Heinrich, *Appl.Surf.Sci.*256 (2010) p1895.
- [9]- *Acta Crystallogr., Sec. C*,, volume 45, (1989) 1867.
- [10]- C.J.Cong, L. Liao, C.J. Li, I.X.Fan, K.L.Zhang, *Synthesis, structure and ferromagnetic properties of Mn-doped ZnO nanoparticules. Nanotechnology* 16-4 (2005) p981.
- [11]- O. Lupan, L. Chow, S.Shishiyanu, E.Monaico, T. Shishiyanu, V.Sontea et al, *Mater.Res.Bull*, 44 (2009) p63.
- [12]- T. Mouet, T. Devers, A. Telia, Z. Messai, V. Harel, K. Konstantinov, I. Kante, M.T.Ta, *Appl. Surf.Sci.* 256 (2010) p4114.
- [13]- J.B.Wang, H.M.Zhong, Z.F.Li and Wei Lu, *J.Appl.Phys.* 97 (2005) 086105.
- [14]- M.F.Cerqueira, A.G.Rolo, T.Viseu et al , *Phys.Status.Solidi C7*, N°9 (2010) p2290-2293.
- [15]- L.Y.Lin, C.W.Chang, W.H.Chen et al, *Phys.Rev.B69*, (2004) 075204.
- [16]- P.Parayanthal and F.H.Pollak, *Phys.Rev.Lett*, 52 (1984) p1822.
- [17]- T.L.Phan, R.Vincent and D.Cherns, *J.Appl.Phys.* 101 (2007) 09H103.
- [18]- W. W. Liu, B. Yao, Z. Z. Zhang, Y. F. Li, B. H. Li, C. X. Shan, J. Y. Zhang, D. Z. Shen, and X. W. Fan, *Journa of Applied Physics* 109, (2011) 093518.

CONCLUSION

«Étudie non pour savoir plus mais pour savoir mieux. ».

Senèque

Conclusion

Le travail présenté dans ce mémoire de master porte sur l'élaboration et l'étude des propriétés structurales et optoélectronique des couches minces d'oxyde de zinc dopé Nitrogène. Pour réaliser ces dépôts, nous avons utilisé la technique dite: spray pyrolysis ultrasonique. Cette technique permet d'obtenir des dépôts ayant des propriétés très intéressantes pour des applications en optoélectronique.

Nous avons caractérisé les couches minces d'oxyde de zinc par des méthodes variées : la diffraction des rayons X, la spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR), la spectroscopie UV-Vis-NIR et les mesures courant tension I-V.

Les spectres de diffraction des rayons X obtenues sur nos films et poudres indiquent bien qu'ils sont cristallin avec les signatures caractéristiques de la structure cristalline wurtzite hexagonale du ZnO et cela par les pics intenses (100), (002), (101). Nous avons remarqué que l'azote favorise la cristallisation de nos films.

Les mesures de spectroscopie d'absorption infrarouge FTIR nous ont renseigné sur la présence de certaines contributions tels que le C=O, O-H, CO₂ et le C-H qui sont dues principalement à la composition chimique de éléments précurseurs et solvants. Par ailleurs, de faibles fractions de NO et NNO apparaissent sur nos spectres FTIR qui délimitent la cristallisation de nos films de ZnO :N.

Les mesures optiques, transmission et réflexion, montrent que nos échantillons sont très transparents dans le visible dépassant les 90% 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 est pratiquement constant 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 l'azote dans des positions interstitiels ou en substitution avec les atomes de l'oxygène.

Du à l'absorption fondamentale près du gap, qui suggère que le bord d'absorption se déplace légèrement vers les grandes longueurs d'ondes et au dessus du taux de dopage de 1 at.% ce même bord se déplace vers les petites longueurs d'ondes et cela en augmentant le taux de dopage. Ce qui est en corrélation avec la légère décroissance des valeurs du gap optique E_g .

Nos valeurs du gap optique varient entre 3.2 à 3.3 eV, sont inférieures et pour certains de nos films proches de la valeur du gap optique du ZnO monocristallin (3.3 eV); ce qui est attribué à

Conclusion

la transition donneur – bande de valence, suggérant la présence de dopants et des vacances (vides) laissés par les atomes du réseau primaire.

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 nanostructurés de ZnO dopées de *bonnes* qualités magnéto-optoélectroniques.