

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



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

Mémoire

Présenté par

BENSAKHRIA Nacéra

CHERIF HOSNI Achwaq

Pour obtenir le diplôme de

Master

Spécialité: Physique des couches minces

Sujet :

**Etude structurale et optoélectronique de l'effet du taux de
dopage du magnésium sur la microstructure du ZnO
préparé par spray pyrolyse ultrasonique**

Soutenu le : 31 Mai 2016

Devant le jury:

Mr A. Bouaza

Professeur

Président

Mr B. Benrabah

M.C.A

Examineur

Mr R. Baghdad

Professeur

Directeur de Mémoire

Année universitaire : 2015-2016

Remerciement

Ce mémoire a été réalisé au niveau du laboratoire de génie physique de la faculté de science de la matière, Université Ibn Khaldoun de Tiaret.

Nous exprimons nos profonde gratitude à notre directeur de mémoire monsieur **RACHID BAGHDAD**, professeur et chef d'équipe du C2MO: Conception et modélisation des Matériaux pour l'Optoélectronique de l'université de Tiaret, qui a dirigé ce travail efficacement.

Merci pour votre patience, votre rigueur scientifique, votre bonne humeur et disponibilité. Ces quelques lignes sont insuffisantes à exprimer notre reconnaissance pour l'attention jamais relâchée qu'il a porté notre travail.

Nous remercions le professeur **BOUZA AMAR**, directeur de laboratoire de génie physique d'avoir présider le jury de ce mémoire de Master.

Mes vifs remerciements aux :

Monsieur **B.BENRABAH** maître de conférences à l'Université Ibn Khaldoun de Tiaret, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner notre travail.

Merci à nos camarades de Master pour tout ce que nous avons pu partager. A nos amis de laboratoires.

Enfin, nous remercions l'ensemble de nos familles et en particulier nos parents pour leur soutien permanent, ses encouragements et leur confiance en nous.

Dédicace

Je dédie ce travail :

À ma mère et mon père pour leurs affections et leur soutien

À mes chères sœurs : sincèrement FAIROUZ

À mes frères

À toute ma famille

À tous mes amis

À tous les enseignants que j'ai connus durant toutes les périodes

Et à tous ceux qui m'ont soutenu.

BENSAKHRIA Nacéra

Dédicace

Je dédie ce travail :

À ma mère et mon père pour leur soutien

À mes sœurs chaleureusement BASMA

À mes frères

À toute ma famille

À tous mes amis

CHERIFHOSNI Achwaq

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....1

Chapitre I: LES PROPRIETES DE L'OXYDE DE ZINC ET DOPAGE PAR MAGNESIUM.

I.1 Bref aperçu sur les procédés de production industrielle de ZnO.....5

I.2 Propriétés physiques de l'oxyde de zinc..... 7

I.2.1 Propriétés structurales.....8

I.2.2 Structure électronique de ZnO.....12

I.2.3 Propriétés optiques et luminescence.....14

I.2.4 Propriétés électriques.....16

I.2.5 Les propriétés mécaniques.....19

I.2.6 Propriétés piézoélectriques.....20

I.2.7 Propriétés magnétiques.....21

I.3 Propriétés chimiques et catalytiques.....21

I.4 Les semi-conducteurs dopés.....22

I.4.1 ZnO dopé au magnésium (Mg).....24

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE CHAPITRE I.

Chapitre II: LES PROCESSUS DE FORMATION DES MATERIAUX EN COUCHES MINCES.

II.1 Les applications de ZnO en couche mince.....37

II.1.1 Application aux photopiles solaires.....38

II.1.2 Applications optoélectroniques dans les régions visibles et UV.....39

II.1.3	Optoélectronique dans les hétérostructures à base de ZnO	40
II.1.4	Applications piézoélectriques	40
II.1.5	Capteurs de gaz	41
II.2	Développements récents sur la synthèse de l'oxyde de zinc	43
II.2.1	Les processus physiques de formation des couches minces	46
II.2.1.1	L'évaporation thermique	46
II.2.1.2	Le dépôt par pulvérisation cathodique	46
II.2.1.3	L'ablation laser	48
II.2.1.4	Epitaxie par jets moléculaires (MBE)	49
II.2.2	Les processus chimiques de formation des couches minces	50
II.2.2.1	Méthode par dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	50
II.2.2.2	MOCVD	50
II.2.2.3	Méthode par « sol gel »	52
II.2.2.4	Spray pyrolyse ultrasonique	54
II.2.2.4.1	Dispositif de spray	56
II.2.2.4.2	Réaction chimique sur le substrat (dépôt)	61

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE CHAPITRE II.

Chapitre III: LES TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS.

III.1	Choix du substrat de dépôt	69
III.2	Nettoyage des substrats	70
III.3	Préparation des solutions	70
III.4	Déposition des couches	72

III.5 Les techniques de caractérisations.....	73
III.5.1 Profilometrie.....	73
III.5.2 Analyse dispersive en énergie EDAX.....	74
III.5.3 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	75
III.5.4 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	77
III.5.5 Spectrophotométrie UV-Visible-NIR.....	78
III.5.6 Mesures électriques.....	82

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE CHAPITRE III.

Chapitre IV: RESULTATS ET DISCUSSIONS.

VI.1 Résultats de profilométrie.....	86
VI.2 Résultats de la microscopie électronique à balayage et l'analyse dispersif en énergie	86
VI.3 Résultats de la spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR).....	89
IV.4 Résultats de la spectrophotométrie UV-Vis-NIR.....	90
VI.5 Résultats des mesures électriques.....	95

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE CHAPITRE IV.

CONCLUSION.....	99
------------------------	-----------

INTRODUCTION

« Le plus important pour un homme de science, n'est pas ces diplômes, ni le nombre de ces années d'étude, ni même son expérience, mais tout simplement son intuition. »

Albert EINSTEIN

INTRODUCTION

Les nanomatériaux de semi-conducteurs font l'objet d'un grand intérêt et suscitent de nombreuses recherches, ces dernières années pour des fins technologiques en raison de leurs éventuelles applications dans les domaines de l'électronique et l'optoélectronique [1].

L'un des semi-conducteurs les plus convoités est l'oxyde de zinc. Comme la plupart des autres composés semi-conducteurs à large bande interdite, le ZnO a d'abord été étudié dans les années 70 avant être délaissé par la microélectronique. Son utilisation c'est ensuite limité aux domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique. L'étude de ce matériau a réapparu depuis une dizaine d'années en raison de ses propriétés fondamentales attractives tels que ; les progrès réalisés en matière de techniques de synthèses et d'épitaxies de films minces et les premiers résultats indiquant la possibilité de convertir la conductivité de ce semi-conducteur du type n en type p. Ainsi, la résolution des nanotechnologies lui a conféré une place maîtresse parmi les matériaux en course pour les applications optoélectroniques suite à ces multiples avantages comme la grande conductivité thermique, la haute résistivité et forte diffusion et absorption des rayonnements ultraviolets. C'est également un matériau très répandu sur terre, sa non toxicité fait de lui un produit facilement utilisable sans la moindre nuisance ou risque biologique.

Pour aller plus loin dans ce type d'application (diode UV notamment), il est nécessaire de disposer des 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 dans l'UV, grande énergie de liaison de l'exciton) sont cependant largement dégradées à cause des défauts présents dans le matériau réel. Dans le cas 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.

Pour répondre à un ensemble de besoin de plus en plus grandissant un important effort de recherche a été entreprises ces dernières années dans plusieurs domaines technologiques allant de la microélectronique, capteur à gaz, transducteurs optoélectroniques. L'oxyde de zinc préparé en couche mince joui de plusieurs caractéristiques (large conductivité, stabilité chimique, facilité d'élaboration etc...) ce qui fait de ce matériau un sérieux candidat pour ces applications. Par conséquent, l'oxyde de zinc poly-cristallin, déposé sous forme de couches minces, est largement étudié [2-4].

Le ZnO est particulièrement utilisé dans le cas de cellules solaires photovoltaïques. Sa non toxicité et son abondance sur la terre font de lui un candidat idéal comme contact électrique transparent en particulier pour les cellules solaires en couches minces de silicium amorphe et/ou microcristallin. Le ZnO stœchiométrique est un semi-conducteur intrinsèque ayant un gap minimal de 3.1 eV. Il possède une structure cristallographique de type hexagonale compacte (wurtzite).

En général selon la technique de fabrication utilisée, on obtient plutôt du ZnO ayant une conductivité de type n. Cette conductivité de type n est produite par un excès de vacances d'oxygène et les atomes de zinc an des positions interstitiels. Afin d'améliorer les propriétés physico-chimiques du ZnO tout en gardant ses propriétés intrinsèques telle que la transparence, nous procédons à son dopage par d'autres éléments dicté par son utilisation dans divers domaines de l'optoélectronique.

L'objectif de cette étude est la synthèse des films transparents $Zn_{1-x}Mg_xO$ par technique de spray pyrolyse ultrasonique (SPU) à la température de dépôt de 350 °C et étudier l'effet du taux de dopage en Mg sur les propriétés structurales, optiques et électriques de ces films.

La présentation de ces résultats est exposée selon trois chapitres distincts : Dans le premier chapitre, nous présentons des propriétés de l'oxyde de zinc et son dopage au magnésium. Le deuxième chapitre est consacré à la description de ses applications sous forme de couches mince, les procédés d'élaboration des films minces et le montage expérimental utilisé. Le troisième chapitre étudie la préparation des substrats, les solutions utilisées pour les dépôts et les méthodes de caractérisations des couches minces de ZnO. Dans le quatrième chapitre nous avons étudié l'influence de la molarité de la solution sur les propriétés des couches d'oxyde de zinc, donc nous avons réalisé une série d'échantillons que nous avons caractérisés sur le niveau optique, structural, et électrique, donc nous avons choisis d'associer à la microscopie

électronique à balayage, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, l'analyse dispersif en énergie, la spectrophotométrie UV-Visible-NIR, et les mesures électriques.

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

Références :

- [1] M.A. Kastner, Phys. Today 46-1,24 (1993).
- [2] D.Royer et E Dieulesaint. Ondes élastiques dans les solides,ed. Masson, Tomel, (1999).
- [3] J.A. Thornto. J.vac. Sci. Technol, Vol4 (6), p. 3059(1986).
- [4] S.Dengyuan et al, Solar Energy Materials & Solar Celles 73, ppl- 20(2002).

CHAPITRE I

LES PROPRIETES DE L'OXYDE DE ZINC ET DOPAGE PAR MAGNESIUM

« Oui apprend la science et ne pratique pas ce qu'elle enseigne, ressemble à celui qui laboure et qui ne sème pas. »

Proverbe oriental

Ce chapitre est destiné à constituer une base théorique et bibliographique afin d'aider à la compréhension des chapitres suivants. Nous commencerons, tout d'abord par une description des différentes propriétés de l'oxyde de zinc (ZnO), dont nous allons évoquer de façon succincte quelques-unes des propriétés qui font l'oxyde de zinc un matériau d'une grande richesse tant par l'originalité de ces propriétés physiques que par les domaines d'exploitation dans lesquels il joue un rôle irremplaçable.

Cependant le ZnO présente des limites dans l'application dans le cas des dispositifs optiques car son gap n'est pas assez large. Ceci justifie le dopage de ZnO par l'élément Mg pour l'obtention de l'alliage ternaire $Zn_{1-x}Mg_xO$. Ce nouveau matériau qui présente une plus large bande interdite a reçu une grande attention en raison de ses applications potentielles dans les dispositifs optoélectroniques en ultraviolet. Ces nouvelles couches $Zn_{1-x}Mg_xO$ ont émergé comme l'un des composés importants des semi-conducteurs.

I.1 Bref aperçu sur les procédés de production industrielle de ZnO :

Actuellement, trois procédés sont utilisés pour la préparation industrielle d'oxyde de zinc. Le premier procédé, dit «procédé français », est un procédé indirect. Le zinc est chauffé au voisinage de son point d'ébullition. Ses vapeurs sont oxydées au contact de l'oxygène de l'air. L'oxyde ainsi préparé (appelé aussi fleur de zinc, ou blanc de zinc) est très pur. Le second procédé, dit « procédé américain » ou procédé direct, au départ du minerai, remonte à la moitié du XIXème siècle. Il consiste à mélanger le minerai de zinc lui-même (mélange complexe de sulfure, de silicate et de carbonate de zinc) à du charbon. L'ensemble est chargé dans un four où circule un courant d'air. La chaleur produite par la combustion du charbon est suffisante pour réduire le minerai de zinc en métal et le vaporiser. Les vapeurs de zinc sont alors oxydées par CO_2 ou par O_2 fournis en excès. L'inconvénient de ce procédé est qu'il peut conduire quelquefois à un oxyde moins pur, dû à des inclusions de poussières de charbon et de minerai, ou de sulfures métalliques [1]. Le troisième est le processus chimique humide ; une petite quantité de la production industrielle implique des procédés chimiques par voie humide, qui commencent avec des solutions aqueuses de sels de zinc purifiées, à partir

de laquelle le carbonate de zinc ou l'hydroxyde de zinc est précipité. Le précipité est ensuite filtré, lavé, séché et calciné à des températures d'environ 800 °C.

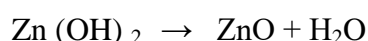
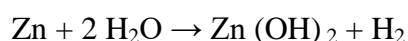
Un grand nombre de méthodes spécialisées existent pour la production de ZnO pour des études scientifiques. Ces méthodes peuvent être classées par la forme résultant de ZnO (en vrac, film mince, nanofil).

Figure I.1 : Les cristaux de ZnO synthétiques ; la couleur rouge ou vert sont associés à différentes concentrations de lacunes d'oxygène. [2]



Les grands monocristaux (plusieurs centimètres cubes) peuvent être cultivés par le transport de gaz (de dépôt en phase vapeur), la synthèse hydrothermale, [3] [2] [4] ou fondre croissance [5]. Cependant, en raison de la pression de vapeur élevée de ZnO, la croissance de la masse fondue est problématique. La croissance par transport de gaz est difficile à contrôler, en laissant le procédé hydrothermal de façon préférée. [5] Les films minces peuvent être produits par dépôt chimique en phase vapeur, épitaxie en phase vapeur, dépôt électrolytique, dépôt par laser pulsé, pulvérisation cathodique, la synthèse sol-gel, une couche atomique dépôt, pyrolyse par pulvérisation, etc.

Blanc en poudre d'oxyde de zinc ordinaire peut être produit dans le laboratoire par électrolyse d'une solution de bicarbonate de sodium avec une anode de zinc. Alors l'hydroxyde de zinc et de l'hydrogène gazeux sont produits. L'hydroxyde de zinc se décompose lors du chauffage de l'oxyde de zinc.



I.2 Propriétés physiques de l'oxyde de zinc :

Des milliers de tonnes de poudres de ZnO sont produites chaque année [6]. Elles sont utilisées dans l'industrie du pneu (~36 %), des céramiques (~26 %), et chimique (fabrication de stéarates, phosphates, etc.) (~20 %), en trace dans l'alimentation animale (~12 %) et dans les peintures (~3 %; 50 % en 1961). Les ~3 % restant sont employés dans les domaines de l'électronique (bobines ferrites, résistors variables ou varistors), pour le bout des allumettes et l'industrie pharmaceutique.

Dans le domaine de la recherche sur les matériaux à propriétés semi-conductrices, les premiers travaux entrepris sur ZnO sont apparus en 1930 [7]. Il y a eu des périodes où l'intérêt de ce matériau s'est affaibli. Comme par exemple autour des années 85, les difficultés autant pour l'obtention de cristaux massifs que pour son dopage en type p ont bloqué son progrès. La renaissance de ZnO a eu lieu à partir de 1995 lors de l'obtention des émissions laser UV dans des couches minces de ZnO à température ambiante [8] et aussi, à cause du changement dans la mentalité des chercheurs et leur intérêt pour les couches minces et les nanostructures. A l'heure actuelle, l'intérêt sur l'obtention des couches minces et des nanostructures de ZnO a augmenté comme le montre le nombre d'articles scientifiques publiés ces dernières années (plus de 3000 articles par an en 2006 et 2007) [9].

Le ZnO stœchiométrique est un semiconducteur intrinsèque ayant un grand gap de 3,35 eV (à température ambiante). Il se caractérise par une transmission optique de 90 % environ dans le spectre visible. Sa masse volumique est de $5,675 \text{ g.cm}^{-3}$ et son point de fusion de $1975 \text{ }^\circ\text{C}$. Le tableau I.1 rassemble quelques propriétés de ZnO. Un autre avantage du ZnO est le fait que ses composants sont non toxiques et très abondants sur Terre. C'est un atout indéniable car il permet de réduire les coûts de production.

propriétés	paramètre
Structure cristalline	Wurtzite
Groupe d'espace	$P6_3mc$ [10]
Paramètre de maille à 300 K	$a = 0,32495 \text{ nm}$, $c = 0,52069 \text{ nm}$
Densité volumique à 300 K	$5,675 \text{ g.cm}^{-3}$
Gap optique à 300 K	3,35 eV
Energie de liaison d'exciton	60 meV
Enthalpie de formation	$6,5 \times 10^5 \text{ J.mol}^{-1}$
Mobilité des électrons à 300 K	$205 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [11]
Module de cisaillement	44 Gpa
Constante diélectrique	8,47 [12]
Indice de réfraction	2,008 [13]

Tableau I.1 : Les différentes propriétés de ZnO.

I.2.1 Propriétés structurales:

L'oxyde de zinc est un semiconducteur cristallisant dans un réseau de symétrie hexagonale. Cette propriété a pu être déterminée dès la fin du 19^{ème} siècle à partir du faisceau des normales des surfaces de cristaux naturels de zincite (figure I.2). En effet, la figure obtenue après projection stéréographique de l'ensemble des normales des faces est compatible avec la symétrie d'un hexagone régulier de longueur a et de grand axe (l'axe de symétrie 6, orthogonal au plan de l'hexagone) de longueur c . Ainsi, cette figure, obtenue par une observation purement macroscopique, a permis de démontrer que les cristaux de ZnO possèdent un axe de symétrie $\pi/3$ et 6 plans de symétries. Ces symétries sont caractéristiques de la forme cristalline pyramidale dihexagonale. La structure cristalline associée, qui appartient au système cristallin hexagonal, est appelée wurtzite (groupe d'espace C_{6v}^4 dans la notation de Schönflies et $P6_3mc$ en notation standard, les groupes ponctuels de symétrie étant respectivement C_{6v} et $6mm$).



Figure I.2 : Photographie d'un cristal naturel de zincite. L'échelle en bas de l'image est une règle d'un pouce, avec une marque à un centimètre.

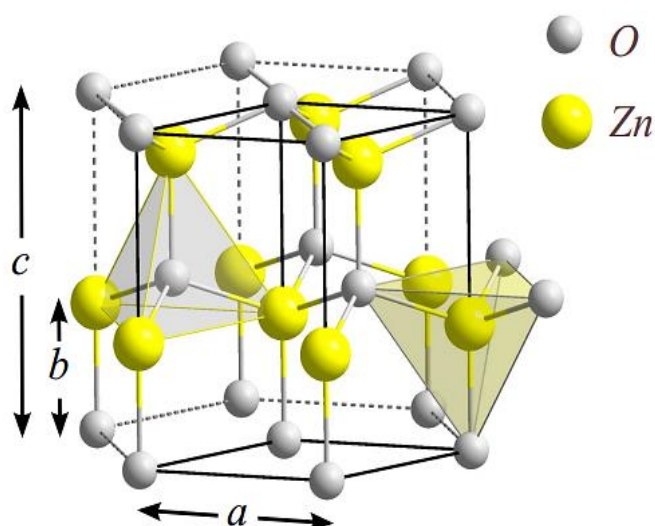


Figure I.3: Structure cristallographique wurtzite.

La structure wurtzite a été élucidée en 1914 par W.L. Bragg via l'analyse par rayon X [14]. Une représentation schématique de la structure wurtzite du ZnO est montrée sur la figure I.3. Elle est composée de deux sous-réseaux interpénétrés, chacun étant constitué d'un type d'atome (zinc ou oxygène), déplacé d'une quantité :

$$b = u \times c = \left(\frac{a^2}{3c^2} + \frac{1}{4} \right) \times c \quad \mathbf{1.1}$$

Selon l'axe orthogonal au plan de l'hexagone (axe c) où a est la longueur d'un côté de l'hexagone et c la hauteur de la cellule élémentaire. Le paramètre interne u , étroitement lié à

la force de la liaison anion-cation, est égal à $3/8$ dans le cas d'une structure wurtzite idéale. Les deux paramètres du réseau a et c sont eux reliés par le rapport $c/a = \sqrt{8/3} = 1,633$. Dans le cas de cristaux de ZnO réels, ce rapport est plus petit, typiquement 1,6 [15] [16]. Le paramètre u est lié aux paramètres du réseau a et c par la relation 1.1 : si le rapport c/a diminue, u augmente. Ainsi le paramètre u est plus grand dans le cas de cristaux de ZnO réels, ce qui est cohérent avec la forte différence d'électronégativité entre les deux atomes. A ce titre, il est intéressant de noter qu'une observation purement macroscopique (faisceau des normales des surfaces) va permettre de déterminer la force de la liaison ionique, paramètre purement microscopique.

Un des points fondamentaux concernant le ZnO wurtzite est qu'il ne possède pas de plan de symétrie perpendiculaire à l'axe c . Deux arrangements vont donc être possibles pour les atomes de zinc et d'oxygène, définissant la polarité de la structure. Les surfaces sont soit de polarité Zn, si la liaison Zn-O est orientée vers la surface, soit de polarité O dans le cas contraire.

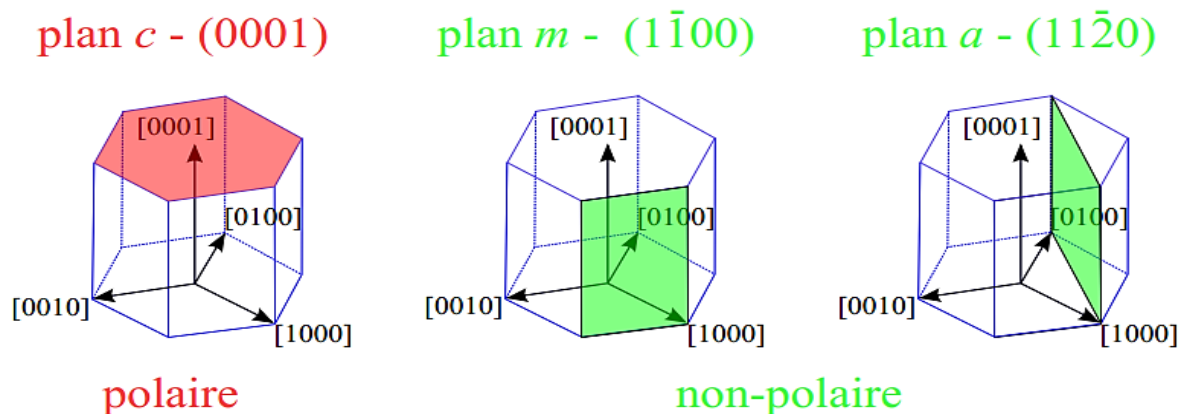


Figure I.4 : Plans les plus utilisés en symétrie wurtzite. Le plan c (0001) est un plan polaire. Les plans m ($1\bar{1}00$) et a ($11\bar{2}0$) sont orthogonaux au plan c , ce sont des plans non-polaires.

Trois surfaces sont particulièrement importantes, les plans (0001), ($1\bar{1}00$) et ($11\bar{2}0$) (figure I.4). Le plan (0001), ou plan c , est le plus utilisé en croissance. Les interfaces associées à cette direction de croissance vont être polarisées, on dit que la face c est polaire. Les plans ($1\bar{1}00$) et ($11\bar{2}0$), respectivement plans m et a , sont orthogonaux entre eux mais aussi avec le plan c . Dans ce cas, les effets de polarisation sont dans

le plan et ne créent à priori aucune polarisation macroscopique. Ces faces sont donc désignées comme non-polaires

Le ZnO peut également cristalliser selon deux symétries cubiques, la sphalérite ou blende de zinc, et la halite, structure de type NaCl (figure I.5). La structure blende de zinc ne peut être obtenue qu'à partir d'une croissance par hétéro-épitaxie sur substrat cubique, par exemple du ZnS [17], preuve de son caractère fortement métastable. Elle est constituée de deux sous-réseaux cubiques à faces centrées, comportant chacun un type d'atome, décalés d'un quart par rapport à la diagonale principale de la maille (groupe d'espace $F\bar{4}3m$ dans la notation de Hermann-Mauguin et T_d^2 dans celle de Schoenflies). La structure halite est elle aussi métastable et ne peut être obtenue qu'à haute pression [18] [19]. En effet, le caractère ionique de la liaison Zn-O va être renforcé par la réduction des paramètres du réseau. Les atomes de zinc et d'oxygène vont former deux sous-réseaux cubiques à faces centrées, séparés par le paramètre du réseau a (groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ dans la notation de Hermann-Mauguin et O_h^5 dans celle de Schoenflies). Chaque atome va dans ce cas posséder six voisins, contre quatre dans le cas du tétraèdre des symétries wurtzite et blende de zinc. Cette structure type NaCl est également importante pour une autre raison : le MgO cristallise dans cette symétrie, et les alliages de $Zn_{1-x}Mg_xO$ également lorsque la proportion en magnésium devient trop importante (entre 0,3 et 0,8 selon les auteurs [20] [21])

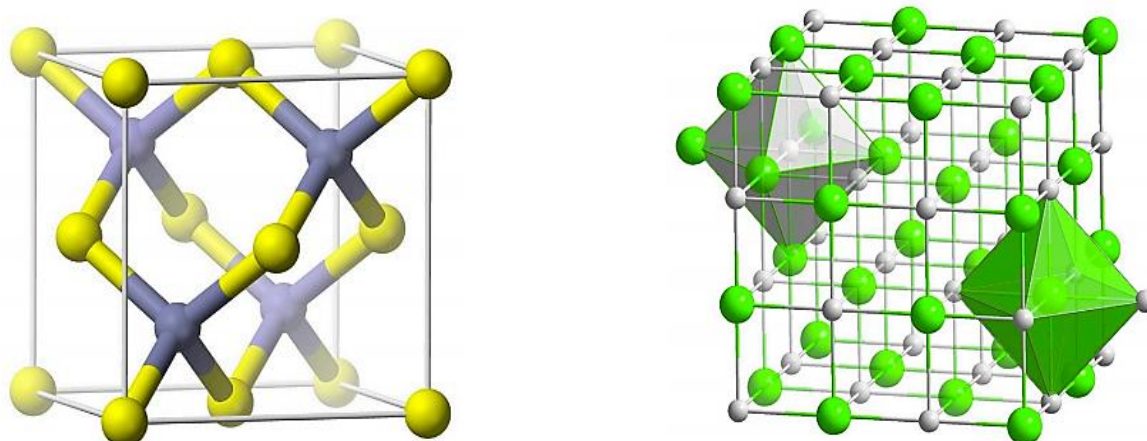


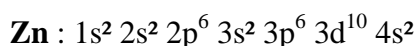
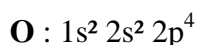
Figure I.5 : Structures cristallographiques sphalérite et halite.

La structure wurtzite du ZnO est la plus stable thermodynamiquement sous les conditions normales de température et de pression. Tous les échantillons étudiés dans le cadre de cette mémoire étant de type wurtzite.

De plus, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40% du volume du cristal, laissant des espaces vides de 0,95Å de rayon. Ainsi, d'autres éléments peuvent se loger dans ces lacunes, par exemple, des dopages par les ions Co^{2+} [22,23], Mn^{2+} [24, 25], Tb^{3+} [26] In^{3+} [27] ou V^{2+} [28] sont possibles. Cela permet ainsi d'expliquer les propriétés particulières de l'oxyde de zinc, en termes de semi-conductibilité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques à l'état solide [29].

I.2.2 Structure électronique de ZnO :

L'oxyde de zinc ZnO est un semi-conducteur à gap direct. La conductivité élevée ($> 5000 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) est possible dans le ZnO de type n, en raison des défauts intrinsèques, des dopants (Al, In, Ga, B, F) ou en combinaison [30]. Les mobilités rapportés des électrons dans les couches minces ZnO sont typiquement de l'ordre ~ 20 à $30 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ [31-33]; par contre la mobilité maximale obtenue dans les cristaux simples de ZnO est $\sim 200 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ [34,35]. Les structures de bandes de l'oxygène et du zinc sont :



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence, les états 4s de zinc constituent la zone de conduction. L'observation de la figure I.6 montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct [36,37], le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point Γ de la zone de Brillouin avec une bande excitonique très large ($=60\text{meV}$) qui est la plus large dans la famille II-VI [38].

De plus, on peut voir sur la figure I.6 l'existence d'alliages de gap plus grand $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ (ZnMgO) ou plus petits $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ (ZnCdO). L'existence de ces alliages permet d'envisager des structures LED à base de puits quantiques, dites hétérostructures, avec par exemple une barrière de ZnMgO et un puits de ZnO, qui permettent d'augmenter les recombinaisons

radiatives par confinement des porteurs et donc d'améliorer le rendement lumineux du dispositif.

Il faut noter cependant que le paramètre de maille de ces alliages varie avec leur composition, ce qui risque de se manifester par l'apparition de dislocations lors de la réalisation des hétérostructures, qui pourraient fortement en dégrader l'efficacité radiative.

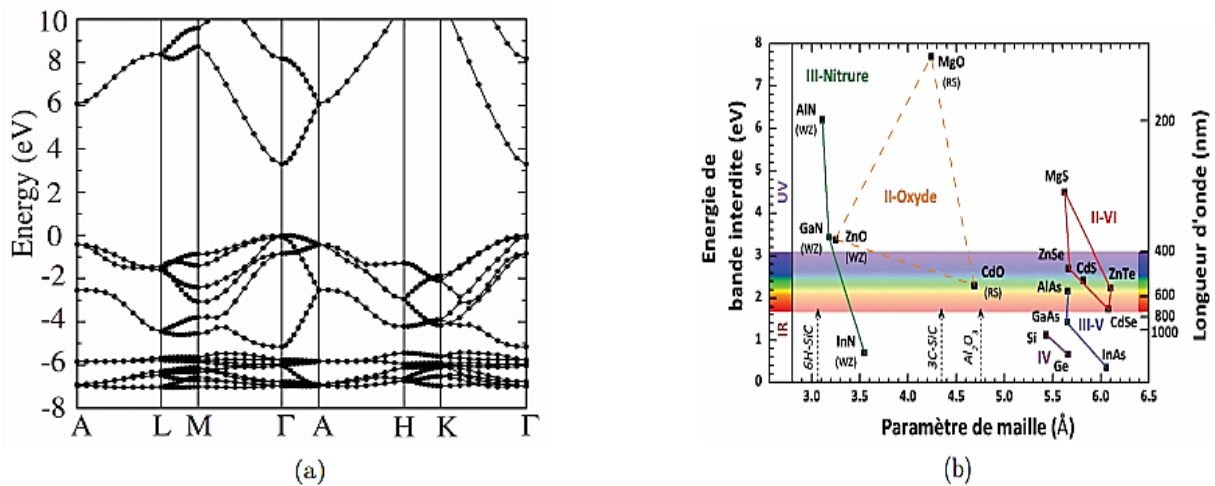


Figure I.6 : (a) Diagramme de bande théorique du ZnO en structure Wurtzite. (b) Énergie de Gap du ZnO et de divers semi-conducteurs en fonction de leur paramètre de maille [52].

A l'état massif, l'oxyde de zinc de type Würtzite est un semi-conducteur caractérisé par un écart énergétique important entre la bande de valence (peuplée) et la bande de conduction (vide). La structure de bande de ZnO est discutée dans de nombreuses publications. [32-39] Le passage d'électrons de la bande de valence à la bande de conduction est possible et assure une conductivité électrique. Selon la pureté du matériau, l'écart énergétique varie et on la considère généralement de 3,35 eV. [40] En outre, les propriétés semi-conductrices de l'oxyde de zinc sont connues depuis 1950 avec les travaux de Wagner. [41, 42]

Comme dans le cas des autres semi-conducteurs de type II/VI, la largeur de la bande interdite, et d'une façon générale la structure électronique est dépendante de la taille des domaines monocristallins du matériau. Quand la taille du domaine monocristallin diminue jusqu'à atteindre la taille nanométrique, la théorie prévoit d'abord un élargissement de la largeur du gap puis l'apparition de niveaux discrets d'énergie par levée de dégénérescence.

Les niveaux d'énergie du monocristal deviennent ainsi représentables, comme pour les molécules, en terme d'orbitales occupées et vides, parmi lesquels on peut distinguer les niveaux HOMO et LUMO. (Figure I.7) Ce phénomène a été abondamment illustré dans la littérature en terme de confinement quantique. [43-47]

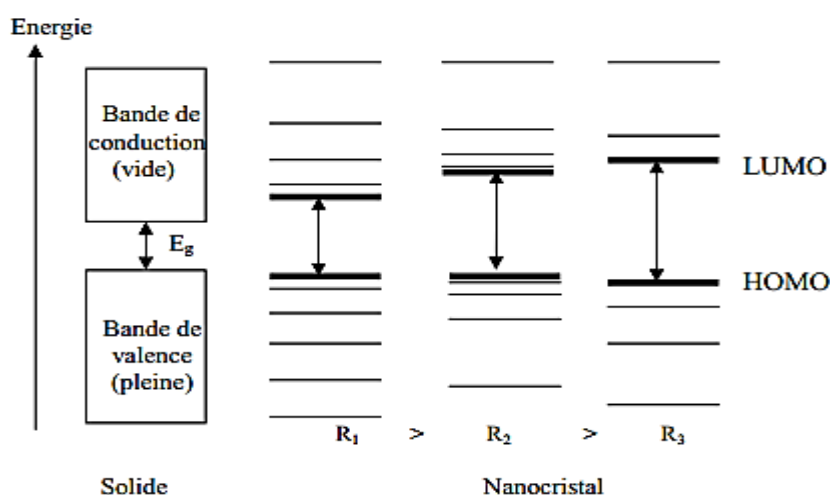


Figure I.7: De l'état massif aux nanocristaux.

Cette ouverture de gap a un effet considérable sur les propriétés physiques et notamment optiques. En effet, sachant qu'un semi-conducteur soumis à une excitation se désexcite en émettant, par fluorescence, des photons d'énergie égale au gap, ces variations de taille du semi-conducteur doivent permettre la modulation de cette émission. Plus les particules sont petites, plus l'émission est décalée vers les longueurs d'onde courtes (grandes énergies) [48-51].

I.2.3 Propriétés optiques et luminescence :

Les propriétés optiques des couches minces dépendent fortement de la méthode d'élaboration, la qualité des couches, le traitement thermique appliqué, le type et la concentration du dopant. Par exemple, un dopage des couches minces de ZnO au Magnésium donne lieu à un décalage du gap optique lorsque la concentration du dopant augmente.

Le ZnO fait partie de la famille des oxydes semi-conducteurs transparents et présente une forte absorption et diffusion des rayonnements ultra-violet. L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction est égal à 2. Sous forme de couche

mince, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction du ZnO en couche mince varie entre 1,90 et 2,20 [53].

La largeur de la bande interdite peut être mesurée de diverses façons. On peut, en particulier, utiliser les mesures d'absorption optique. A basse température il y a très peu de porteurs de charges dans un semi-conducteur intrinsèque. Les semi-conducteurs sont transparents au rayonnement IR. Ils ne deviennent absorbants que lorsque des transitions inter-bandes sont excitées, c'est à dire lorsque l'énergie du photon est suffisante pour faire passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction. On s'attend donc à observer un seuil d'absorption, qui permet de déterminer la largeur de la bande interdite. Dans le cas d'un semi-conducteur à gap direct, l'énergie du photon est directement reliée à la largeur de la bande interdite, $h\nu = E_g$. La modulation du gap est très importante pour les applications en optoélectronique.

La photoluminescence est le processus de retour à l'équilibre d'un matériau préalablement excité par une onde lumineuse. L'absorption d'un photon d'énergie supérieure ou égale au gap du matériau envoie un électron sur la bande de conduction. Il se crée ainsi une paire « électron/trou » dont la cohésion est assurée par l'attraction coulombienne. D'un point de vue quantique, on fait correspondre à cette entité une particule appelée exciton, et qui présente des états d'énergie à l'intérieur du gap. L'exciton peut être libre, lié à une impureté ionisée ou neutre, donneuse ou acceptrice, cette impureté pouvant avoir plusieurs causes : lacune, atome étranger en position interstitielle ou substitutionnelle, dislocation ... Les niveaux d'énergie dépendent de l'environnement de l'exciton. Il s'ensuit diverses recombinaisons excitoniques dont quelques exemples sont illustrés sur la figure I.8.

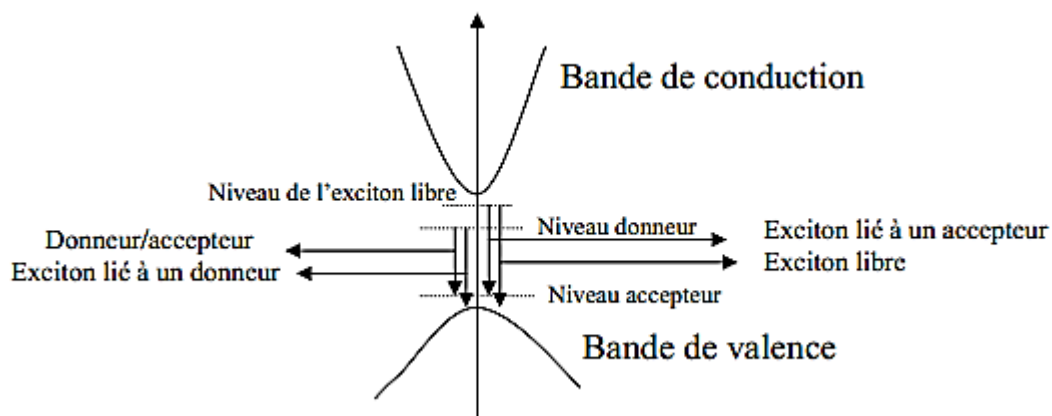


Figure I.8 : Processus de photoluminescence.

Fons et al. [54] ont rapporté que l'étude des propriétés de photoluminescence des couches dans la région du visible peut fournir des informations sur la qualité et la pureté du matériau. Comme la luminescence dépend du dopage du matériau, on utilise cette propriété dans les dispositifs optoélectroniques comme les écrans à tubes cathodiques, les diodes électroluminescentes pour l'affichage couleur, la signalisation ou l'éclairage. Récemment, l'émission des films de ZnO a été étudiée intensivement en raison de son efficacité lumineuse élevée, de sa propriété non ohmique et de sa grande énergie de liaison d'excitation (60 meV).

Le passage à une faible épaisseur fait également intervenir les effets du confinement quantique induit par la diminution de taille, cet effet se concrétise par un déplacement du bord d'absorption vers les grandes énergies et par un élargissement des bandes d'absorption, des pics de photoluminescence et également une augmentation du gap optique du matériau. Sous forme de couche mince, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. Nous situons quelques propriétés optiques au tableau ci-dessous :

Constante diélectrique	$\epsilon_{\perp} = 7.8$ $\epsilon_{//} = 8.7$
Coefficient d'absorption	10 cm^{-1}
Indice de à réfraction 560 nm	1.8 – 1.9
Indice de réfraction à 590 nm	2.013 – 2.029
Largeur de la bande excitonique	60 meV
Transmittance	> 90%

Tableau I.2 : quelques propriétés optiques de ZnO.

I.2.4 Propriétés électriques :

a) ZnO, matériau semi-conducteur : En général le ZnO est un semi-conducteurs de type n, la grande conductivité des couches d'oxydes purs est due à la forte concentration en porteurs (électrons), étant donné que la mobilité dans ces couches est considérablement plus faible que celle en volume du matériau correspondant. La forte

concentration en électrons est attribuée à la déviation par rapport à la stœchiométrie (ou défauts dans la structure) [55].

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau à gap direct [56]. Il y a une certaine anomalie dans la littérature concernant l'énergie du gap; Srikant et Clarke [57] réclament que le gap d'énergie à la température ambiante de ZnO est de 3.3 eV, tandis qu'une bande de valence à la transition de niveau de donneur à 3.15 eV explique le fait qu'une plus petite valeur (typiquement 3.2 eV) est souvent rapportée. Ainsi, le gap à la température ambiante de ZnO peut être placé dans la gamme 3.2 à 3.3 eV [58].

b) Comportement non ohmique de ZnO : De plus, selon l'état de surface de l'oxyde de zinc, il peut avoir un comportement de varistances (comportement non ohmique avec une transition entre l'état conducteur et l'état isolant). Une varistance est connue comme étant un matériau dont sa résistance varie avec la tension. (Figure I.9) [59]



Figure I.9 : Caractéristique d'une varistance.

Une varistance se présente sous forme d'un disque fabriqué à base d'agglomérats de grains de ZnO séparés par une couche riche en Bi_2O_3 responsable de l'effet de varistance. [60-62] Cet effet est dû aux barrières de potentiel aux joints de grains au voisinage desquels sont piégées les charges libres. Les joints de grains représentent des barrières de potentiel que les électrons doivent passer. Plus il y a de joints de grains et plus les électrons sont ralentis, et donc, plus leur mobilité est réduite [63].

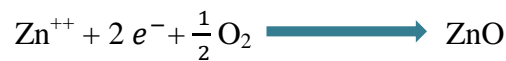
Il est possible de modifier largement les propriétés de l'oxyde de zinc par dopage :

- Soit en s'écartant de la stœchiométrie du ZnO, principalement par l'introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou par la création de lacunes d'oxygène.

- 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-).

La déviation à la stœchiométrie peut être due aux vacances d'anions ou à un excès de cations en position interstitielle. La nature exacte des défauts de structure dans la plupart des cas est encore incertaine.

La réaction de formation de ZnO stœchiométrique :



Actuellement, la conductivité de type p a été obtenue par T.Aoki et al [64], ce qui était impossible avant [65].

Les propriétés électriques des couches minces du ZnO telles que la résistivité électrique, la concentration de porteurs de charges et la mobilité sont déterminées généralement par des mesures d'effet Hall. La résistivité ρ est une grandeur physique d'intérêt selon les domaines d'applications visés. Pour des dispositifs optoélectroniques comme les cellules photovoltaïques, une faible résistivité est préférable afin de faciliter le transport du courant. Pour des applications de transduction électromécanique, on privilégiera une plus grande valeur de ρ pour éviter que les électrons libres masquent le champ électrique créé par effet piézoélectrique.

La résistivité du ZnO s'étend sur plusieurs ordres de grandeurs, avec des valeurs s'étendant de $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ à $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ [66, 67]. Selon les procédés d'élaborations, on aura des films très conducteurs ($\rho=10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$) ou peu conducteurs ($\rho=10^3 \Omega \cdot \text{cm}$). Dans le cas du ZnO, la conductivité électrique est de type n. Des études théoriques ont montré que les lacunes d'oxygène et le zinc interstitiel sont des défauts donneurs peu profonds générant une conductivité électrique de type n [68,69]. D'autres auteurs avancent que l'hydrogène interstitiel est aussi un défaut donneur peu profond pouvant être responsable de la présence des électrons libres [70]. La conductivité électrique de la couche mince de type n dépend de la densité d'électrons (n) dans la bande de conduction et de leur mobilité (μ) :

$$\sigma = e n \mu_n = \frac{1}{\rho}$$

La mobilité μ est une caractéristique des milieux conducteurs et semi-conducteurs. Elle s'exprime en $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$

	ZnO	MgO	CdO
E_g (eV)	3.4	7.8	2.2
m_e^* (m_0)	0.28	0.35	–
m_{hh}^* (m_0)	0.78	1.60 [001], 2.77 [111]	–
m_{lh}^* (m_0)	–	0.35 [001], 0.31 [111]	–
a (Å)	3.2	4.2	4.7
c (Å)	5.2	–	–
Stable crystal structure	Wurtzite	Rocksalt	Rocksalt

Tableau I.3 : Propriétés principales des oxydes binaires II-VI [71,93]

I.2.5 Les propriétés mécaniques :

ZnO est un matériau relativement doux avec une dureté approximative de 4,5 sur l'échelle de Mohs. Ses constantes élastiques sont plus petites que celles des semi-conducteurs III-V pertinents, tel que GaN. La capacité calorifique, la conductivité thermique élevée, la faible dilatation thermique et la température de fusion élevée de ZnO sont bénéfiques pour la céramique. Parmi les semi-conducteurs à liaisons tétraédriques, il a été indiqué que le ZnO a le plus haut tenseur piézoélectrique comparable à celui de GaN et AlN. Cette propriété en fait un important matériel pour de nombreuses applications piézoélectriques, qui requièrent un grand couplage électromécanique.

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

La branche B_1 est inactive. Ces modes de vibrations sont importants pour comprendre les propriétés thermiques, optiques et électriques du cristal. Les bandes résultants de ces modes de phonons peuvent être détecter à basses températures à partir des mesures de

photoluminescence (PL) [94,95]. Les modes des phonons du ZnO ont été très étudiés et modélés [96]. Le tableau I.4 donne une liste des valeurs expérimentales des modes de phonons connus à 300°K [97].

Modes des phonons	Valeurs (cm ⁻¹)
E2 (low)	101
E2 (high)	437
TO (A ₁)	380
LO (A ₁)	574
TO (E ₁)	591

Tableau I.4: Principaux modes des phonons de la structure Wurtzite du ZnO à 300 K déterminés expérimentalement [97].

I.2.6 Propriétés piézoélectriques:

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 O²⁻ et Zn²⁺ le long de l'axe (c). L'opposition des charges ioniques produit des surfaces polaires chargées positivement de Zn (0001) et négativement (000 $\bar{1}$) de O. Ceci est à l'origine de la création de moment dipolaire et d'une polarisation spontanée le long de l'axe (c).

Le ZnO présente l'effet piézoélectrique le plus élevé de tous les semi-conducteurs (constante diélectrique relative égale à 8.75 [98]) 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 Centro-symétriques 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 [99].

I.2.7 Propriétés magnétiques :

Les couches minces de ZnO dopées avec des métaux de transition, sont actuellement très étudiées dans le cadre des recherches sur les propriétés magnétiques des matériaux appelés “ Semiconducteurs magnétiques dilués ” (DMS) [100]. En particulier l'objectif est d'obtenir un DMS ferromagnétique avec une température de Curie supérieure à l'ambiante. Il a été montré que la plupart des métaux de transition peuvent être insérés dans la matrice de ZnO et ce avec des teneurs importantes (5 à 40 % suivant l'ion à insérer) [101].

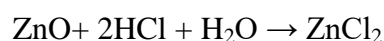
Par exemple l'incorporation du cobalt (Co) dans la matrice du ZnO par ablation laser, a montré un couplage ferromagnétique faible avec une température de Curie proche de l'ambiante alors que pour des couches dopées manganèse (Mn) un couplage antiferromagnétique fort a été mis en évidence [102]. A noter que, dans le cas de Mn, des théoriciens prédisent le passage de l'antiferromagnétisme dans le cas ZnO - type n au ferromagnétisme pour ZnO - type p.

I.3 Propriétés chimiques et catalytiques :

ZnO pur présente comme une poudre blanche, mais elle se produit dans la nature comme la zincite minérale rare, qui contient généralement des impuretés de manganèse et d'autres qui confèrent une couleur jaune à rouge. [103]

Oxyde de zinc cristallin est thermochromique, la modification du blanc au jaune lorsqu'il est chauffé dans l'air et de revenir à blanc en refroidissant [104]. Ce changement de couleur est provoqué par une légère perte d'oxygène dans l'environnement à températures élevées pour former le $Zn_{1+x}O$ non stœchiométrique, où à $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, $x = 0.00007$ [104].

L'oxyde de zinc est un oxyde amphotère. Il est pratiquement insoluble dans l'eau, mais il est soluble dans (dégradé par) la plupart des acides, comme l'acide chlorhydrique [105]:



Les bases dégradent aussi le solide pour donner zincates solubles:



L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4) [106]. En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène, ou encore l'oxydation des phénols. Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre [107]. Des travaux plus récents étudient de nouvelles mises en forme de ZnO pour les applications comme catalyseurs ou capteurs avec de bonnes propriétés chimiques. Un nouveau matériau poreux a été obtenu à basse température dans un réacteur à cavitation acoustique à partir de $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Le processus est basé sur le déclenchement de la réaction entre NH_3 et $\text{Zn}(\text{OH})_2$ par activation ultrasonique en milieu aqueux [108].

I.4 Les semi-conducteurs dopés :

Par opposition aux matériaux conducteurs, les semi-conducteurs possèdent une bande interdite située entre les bandes de valence et de conduction. Le matériau sera alors conducteur si une énergie suffisante est fournie aux électrons pour que ceux-ci occupent partiellement la bande de conduction. La source d'énergie nécessaire pour dépasser cette barrière d'activation peut être thermique ou photonique.

Pour obtenir une bonne transparence dans le visible, le gap doit être préférentiellement supérieur à 3eV. Le matériau absorbera donc uniquement une partie des rayons ultraviolets et non ceux du visible. Étant donné alors l'importance de l'énergie d'activation (assimilable à la largeur de la bande interdite), ces semi-conducteurs à grand gap peuvent être considérés comme isolants et de ce fait, un mécanisme de dopage sera nécessaire pour générer de la conduction électronique. Le dopage provoquera l'apparition de porteurs libres afin de conserver l'électro-neutralité. Si la charge de compensation est un électron, le semi-conducteur sera de type n et si la charge est un trou, le semi-conducteur sera de type p.

Il existe une classe de semi-conducteurs qui réunit la propriété de transparence à celle de conduction électronique : les TCO (transparent conductive oxides) ou oxydes transparents conducteurs. Présentant une grande conductivité, de l'ordre de 10^3S/cm [109], qui reste néanmoins inférieure à celle des métaux (10^5S/cm [110]).

Pour conférer à un matériau des propriétés de transparence et de conduction électronique, le choix des éléments chimiques et des structures cristallographiques est crucial. Comme énoncé précédemment, pour qu'un matériau oxyde soit transparent dans le visible (non absorbant). Les transitions électroniques entre les orbitales $2p$ de l'oxygène, constituant majoritairement la bande de valence, et les premières orbitales vides des cations métalliques (bande de conduction) doivent être d'énergie supérieure à 3eV. Les métaux et l'oxygène doivent donc présenter une différence d'électronégativité suffisante. La présence de couche d partiellement remplies crée une absorption dans le visible et ces éléments, au degré d'oxydation approprié, sont à proscrire. Compte tenu de la proximité d et s orbitales d et s ainsi que des possibilités de recouvrement, il vaut mieux s'orienter vers des oxydes de cations dont la structure électronique est de type $(n-1)d^{10}ns^0$. Ainsi, la majorité des études sur les TCO portent sur le zinc, l'étain, l'indium, le gallium et le cadmium.

Outre l'avantage de ces cations d'avoir une couche électronique $(n-1)d$ totalement remplie (pas de transitions $d-d$ possibles), la bande de conduction, parce qu'elle est constituée de l'orbitale ns du cation, est une bande très étalée en énergie. Or, des études ont montré que, pour avoir de bons TCO, il fallait une grande dispersion de la bande de conduction, permettant une meilleure mobilité des électrons et donc une meilleure conduction. La grande dispersion de la bande de conduction est aussi induite par une forte hybridation cation-cation permise par la présence de chaînes infinies de sites tétraédriques ou octaédriques, reliés entre eux par les faces voire les arêtes pour les octaèdres et les sommets pour les tétraèdres. Par ailleurs, il semble qu'une coordination élevée et symétrique des anions (oxygènes) soit aussi plutôt favorable [111].

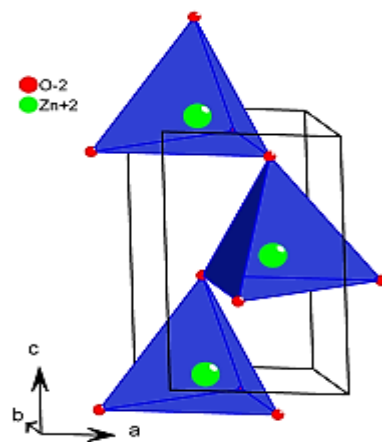


Figure I.10: L'une des structures cristallines des matrices TCO les plus usuelles (ZnO).

I.4.1 ZnO dopé au magnésium (Mg) :

L'oxyde de zinc est un matériau de choix pour une application dans les dispositifs optoélectroniques tels que des cellules solaires et miroirs d'affichage à cristaux liquides. Cependant ZnO présente des limites dans l'application dans le cas des dispositifs optiques car son gap n'est pas assez large, Ceci justifie le dopage de ZnO par l'élément Mg pour l'obtention de l'alliage ternaire $Zn_{1-x}Mg_xO$. Ce nouveau matériau qui présente une plus large bande interdite que ZnO a reçu une grande attention en raison de ses applications potentielles dans les dispositifs optoélectroniques en ultraviolet [112,113]. Ces nouvelles couches minces $Zn_{1-x}Mg_xO$ ont émergé comme l'un des composés importants des semi-conducteurs en raison de la forte énergie de liaison et de la bande interdite qui varie entre 3.37eV et 6.7eV. Cet écart est fonction de la teneur d'ajout de Mg de 0.0 jusqu'à 1.0.

Ces caractéristiques intéressantes leurs permettent d'être particulièrement attractifs pour des applications dans les dispositifs qui opèrent dans le domaine bleu-vert. Beaucoup d'autres avantages font de $Zn_{1-x}Mg_xO$ un excellent candidat pour la génération avenir des diodes à émission en lumière UV, contacte ohmique transparent pour les cellules solaires, des capteurs ainsi que des dispositifs fonctionnant à haute température et dans des environnements délicats.

Selon la théorie de Schmidt-Grund, la teneur en Mg dans $Zn_{1-x}Mg_xO$ est avantageuse dans le cas des émetteurs de lumière excitonique [114]. De plus, les applications de la couche de $Zn_{1-x}Mg_xO$ sur une couche de chalcopyrite peut améliorer l'efficacité globale en diminuant la perte de l'absorption [115,116]. La couche de $Zn_{1-x}Mg_xO$ peut aussi être utilisée dans les puits quantiques multiples ZnO/ZnMgO [117].

L'étape cruciale dans l'ingénierie de réalisation de ces couches minces est de pouvoir créer des couches de barrière et de puits quantiques par le biais de dispositifs de structures hétérogènes.

Les couches minces de $Zn_{1-x}Mg_xO$ sont également utilisées dans la fabrication de fenêtres intelligentes grâce à la possibilité de modulation de la lumière transmise. Des lasers à base de couches minces de $Zn_{1-x}Mg_xO$ ont été réalisés par Chan et al. [118], et sont obtenus par jets moléculaires assistés par plasma, en vue de les appliquer dans des dispositifs

photoniques. Récemment, une méthode d'électrodéposition des ions a été développée pour des applications dans des dispositifs photovoltaïques [119].

Plusieurs travaux ont été consacrés à l'étude des couches minces $Zn_{1-x}Mg_xO$ déposées par la technique de pulvérisation pyrolytique, mais la relation entre les conditions d'élaboration, la microstructure, la morphologie, et les propriétés optiques et électriques reste ambiguë.

Les couches minces de $Zn_{1-x}Mg_xO$ sont réalisées en utilisant une grande variété de techniques dues à la diversité des applications de ce matériau. Elles peuvent être obtenues en opérant en phase liquide ou phase vapeur, et par des procédés physiques ou chimiques. Parmi les techniques employées pour leur élaboration en couche mince, la pulvérisation cathodique, le dépôt chimique en phase vapeur, la pulvérisation pneumatique, l'évaporation sous vide, et l'évaporation réactive activée. Les résultats obtenus varient beaucoup d'une technique à l'autre, d'un auteur à l'autre, suivant aussi l'application visée.

Le choix préféré pour l'ingénierie de la bande interdite en ZnO est d'alliage avec le même groupe (II-VI). Des composés d'oxydes et des tentatives ont été faites pour déposer les ternaires semi-conducteurs alliés sur divers substrats en utilisant MgO, CdO et ZnS. Il est important de noter que tous ces composés ne sont pas iso-structuraux en wurtzite ZnO, et les rayons ioniques de Mg^{2+} (0,65 Å) est relativement proche de celle de Zn^{2+} (0,74 Å), tandis que Cd et S ont beaucoup plus de rayons. Par conséquent, une faible variation de paramètre de maille avec une faible déformation de la structure est prévue dans le film d'alliage ternaire en utilisant MgO par rapport à la wurtzite hôte ZnO. La largeur de la bande adaptée de compositions d'alliage sont en treillis adapté à ZnO, est utile pour la fabrication d'hétérostructures fonctionnelles pour des applications de dispositifs optoélectroniques. L'alliage de MgO en ZnO a été étudié largement par rapport à d'autres composés.

Ohtomo et al [120] déposés de haute qualité, une seule phase wurtzite de $Zn_{1-x}Mg_xO$ films minces sur substrat de saphir à 600°C avec contenu en Mg jusqu'à 33% en poids, et rapporté état d'une augmentation linéaire de la largeur de bande (E_g) avec teneur en Mg de 3,3 à 4,0 eV. Des observations similaires ont été faites dans un apparenté étude dans laquelle une teneur en Mg est supérieur ~0.34, vu dans le film en utilisant une cible en alliage de composition $Zn_{0.80}Mg_{0.20}O$ et une augmentation de la largeur de bande à 4,05 eV a été noté, par rapport à la bande interdite de 3,3 eV pour ZnO [121,122].

Selon le diagramme de phase binaire [123], la solubilité de Mg dans ZnO est limitée au maximum à seulement 4% d'atomes, et la maille conserve son unité de structure hexagonale. Ce problème peut être surmonté en utilisant des dépôts USP, ainsi il est possible de fabriquer des films en solution solide bien supérieure à la limite de solubilité thermodynamique

Contrairement à ceci, la solubilité de ZnO dans MgO est de 40 à 50 % d'atomes [124]. Les travaux effectués jusqu'à présent indiquent que la limite de solubilité de Mg dans ZnO dépend des paramètres de croissance et de la technique utilisée.

Références bibliographiques du premier chapitre

- [1] P. Baud, H. Brusset, J. Jousot-Dubien, J. Lamure, P. Pascal, Nouveau traité de chimie minérale, ed. M.e. Cies. Vol. 5. 1962, Paris. 188.
- [2] Schulz, D.; et al. (2008). "Inductively heated Bridgman method for the growth of zinc oxide single crystals". *Journal of Crystal Growth* **310** (7–9): 1832.
- [3] Baruah, S. and Dutta, J.; Dutta (2009). "Hydrothermal growth of ZnO nanostructures". *Sci. Technol. Adv. Mater.* (free download) **10**: 013001. Bibcode:2009STAdM..10a3001B. doi:10.1088/1468-6996/10/1/013001.
- [4] Baruah, Sunandan; Thanachayanont, Chanchana; Dutta, Joydeep (2008). "Growth of ZnO nanowires on nonwoven polyethylene fibers". *Science and Technology of Advanced Materials* (free download) **9** (2): 025009. Bibcode:2008STAdM...9b5009B. doi:10.1088/1468-6996/9/2/025009.
- [5] Takahashi, Kiyoshi; Yoshikawa, Akihiko; Sandhu, Adarsh (2007). *Wide bandgap semiconductors: fundamental properties and modern photonic and electronic devices*. Springer. p. 357. ISBN 3-540-47234-7.
- [6] M. Wautelet, J. Robert, *Chimie nouvelle*, 90, 101 (2005)
- [7] P.H. Miller, *Phys. Rev.*, 60, 890 (1941)
- [8] C. Klingshirn, *Chem. Phys. Phys. Chem.*, 8, 782 (2007)
- [9] www.isiknowledge.com
- [10] O. Madelung, "Semiconductors Basic Data" Ed. Springer Verlag, Berlin, (1996)
- [11] W. Yang, R.D. Vispute, S. Choopun, R.P. Sharma, T. Venkatesan, H. Shen, *Appl. Phys. Lett.*, 78, 2787 (2002)
- [12] Y.S. Park, C.W. Litton, T.C. Collins, D.C. Reynolds, *Phys. Rev.*, 143, 512 (1966)
- [13] S.J. Pearton, D.P. Norton, K. Ip, Y.W. Heo, T. Steiner, *Prog. in Mater. Sc.*, 50, 293 (2005)

- [14] W.L. Bragg. The crystalline structure of zinc oxide. *Philos. Mag.* **6**, 647–651 (1920).
- [15] R. Reeber. Lattice parameters of ZnO from 4.2 ° to 296 ° K. *J. Appl. Phys.* **41**, 5063 – 5066 (1970).
- [16] S. Desgreniers. High-density phases of ZnO : Structural and compressive parameters. *Phys. Rev. B* **58**, 14102 (1998).
- [17] A.B.M.A. Ashrafi, A. Ueta, A. Avramescu, H. Kumano, I. Suemune, Y.W. Ok, and T.Y. Seong. Growth and characterization of hypothetical zinc-blende ZnO films on GaAs (001) substrates with ZnS buffer layers. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 550 (2000).
- [18] C. Bates and W. White. New high-pressure polymorph of zinc oxide. *Science* **137**, 993 (1962).
- [19] S. Desgreniers. High-density phases of ZnO : Structural and compressive parameters. *Phys. Rev. B* **58**, 14102 (1998).
- [20] S. Choopun, R.D. Vispute, W. Yang, R.P. Sharma, T. Venkatesan, and H. Shen. Realization of band gap above 5.0 eV in metastable cubic-phase MgZnO alloy films. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1529 (2002).
- [21] C. Bundesmann, M. Schubert, A. Rahm, D. Spemann, H. Hochmuth, M. Lorenz, and M. Grundmann. Infrared dielectric function and phonon modes of Mg-rich cubic Mg(x)Zn(1-x)O (x > 0.67) thin films on sapphire (0001). *Appl. Phys. Lett.* **85**, 905–907 (2004).
- [22] K. Ueda, H. Tabata, T. Kawai, *Appl. Phys. Lett.*, (2001), 79, 988.
- [23] A.C. Tuan, J.D. Bryan, A.B. Pakhomov, V. Shutthanandan, S. Thevuthasan, D.E. McCready, D. Gaspar, M.H. Engelhard, J.W. Rogers Jr., K. Krishnan, D.R. Gamelin, S.A. Chambers, *Phys. Rev. B*, (2004), 70, 054424.
- [24] P. Sharma, A. Gupta, K.V. Rao, F.J. Owens, R. Sharma, R. Ahura, J.M. Osorio Guillen, G.A. Gehring, *Nature Mater.*, (2003), 2, 673.

- [25] N.S. Norberg, K.R. Kittilstved, J.E. Amonette, R.K. Kukkadapu, D.A. Schwartz, D.R. Gamelin, *J. Am. Chem. Soc.*, (2004), 126, 30.
- [26] A.S. Pereira, M. Peres, M.J. Soares, E. Alves, A. Neves, T. Monteiro, T. Trindade, *Nanotechnology*, (2006), 17, 834.
- [27] C. Messaoudi, S. Abd-lefdil, D. Sayah, M. Cadene, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, (1998), 1, 181.
- [28] H. Saeki, H. Tabata, T. Kawai, *Chem. Comm.*, (2001), 120, 439.
- [29] P. Baud, H. Brusset, J. Jousot-Dubien, J. Lamure, P. Pascal, *Nouveau traité de chimie minérale*, ed. M.e. Cies. Vol. 5. 1962, Paris. 188.
- [30] V. Srikant, D. R. Clarke, *J. App. Phys.*, 83 (1998) 5447.
- [31] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, *App. Phys. Lett.*, 80 (2002) 3518.
- [32] F.K. Shan, Y.S. Yu, *journal of the European Ceramic Society*. (2003).
- [33] U. Rössler, *Phys. Rev.*, (1969), 184, 733.
- [34] L. Brus, *J. Phys. Chem.*, (1986), 90, 2555.
- [35] A. Teke, Ü. Özgür, S. Dogan, X. Gu, H. Morkoç, B. Nemeth, J. Nause, H.O. Everitt, *Phys. Rev. B*, (2004), 70, 195207.
- [36] Y. Mi, H. Odaka, S. Iwata, *Japoneese J. Appl. Phys.*, (1999), 38, 3453.
- [37] L. Brus, *The Journal of Quantum Electronics*, (1 986), QE-22, 1909.
- [38] M.L. Steigerwald, L. Brus, *Acc.Chem. Res.*, (1990), 23, 183.
- [39] L. Brus, *J.Chem. Phys.*, (1983), 79, 5566.
- [40] S.J. Pearton, C.R. Abernathy, M.E. Overberg, G.T. Thaler, D.P. Norton, N.Theodoropoulou, A.F. Hebard, Y.D. Park, F. Ren, J. Kim, L.A., Boatner, *J. Appl.Phys.*, (2003), 93, 1.
- [41] P. Baud, H. Brusset, J. Jousot-Dubien, J. Lamure, P. Pascal, *Nouveau traité de chimie minérale*, ed. M.e. Cies. Vol. 5. 1962, Paris. 188.

- [42] C. Wagner, J. Chem. Phys., (1950), 18, 69.
- [43] A.F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, C.G. Van de Walle, Phys. Rev. B, (2000), **61**, 15019.
- [44] C.G. Van de Walle, Physica B, (2001), **308-310**, 899.
- [28] K.F. Lin, H.M. Cheng, H.C. Hsu, L.J. Lin, W.F. Hsieh, Chem. Phys. Lett., (2005), **409**, 208.
- [45] R. Viswanatha, S. Sapra, B. Satpati, P.V. Satyam, B.N. Dev, D.D. Sarma, J. Mater. Chem., (2004), 14, 661.
- [46] A.P. Alivisatos, Science, (1996), 271, 933.
- [47] D.J. Norris, M.G. Bawendi, Phys. Rev. B, (1996), 53, 16338.
- [48] S. Berciaud, L. Cognet, P. Tamarat, B. Lounis, Nano Lett., (2005), 5, 515.
- [49] A.L. Efros, M. Rosen, M. Kuno, M. Nirmal, D.J. Norris, M. Bawendi, Phys. Rev. B, (1996), 54, 4843.
- [50] Q. Dai, S. Kan, D. Li, S. Jiang, H. Chen, M. Zhang, S. Gao, Y. Nie, H. Lu, G. Zou, Mater. Lett., (2006), 60, 2925.
- [51] E.A. Meulenkaamp, J. Phys. Chem. B, (1998), 102, 5566.
- [52] A. Janotti et C. G. Van de Walle. « Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor ». Reports on Progress in Physics 72.12 (2009), p. 126501 (cf. p. 25, 108, 110–111).
- [53] E. M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, Thin Solid Films. Vol. 348 (1999) 165.
- [54] P. Fons, K. Iwata, S. Niki, A. Yamada, K. Matsubara, J. Cryst. Growth 201-202 (1999) 627.
- [55] AMRANI Bouhalouane, « Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectrique d'oxyde de zinc obtenue par pulvérisation cathodique pour les applications SAW », thèse de magister, université des sciences et de la technologie d'Oran (2003).

- [56] S. M. Sze, Physics of semiconductor devices. New York: John Wiley & Sons, second ed.1981.
- [57] V. Srikant and D. R. Clarke, J. Appl. Phys., vol. 83, pp. 5447–5451, May 1998.
- [58] Randy L. Hoffman « Development, Fabrication, and Characterization of Transparent Electronic Devices », degree of Master of Science, Oregon State University.(2003).
- [59] T.K. Gupta, J. Ceram. Soc., (1990), 73, 1817.
- [60] <http://ieeexplore.ieee.org/iel5/7056/19030/00879690.pdf>.
- [61] L. Hozer, Semiconductor Ceramics, Grain Boundary Effects. in Physics applications, ed. E. Horwood. 1994, Warszawa. 51.
- [62] S.C. Pillai, J.M. Kelly, D.E. McCormack, P. O'Brien, R. Ramesh, J. Mater. Chem., (2003), 13, 2586.
- [63] K. Djembo-Taty, L. Plaindoux, J. Kossanyi, J.C. Ronfard-Haret, J. Chim. Phys. & Phys-Chim. Bio, (1991), **95**, 595-616.
- [64] T. Aoki, Y. Shimizu, A. Miyake, A. Nakamura, Y. Nakanishi and Y. Hatanaka, Phys. Stat. Sol. (b) 229, No.2, pp. 911-914 (2002).
- [65] AMRANI Bouhalouane, « Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectrique d'oxyde de zinc obtenue par pulvérisation cathodique pour les applications SAW », thèse de magister, université des science et de la technologie d'Oran (2003).
- [66] M. Bouderbala, S. Hamzaoui, B. Amrani, A.H. Reshak, M. Adnane, T. Sahraoui, M.Zerdali, Physica B 403 (2008) 3326–3330.
- [67] A. Bedia, F.Z. Bedia, M. Aillerie, N. Maloufi, S. Ould Saad Hamady, O. Perroud, B.Benyoucef, Opt. Mater. 36 (7) (2014) 1123–1130.
- [68] M. D. McCluskey, S.J. Jokela, J. Appl. Phys. 106(7) (2009) 071101.
- [69] K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, J. A. Voigt, Appl. Phys. Lett. 68 (3) (1996) 403.
- [70] C. G. Van de Walle, Physical Review Letters 85 (2000) 1012.

- [71] S. Adachi, Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors, John Wiley and Sons, Ltd, West Sussex, England, 2005.
- [72] D. I. Florescu, L. G. Mourokh, F. H. Pollak, D. C. Look, G. Cantwell, X. Li, J. Appl. Phys. 91 (2002) 890.
- [73] W. N. Lawless, T. K. Gupta, J. Appl. Phys. 60 (1986) 607.
- [74] D. C. Look, B. Clafin, Y. I. Alivov, S. J. Park, Phys. Stat. Sol. (a) 201 (2004) 2203.
- [75] S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip, Y. W. Heo, T. Steiner, Prog. Mater. Sci. 50 (2005) 293.
- [76] H. Yoshikawa, S. Adachi, Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) 6237.
- [77] N. Ashkenov, B. M. Mbenkum, C. Bundesmann, V. Riede, M. Lorenz, D. Spemann, E. M. Kaidashev, A. Kasic, M. Schubert, M. Grundmann, G. Wanger, H. Neumann, V. Darakchieva, H. Arwin, B. Monemar, J. Appl. Phys. 93 (2003) 126.
- [78] X. W. Sun, H. S. Kwok, J. Appl. Phys. 86 (1999) 408.
- [79] W. Walukiewicz, Phys. Rev. B 50 (1994) 5221.
- [80] C. G. van de Walle, Phys. Rev. Lett. 85 (2000) 1012.
- [81] C. G. van de Walle, D. B. Laks, G. F. Neumark, S. T. Pantelides, Phys. Rev. B 47 (1993) 9425.
- [82] U. Grossner, S. Gabrielsen, T. M. Borseth, J. Grillenberger, A. Y. Kuznetsov, B. G. Svensson, Appl. Phys. Lett. 85 (2004) 2259.
- [83] L. Liao, J. C. Li, D. F. Wang, C. Liu, C. S. Liu, Q. Fu, L. X. Fan, Nanotech. 16 (2005) 985.
- [84] Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, H. Yan, Adv. Mater. 15 (2003) 353.
- [85] Z. L. Wang, J. Phys. Cond. Matter 16 (2004) R829.
- [86] D. J. Sirbully, M. Law, H. Q. Yan, P. D. Yang, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 15190.

- [87] D. C. Look, Mater. Sci. Eng. (b) 80 (2001) 383.
- [88] J. G. E. Gardeniers, Z. M. Rittersma, G. J. Burger, J. Appl. Phys. 83 (1998) 7844.
- [89] D. P. Norton, S. J. Pearton, A. F. Hebard, N. Theodoropoulou, L. A. Boatner, R. G. Wilson, Appl. Phys. Lett. 82 (2003) 239.
- [90] J. Nause, Comp. Semicond. 11 (2005) 29.
- [91] H. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain, C. Jagadish, Semiconducting transparent thin films, Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, 1995.
- [92] D. C. Look, D. C. Reynolds, J. W. Hemsky, R. L. Jones, J. R. Sizelove, Appl. Phys. Lett. 75 (1999) 811.
- [93] T. Makino, Y. Segawa, M. Kawasaki, H. Koinuma, Semicond. Sci. Technol. 20 (2005) S78.
- [94] Ozgur, U., Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, et al., Journal of Applied Physics, 2005. 98(4) 041301-103.
- [95] Meyer, B.K., H. Alves, D.M. Hofmann, W. Kriegseis, et al., physica status solidi (b), 2004. 241(2) 231-260.
- [96] Look, D.C., D.C. Reynolds, C.W. Litton, R.L. Jones, et al., Applied Physics Letters, 2002. 81(10) 1830-1832.
- [97] Kang, H.S., B.D. Ahn, J.H. Kim, G.H. Kim, et al., Applied Physics Letters, 2006. 88(20).
- [98] S. J. Chen, Y. C. Liu, H. Jiang, Y. M. Lu, J. Y. Zhang, D. Z. Shen, X. W. Fan. Journal of Crystal Growth. Vol. 285 (2005) 30. [39] M. Link , Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy I (2006).
- [99] M. Link , Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy I (2006).
- [100] K-C. Kim, E-K. Kim, Y-S Kim, Superlattices and Microstructures. Vol. 42 (2007) 246–250.
- [101] Y. Zheng, J.C. Bouilliard, D. Demaille, Y. Bernard, J.F. Petroff, J. Cryst. Growth 274 (2005) 156.

- [102] M. Ivill, D.P. Norton, A.F. Hebard and J. Kelly, Abs. 969, 204th Meeting, The Electrochemical Society, Inc (2003).
- [103] Klingshirn, C. (2007). "ZnO: Material, Physics and Applications". *ChemPhysChem* **8** (6): 782–803. doi:10.1002/cphc.200700002. PMID 17429819.
- [104] Wiberg, E. and Holleman, A. F. (2001). *Inorganic Chemistry*. Elsevier. ISBN 0-12-352651-5. a
- [105] Greenwood, Norman N.; Earnshaw, Alan (1997). *Chemistry of the Elements* (2nd ed.). Butterworth-Heinemann. ISBN 0-08-037941-9.
- [106] J. M. Davidson, C. H. Lawrie and K.sohail *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 34 (1995) 2981.
- [107] T. R. Rubin, J. G. Calvert, G. T. Tankin, W. Mac-Nevvin, *J. Am. Chem. Vol.* 57 (1953) 2850.
- [108] Y. Iida, *AIST today*. Vol. 3 (2003) 14.
- [109] C.F. Bohren and D.R. Huffman. *Absorption and scattering of light by small particles*. New York, 1998. ISBN 0471293407.
- [110] ROY G. Gordon. Criteria for choosing transparent conductors. *MRS Bulletin*, 25 :52-57,2000.
- [111] H. Mizoguchi and P. M Woodward. Electronic structure studies of main group oxides possessing edge-sharing octahedra : Implication for the design of transparent conducting oxides. *Chemistry of Materials*, 16 :5233-5248,2004.
- [112] S.J. Pearton, D.P. Norton, Y.W. Heo, T. Steiner, Recent progression processing and properties of ZnO, *Prog. Mater. Sci.*50 (2005)293–340.
- [113] P. Bhattacharya, R.R. Das, R.S. Katiyar, Fabrication of stable wide-band-gap ZnO/MgO multilayer thin films, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003)10–12.
- [114] R. Schmidt- Grund, A. Carsten, B. Rheinlander, D. Spemann, H. Hochmut, G. Zimmermann, M. Lorenz, M. Grundmann, *J. Appl. Phys.* 99 (2006) 123701–123707.
- [115] Ch.-H. Fischer, M. Bär, Th. Glatzel, I. Lauermann, M.C. Lux-Steiner. *Sol. Cells* 90 (2006)1471–1485.
- [116] N.G. Dhere, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 91 (2007)1376–1382.

- [117] H. Matsui, H. Tabata, N. Hasuike, H. Harima, J. Appl. Phys. 99 (2006) 024902–024908.
- [118] R. Schmidt- Grund, A. Carsten, B. Rheinlander, D. Spemann, H. Hochmut, G. Zimmermann, M. Lorenz, M. Grundmann, J. Appl. Phys. 99 (2006) 123701–123707.
- [119] Ch.-H. Fischer, M. Bär, Th. Glatzel, I. Lauermann, M.C. Lux-Steiner. Sol. Cells 90 (2006)1471–1485.
- [120] A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Koida, K. Masubuchi, H. Koinuma, Y. Sakurai, Y. Yoshida, T. Yasuda and Y. Segawa, Appl. Phys. Lett. 72 (1998) 2466.
- [121] W. Yang, R.D. Yispute, S. Choopun, R.P. Sharma, T. Venkatesan and H. Shen, Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 2787.
- [122] D. Spemann, E.M. Kaidashev, M. Lorenz, J. Vogt and T. Butz, Nuc. Instrum. and Methods in Phys. Res. B 219–220 (2004) 89.
- [123] T. Makino, Y. Segawa, M. Kawasaki, A. Ohtomo, R. Shiroki, K. Tamura, T. Yasuda, H. Koinuma, Appl. Phys. Lett. 78, 1237 (2001).
- [124] E.R. Segnit, A.E. Holland, J. Am. Ceram. Soc. 48 (1965) 412.

CHAPITRE II

LES PROCESSUS DE FORMATION DES MATERIAUX EN COUCHES MINCES

« Tout obstacle renforce la détermination. Celui qui s'est fixé un but n'en change pas »

Léonard De Vinci

Nous nous focaliserons dans ce chapitre sur les nanostructures de ZnO et les différentes techniques utilisées pour leur synthèse. Parmi les méthodes proposées dans la littérature, nous avons choisi un procédé de croissance adapté pour l'élaboration de nos films minces et nous décrirons en détail son fonctionnement.

Une couche mince d'un matériau donné est par définition un empilement d'atomes dont l'épaisseur est fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en nanomètres. La différence essentielle entre l'état massif et l'état de couche mince est liée au fait que dans le premier état on néglige généralement le rôle des limites dans les propriétés tandis que dans le cas des couches minces c'est l'inverse. Donc plus l'épaisseur est faible plus cet effet de bi-dimensionnalité est exacerbé. Inversement, lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra insignifiant et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif.

En réalité, cette dernière définition d'une couche mince est celle des scientifiques qui s'intéressent aux nanomatériaux (les physiciens et les chimistes, en particulier). Certains auteurs définissent plus généralement une couche mince, un revêtement dont une des dimensions, en l'occurrence l'épaisseur, varie de quelques couches atomiques ($\sim 10 \text{ \AA}$) à une dizaine de micromètres.

En outre, lorsqu'on diminue la taille d'un objet pour atteindre une taille nanométrique, les propriétés physiques de ces objets s'en trouvent modifiées. La synthèse de micro et nano systèmes n'est pas une simple miniaturisation des matériaux c'est un bouleversement complet des lois de la physique que nous connaissons. A l'échelle de l'atome, les propriétés des matériaux (conductivité, point de fusion, opacité...) changent du tout au tout. Si à l'échelle macroscopique l'effet collectif de millions d'atomes prédomine, en isolant quelques atomes contenus dans des nanostructures, des comportements particuliers apparaissent, liés par exemple, à l'augmentation prodigieuse du nombre d'atomes localisés à leur surface. Il en découle des propriétés optiques, mécaniques, électriques nouvelles. Le cuivre par exemple devient élastique, les métaux isolants et le carbone quant à lui devient plus dur que l'acier. C'est pourquoi certains parlent de "tournant nanotechnologique".

Les couches minces font désormais partie intégrante de notre vie. Leur développement connaît une forte hausse et d'après la NSF (National Science Fondation), les produits issus des nanotechnologies devraient générer un marché de mille milliards de dollars. Si cette prévision s'avère juste, cette technologie aura connu le développement le plus rapide de toute l'histoire. et sans être exhaustifs, on peut citer les domaines d'applications suivants :

- ✓ Production d'énergie solaire par conversion photovoltaïque : utilisation des matériaux de différents types de conduction électrique pour transformer directement la lumière en énergie électrique (exemple: les cellules solaires à base de silicium amorphe).
- ✓ En microélectronique, pour la fabrication de composants passifs (résistances, condensateurs de très haute précision et stabilité), de composants actifs à base de transistors TFT : Thin Film Transistors); la réalisation d'écrans plats LCD....etc.
- ✓ Fabrication de revêtements optiques : revêtements anti-réflexion, filtres de toutes sortes, polariseurs, etc.
- ✓ Couches conductrices transparentes servant d'électrodes pour les cellules solaires (exemple : ZnO et en général les oxydes TCO pour *Transparent Conducting Oxides.*)

- ✓ Composants magnétiques
- ✓ Composants chimiques et biologiques : les transistors à effet de champ MOS peuvent servir de structure pour la réalisation de capteurs sensibles aux ions ou aux espèces chimiques.
- ✓ Capteurs : les plus courants réalisés en couches minces sont actuellement les capteurs de température, de contraintes, de pression, d'humidité, de rayonnement infrarouge, de vitesse et de débit.

II.1 Les applications de ZnO en couche mince :

L'étude et la croissance de l'oxyde de zinc reconnaît une inspiration très importante depuis une dizaine d'années en raison de ses propriétés vitales attractives et des progrès techniques réalisés en matière de synthèse des couches minces. Les applications de l'oxyde de zinc sont multiples. Pendant de nombreuses années elles se sont situées dans l'industrie chimique et pharmaceutique (Il peut, par exemple, être utilisé dans des produits cosmétiques en tant que filtre UV dans les crèmes solaires). Actuellement de nouvelles voies de recherches dans

certains domaines d'applications tels les transducteurs piézo-électriques, les guides d'onde optiques, les media acousto-optiques, les senseurs de gaz conducteurs, les varistances.

II.1.1 Application aux photopiles solaires :

Les progrès réalisés durant les dernières années dans la filière des photopiles solaires en couches minces à base de ZnO sont remarquables. La structure de base d'une telle cellule est donnée par la figure II.1 :

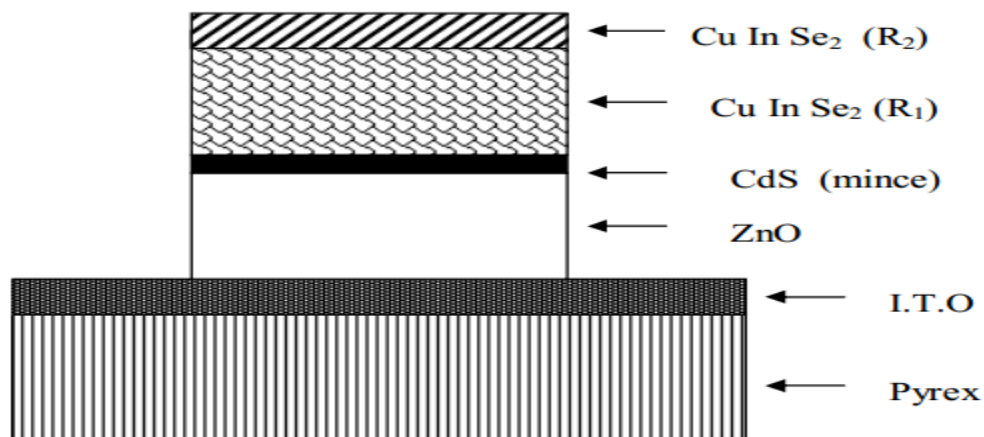


Figure II.1: Coupe de la cellule $\text{CuInSe}_2 (R_2/R_1)/\text{CdS (mince)}/\text{ZnO}/\text{I.T.O}/\text{Pyrex}$.

Cette cellule solaire est composée d'un empilement des couches déposées suivant l'ordre suivant :

Une électrode transparente et conductrice d'I.T.O (oxyde d'indium dopé étain) est déposée sur une lame de pyrex et utilisée comme contact arrière.

Ensuite une couche d'oxyde de zinc "ZnO" non dopée ou dopée à l'Al ou à l'In est déposée sur la couche d'I.T.O.

Pour former la jonction, on dépose le CuInSe_2 en deux étapes :

- Une première couche R_1 de grande résistivité ($r = 10\text{KW cm}$; $e = 1$ à $1.5 \mu\text{m}$) formant l'hétérojonction avec le CdS mince.
- Une deuxième couche de faible résistivité ($r = 10^{-1}\text{W cm}$; $e = 0.8$ à $1 \mu\text{m}$) permettant la prise de contact et jouant le rôle de miroir pour les porteurs minoritaires [1].

Par rapport à la photopile type CdS/CuInSe₂, l'introduction de ZnO permet un élargissement de la fenêtre. Ceci va permettre un accroissement du courant de court-circuit. L'augmentation du photocourant provient du fait que :

- ZnO transmet les photons dont les longueurs d'ondes sont comprises entre 520 nm et 380 nm jusqu'au CuInSe₂ alors que normalement ils sont absorbés dans le CdS épais.
- ZnO réduit les pertes par réflexion au-delà du spectre visible.

Plusieurs facteurs limitent le photocourant et notamment :

- les réflexions optiques
- l'absorption optique non désirée dans la couche frontale
- l'absorption optique incomplète dans la couche absorbante
- collecte incomplète des porteurs minoritaires pour y remédier, il faudrait :
 - ✓ améliorer la structure et la conductivité de la couche frontale transparente de ZnO, afin de réduire les pertes par réflexions et par absorption plasma.
 - ✓ Réduire l'épaisseur de la couche absorbante de CuInSe₂
 - ✓ Utiliser un réflecteur arrière ce qui susciterait l'absorption des photons dans la région active du composant.
 - ✓ Améliorer la durée de vie des porteurs minoritaires et/ou utiliser des miroirs (par exemple : BSF : champ de surface arrière) pour les porteurs minoritaires, ce qui devrait augmenter la réponse vers les grandes longueurs d'ondes.

II.1.2 Applications optoélectroniques dans les régions visibles et UV :

Depuis plusieurs années, un effort de recherche important a été développé dans les domaines des applications des semi-conducteurs à large bande interdite tel que le ZnO en optoélectroniques. Les principaux objectifs sont la réalisation de détecteurs ultraviolets UV et la fabrication de diodes laser émettant dans le bleu ou l'UV. Cependant, l'enjeu du développement des émetteurs bleus est considérable puisque l'émission bleue est le dernier élément nécessaire en émetteur solide à la reconstitution de la lumière blanche. Les films de ZnO peuvent alors trouver des applications dans les affiches couleurs sur écrans plats.

D'autres part, le développement de laser bleus et UV permet de réduire le diamètre de focalisation du faisceau émis, et donc, la mise au point de têtes de lecteurs capables de lire des données stockées en grande densité [1].

II.1.3 Optoélectronique dans les hétérostructures à base de ZnO :

Le formidable essor des filières industrielles assises sur le développement de la microélectronique et de l'optoélectronique repose sur une seule propriété de l'électron : sa charge électrique. L'autre caractéristique de l'électron, son spin, est utilisée pour le stockage d'information par des matériaux magnétiques, mais elle a été jusqu'à présent complètement ignorée dans les semi-conducteurs. Un important effort de recherche se développe actuellement afin d'utiliser simultanément la charge et le spin de l'électron. L'espoir est de réaliser l'intégration simultanée des capacités de stockage et de traitement de l'information, mais aussi d'exploiter, à terme, la nature quantique de l'état de spin pour l'intégration ultime conduisant à l'ordinateur quantique. Les matériaux semi-conducteurs magnétiques sont particulièrement bien adaptés pour cette application. Les prédictions théoriques les plus récentes montrent que des alliages semi magnétiques à base de ZnO pourraient être ferromagnétiques avec $T_C > 300K$. Ce résultat, s'il était observé expérimentalement, ouvrirait ainsi la voie extrêmement prometteuse de l'injection de courants de spins polarisés dans des hétérostructures semi-conductrices non magnétiques [2].

II.1.4 Applications piézoélectriques :

Les matériaux piézoélectriques sont des composés particulièrement intéressants en électronique, notamment dans les filtres à ondes acoustiques de surface SAW (Surface Acoustic Wave). Des filtres ont été développés avec des matériaux conventionnels. Le schéma de principe d'un tel filtre est présenté sur la figure II.2 Le signal électrique d'entrée génère une déformation qui devient une onde progressive dans un matériau piézoélectrique recouvert avec des électrodes interdigitées et lithographiées en surface. Cette onde de déformation se propage à la vitesse du son vers l'extrémité opposée et engendre, par effet piézoélectrique inverse, une tension qui est la réplique de la tension d'entrée. L'effet filtre apparaît dans le fait que seuls sont propagés les signaux ayant une fréquence dans une bande de fréquence. Elle est centrée sur une fréquence moyenne $F = V / \lambda$ où V représente la vitesse du son dans le matériau

piézoélectrique et λ la distance interdigit de l'entrée. Avec les matériaux conventionnels tels que le quartz, le niobate de lithium (LiNbO₃) ou l'oxyde de zinc, la vitesse du son varie de 2500 à 4500 m/s. La fréquence centrale F du filtre est de l'ordre de 2,5 GHz. Pour aller au-delà, les chercheurs ont imaginé de générer l'onde acoustique de déformation dans un matériau piézoélectrique et la faire propager dans le diamant qui présente une vitesse de propagation du son deux à trois fois plus élevée que dans les matériaux piézoélectriques conventionnels. En utilisant du ZnO ou du LiNbO₃ sur du diamant CVD, la vitesse du son équivalente est de l'ordre de 10000 m/s. L'énergie transmise dépend fortement du couplage à l'interface entre les deux couches actives. La dimension d'un tel filtre est de l'ordre de quelques centaines de microns [3, 4].

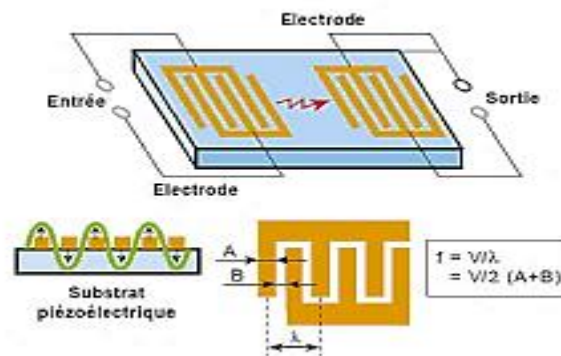


Figure II.2 : Filtre à ondes acoustiques de surface utilisant un film piézoélectrique (ZnO, LiNbO₃) sur un film de diamant CVD poly cristallin déposé sur un substrat de silicium [5]

II.1.5 Capteurs de gaz :

La détection de gaz est basée sur l'effet de l'interaction gaz-solide et plus particulièrement sur l'adsorption des molécules de gaz (adsorbat) par la surface de la couche (adsorbant), suite à cette interaction des réactions d'oxydoréduction se produisent à la surface du matériau et font varier la conductivité électrique du détecteur. Alors, on peut définir un capteur de gaz comme étant un composant dont au moins une de ses propriétés physiques (généralement la conductivité électrique) change quand il est soumis à un changement d'environnement gazeux. Généralement comme l'indique le schéma suivant :

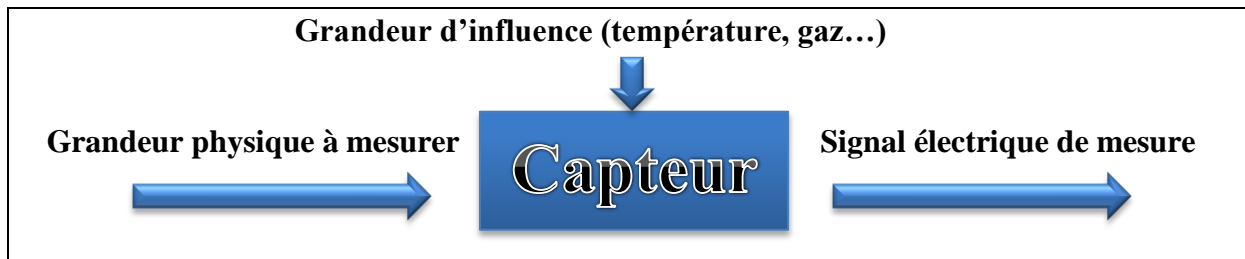


Figure II.3: Principe générale de fonctionnement d'un capteur de gaz

D'une manière générale, un capteur est composé d'un élément sensible qui constitue le cœur du capteur, sur lequel se passe la réaction avec l'espèce gazeuse et d'un dispositif permettant la conversion du résultat de la réaction entre le gaz et l'élément sensible en un signal électrique ou optique facilement mesurable. La figure II.4 illustre un schéma du dispositif de détection.

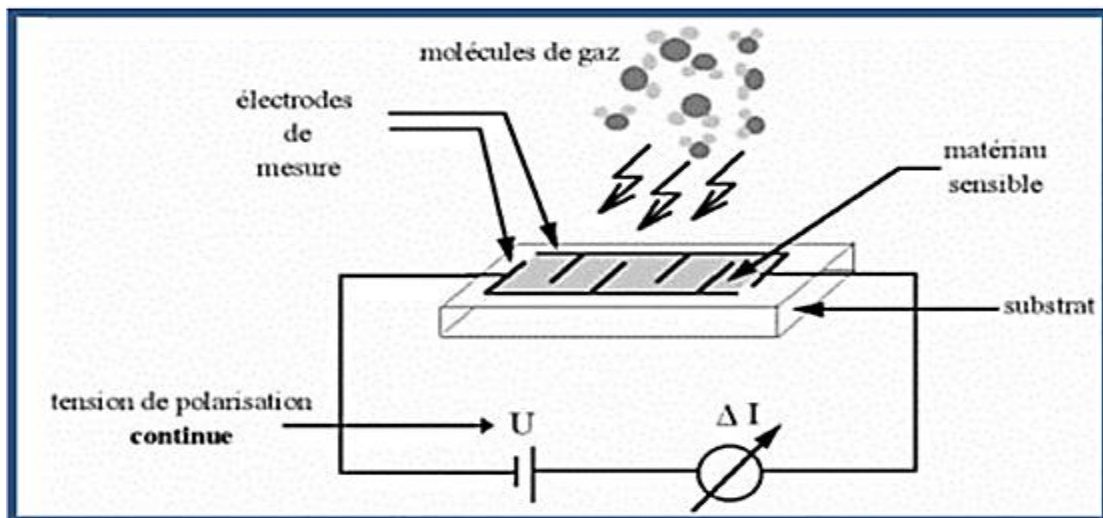


Figure II.4: Un schéma du dispositif de détection.

Cette capacité s'étant à la possibilité de détection des gaz néfastes et inflammables, contrôlant ainsi le degré de pollution et permettant de réduire les risques d'explosions. Actuellement, énormément de travaux sont menés sur la possibilité de détection de gaz, nous citons :

- ▶ Détection du CO : Hong Youl Bae et al [6], ont étudié la détection du gaz CO en utilisant le ZnO polycristallin et le composite ZnO-CuO élaborés par la méthode sol gel.
- ▶ Le gaz de méthane : c'est un gaz très volatil lorsqu'il est mélangé à l'air, il peut même exploser suite à son inflammabilité, il est vingt fois plus néfaste que le CO₂ c'est pourquoi des recherches sont en cours pour détecter sa présence dans notre

environnement et dans notre atmosphère. P. Bhattacharyya et al [7] ont démontré que le ZnO en couches minces est un très bon candidat pour la détection de ce gaz néfaste.

- ▶ Détection d'éthanol : F. Paraguay D et al [8], ont étudié l'effet du dopage sur les couches minces de ZnO pour la détection des vapeurs d'éthanol, ils ont trouvé que les couches de ZnO dopées Al et Sn présentent une grande sensibilité lors d'un dépôt par spray pyrolysis et à la température de 675 K.
- ▶ Détection de l'acétone : P. P. Sahay [9], a étudié la réponse du ZnO en présence d'acétone, il a défini la sensibilité par le pourcentage du changement de la résistance du film en présence d'acétone par : $[(R_a - R_g)/R_a] \times 100\%$. Ou R_a est la résistance électrique du film dans l'air et R_g est la résistance après exposition à l'acétone.
- ▶ Détection du C_2H_5OH : Ki-Won Kim et al [10], ont étudié la détection sélective du C_2H_5OH par le composite SnO_2 -ZnO. Ce dernier présente une bonne réponse au C_2H_5OH par rapport à d'autres gaz comme C_3H_8 , CO, H_2 , et NO_2 .

II.2 Développements récents sur la synthèse de l'oxyde de zinc :

Nous connaissons actuellement un fort intérêt pour les nanostructures à base de ZnO. Cet essor est essentiellement dû aux progrès faits sur les modes de synthèses. Ainsi, il est possible d'accéder à diverses nanostructures de ZnO par différentes méthodes de synthèses.

La synthèse de couches minces de ZnO peut se faire par plusieurs méthodes chimiques ou physiques. On peut notamment citer la PVD [11,12] et la CVD/MOCVD [13-15] comme méthodes les plus couramment utilisées. Ces technologies de fabrication sont déjà mûres et conduisent à l'obtention de matériaux de haute qualité et de manière très contrôlée, cependant elles nécessitent des investissements et des coûts d'entretien lourds pour les équipements. Il existe d'autres méthodes moins onéreuses en investissements : la méthode sol-gel [16], l'électrochimie [17,18] ou encore la synthèse par "spray pyrolysis" [19]. Ces méthodes sont plus faciles à mettre en œuvre et conduisent à des matériaux de bonne qualité. La synthèse de nano-structures basées sur l'oxyde de zinc est également un domaine en ébullition. En effet, lorsque l'on diminue suffisamment la taille des objets, on observe des modifications importantes des propriétés qu'elles soient mécaniques, optiques ou électroniques. De plus, l'intérêt grandissant des industriels pour la miniaturisation des systèmes notamment dans le domaine de la microélectronique (pour les microprocesseurs par exemple) nécessite des

études approfondies sur les effets de taille dans les systèmes à taille réduite. Les études sur la synthèse de nanostructures à base de ZnO sont très nombreuses et la variété de structures obtenues pour ZnO est grande comme on peut le voir sur la Figure II-5.

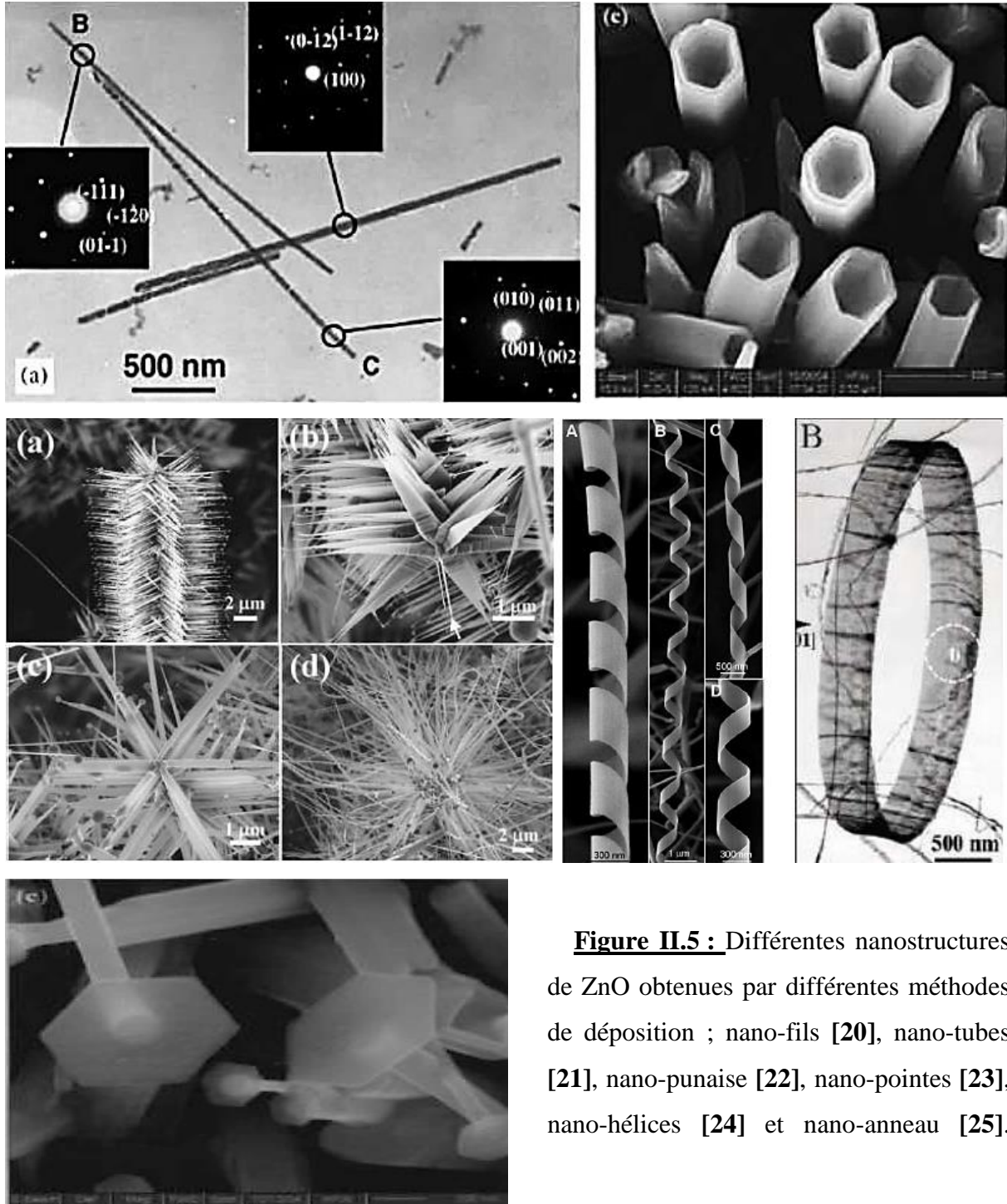


Figure II.5 : Différentes nanostructures de ZnO obtenues par différentes méthodes de dépôt ; nano-fils [20], nano-tubes [21], nano-punaise [22], nano-pointes [23], nano-hélices [24] et nano-anneau [25].

On distingue :

➤ Les méthodes physiques, ces procédés de déposition de couches minces contiennent quatre étapes successives, La source qui constitue le matériau de base du film mince à élaborer peut être un solide, un liquide, une vapeur ou un gaz. Lorsque le matériau est solide son transport vers le substrat s'effectue par vaporisation. Ce qui peut être réalisé par évaporation thermique, canon à électrons, ablation laser ou par des ions positifs "pulvérisation". L'ensemble de ces méthodes est classé sous le nom de dépôt physique en phase vapeur PVD " physical vapor deposition".

➤ Les méthodes chimiques, Elles sont assez variées et généralement faciles à mettre en œuvre. Le matériau de base est sous forme d'un gaz ou d'un liquide ayant une pression de vapeur suffisante pour qu'il soit transporté à des températures modérées. Les procédés qui utilisent, comme matériau de base, les gaz, les liquides évaporés ou solides évaporés par voie chimique sont connues sous le nom de dépôts chimiques en phase vapeur CVD " Chemical vapor deposition ".

Dans ce qui suit, nous voulons donner un aperçu synthétique sur ces deux types d'approche. Bien sûr, toutes les méthodes de synthèses ne seront pas entièrement énoncées car il en existe beaucoup trop. Nous nous focaliserons sur celles pour lesquelles les modes opératoires semblent les plus représentatifs et sont les plus employés.

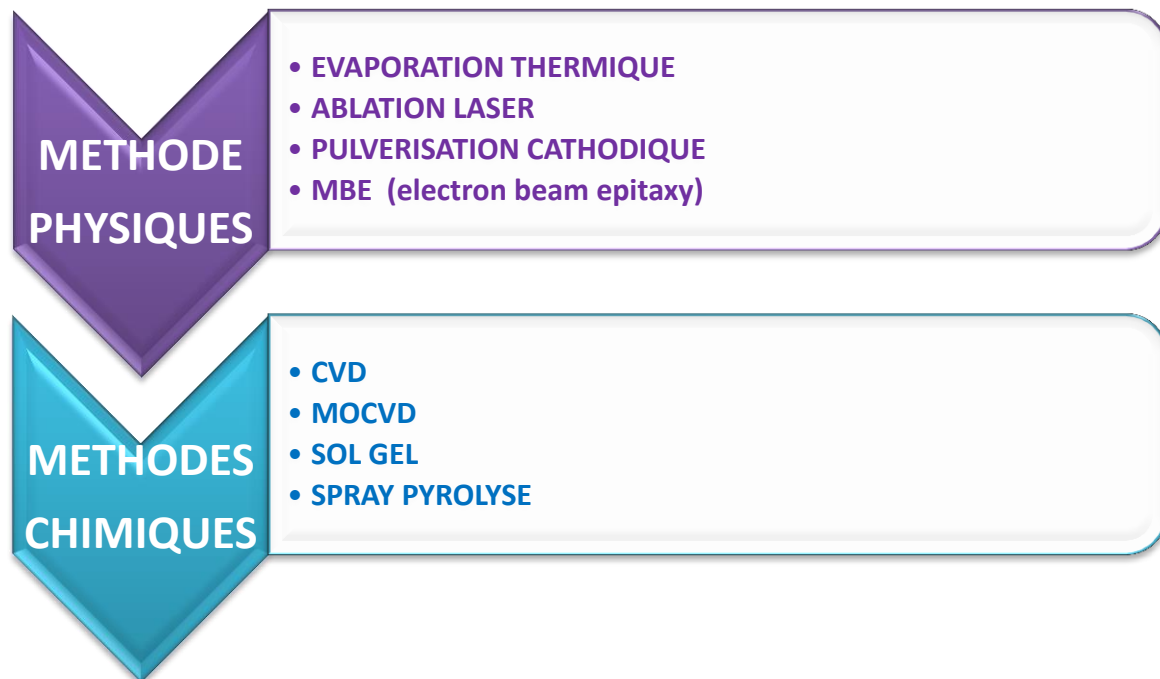


Figure II.6 : les différentes méthodes de dépôts des couches minces.

II.2.1 Les processus physiques de formation des couches minces :

II.2.1.1 L'évaporation thermique :

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. Il existe plusieurs méthodes pour chauffer le matériau : à l'aide d'un filament réfractaire par effet Joule, par induction, et à l'aide d'un faisceau d'électrons intense et énergétique.

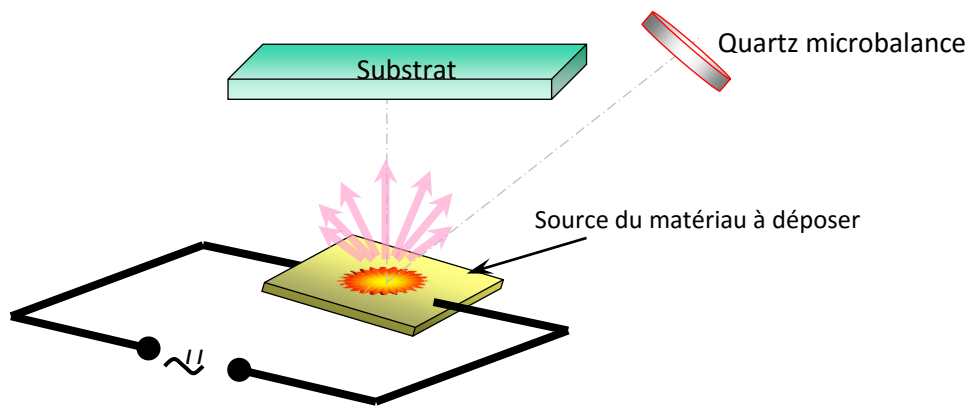


Figure II.7: Schéma de principe de l'évaporation thermique.

II.2.1.2 Le dépôt par pulvérisation cathodique :

Le dépôt par pulvérisation cathodique magnétron (ou magnétron sputtering) est obtenu par bombardement ionique de la surface d'un matériau appelé cible. On dispose d'une enceinte à vide (typiquement 10^{-6} mbar), d'une cathode sur laquelle est fixée la cible et d'un porte substrat. Ce dernier peut être chauffé jusqu'à la température de 500°C . La cathode est constituée des aimants distribués de façon à générer un champ magnétique symétrique fermé autour de la cible. La cathode est refroidie à l'eau et elle est entourée d'un anneau métallique (anode) connecté à la terre (voir figure 8) [26]. Un gaz plasmagène (Ar) est introduit dans la chambre typiquement à une pression de l'ordre de $2 \cdot 10^{-3}$ – $2 \cdot 10^{-2}$ mbar) et l'ensemble cathode-anode est mis sous haute tension (entre - 50V et - 1200V). Une décharge électrique génère un plasma ($\text{Ar}^+ + \text{e}^-$). Le champ magnétique piège de manière efficace les électrons près de la

surface de la cible augmentant fortement la densité du plasma ($\text{Ar}^+ + e^-$) à cet endroit. Les ions positifs Ar^+ ainsi créés sont accélérés vers la cathode-cible. Au cours du bombardement ionique un transfert de quantité de mouvement se produit entre les ions Ar^+ et les espèces atomiques ou moléculaires de la cible. Ce processus est connu sous le nom de "collisions atomiques dans un solide". Les multiples collisions atomiques déplacent les atomes de la cible dans toutes les directions de l'espace, ainsi une partie des atomes sont "arrachés" de la surface de la cible et viennent se déposer sur le substrat.

Un des paramètres importants de la pulvérisation cathodique est le rendement. Le rendement est défini comme le nombre d'espèces éjectées d'une cible sur le nombre des ions projectiles.

Il dépend de l'énergie transmise (c'est-à-dire de l'énergie transférée lors d'une collision élastique) et de la nature des liaisons atomiques de la cible. Cela veut dire que pour une cible d'un matériau composé tel que le ZnO, l'élément léger ou celui qui possède une énergie de liaison plus faible sera préférentiellement éjecté de la cible. Par conséquent la surface de la cible s'enrichit en atomes dont le rendement est plus faible par rapport aux atomes dont le rendement de pulvérisation est plus important, c'est-à-dire que la composition chimique de la surface de la cible est modifiée. Dans le cas des oxydes ou des nitrures, la composante la plus volatile est éjectée en premier. Ils deviennent donc facilement déficitaires en oxygène ou en azote, ce qui conduit à la déposition de couches sub-stœchiométriques ZnO_{1-x} .

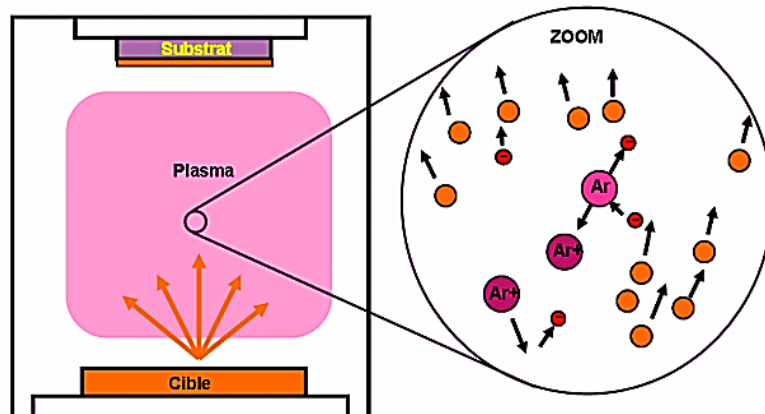


Figure II.8 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique.

II.2.1.3 L'ablation laser :

L'ablation laser (PLD pour Pulsed Laser Deposition) consiste à focaliser un faisceau laser sur un matériau dans le but de le vaporiser puis de condenser les particules ionisées sur un substrat chauffé ou non. Il est à noter que les particules ionisées ont une haute énergie cinétique (quelques dizaines d'électronvolts).

Le dépôt de couches minces de ZnO par PLD a l'avantage de pouvoir utiliser des pressions d'oxygène élevées et celui de réaliser des films cristallins de haute qualité avec une vitesse de croissance élevée même à basse température [27]. La microstructure, la cristallinité, l'orientation et les propriétés optiques des couches de ZnO sont d'autant meilleures que la pression d'oxygène est importante. L'élévation de pression peut réduire les défauts tels que les lacunes d'oxygène [28]. Matsubara et al. [29] ont montré que la conductivité et la transmission optique croissent avec la pression partielle d'oxygène. Ceci est dû à l'augmentation de la réactivité moléculaire du gaz oxygène incorporé dans les couches de ZnO. Les dépôts réalisés par cette technique ont une cristallinité et des propriétés structurales et optiques meilleures. Ceci est dû à la diminution des défauts et à l'augmentation de la taille des grains [30].

L'ablation laser a toutefois des limitations dues au manque de fiabilité des lasers, et de son coût élevé. Ceci profite à d'autres techniques plus aisées d'utilisation telle que la pulvérisation cathodique que nous allons présenter ci-dessous.

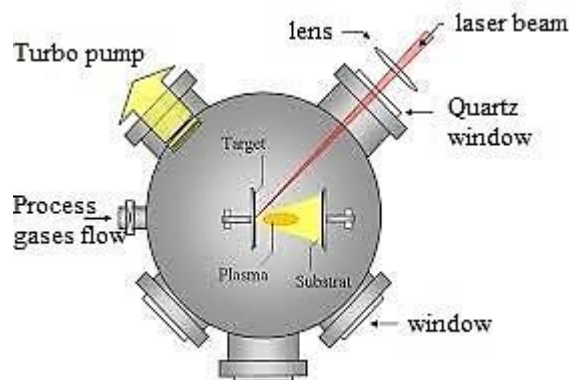


Figure II.9 : Schéma de l'ablation laser.

II.2.1.4 Epitaxie par jets moléculaires (MBE : Moléculaire beam epitaxy) :

La technique permet de réaliser des dépôts monocristallins et des homo-épitaxies (matériau A sur support A) à basse température (400-600°C pour Si). Les basses températures d'épitaxie impliquent de travailler avec des vitesses lentes (quelques Å/s) afin de laisser le temps aux atomes arrivant à la surface de migrer par diffusion de la surface vers des sites cristallographiques. Pour obtenir des films purs, compte tenu de ces vitesses lentes, il est donc nécessaire de travailler avec des vides très poussés, appelé UHV (Ultra-High-Vacuum), plus précisément à 10^{-10} torr. Le principe de dépôt est d'évaporer le matériau que l'on veut déposer en le chauffant par effet Joule, par rayonnement (cellule Knudsen) ou par bombardement électronique (canon à électrons). En outre, sous un UHV, le libre parcours moyen parcouru par un atome est très grand, ce qui implique que les flux d'atomes évaporés sont directionnels, les atomes se déplaçant en ligne droite sans aucun choc avant de se déposer sur le substrat. C'est pour cette raison qu'on parle de jets moléculaires ou atomiques. Un tel vide impose de grosses contraintes (problème des frottements mécaniques sous UHV, dégazage, transfert des échantillons) qui rend cette technique lourde et demandant un savoir-faire important.

Néanmoins, cette technique permet de réaliser couramment des hétéro-épitaxies (dépôt B sur un support A différent), compte tenu des faibles températures d'épitaxie qui éliminent le mécanisme d'interdiffusion de A et B. De plus, elle présente l'avantage d'utilisation des techniques d'analyses in situ afin d'obtenir des informations sur la structure, la topographie et la composition de la couche durant la croissance. (LEED, RHEED, XPS, Auger).

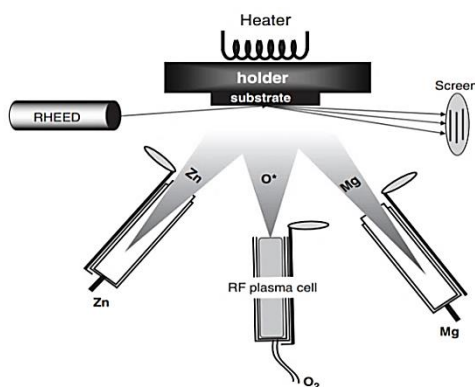


Figure II.10: Schéma de la MBE à gauche et le système typique à droite.

L'Épitaxie en phase liquide qui est une variante de la MBE, dans cette méthode, le substrat est plongé dans un bain de composition adéquate à une température voisine de la température de fusion du matériau déposé. Belt et al [31] ont obtenu des films supraconducteurs d'YbaCuO et de BiSrCaCuO par cette méthode [32].

II.2.2 Les processus chimiques de formation des couches minces :

II.2.2.1 Méthode par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) :

La méthode par CVD est largement utilisée pour la synthèse d'oxydes métalliques nanostructurés. Elle est employée notamment pour des applications en optoélectronique. Elle permet en effet, de synthétiser des objets nanostructurés de faible dimensionnalité [33, 34]. Elle consiste d'abord à vaporiser un composé moléculaire, tel que l'acétylacétonate de zinc. Les vapeurs de ce composé moléculaire sont transportées dans un flux de O_2 / N_2 vers le substrat chauffé à une température suffisante pour provoquer la pyrolyse du précurseur et la formation de l'oxyde. [35] De nombreux travaux font état et discutent des modes de formation et de croissance de nanostructures de ZnO monocristallins. [36, 37-39] Cette technique mène à la fabrication de nanobâtonnets de ZnO de très grande pureté. Des variantes à la CVD sont également utilisées telles que la MOCVD (Metal Organic Chemical Vapour Deposition) [40, 41, 42] ou la LP-CVD (Low Pressure-CVD). [43]

II.2.2.2 MOCVD :

La MOCVD est une technique de croissance en phase vapeur utilisant des organométalliques (OM) comme sources pour les éléments à déposer. Elle permet l'épitaxie de matériau, sur un substrat orienté, par la décomposition thermique des OM [dans ce cas du diméthylzinc triéthylamine (DMZn : TEN) et diéthylzinc (DEZn) fournissent le Zn] et des réactants [L'eau (H_2O) et (N_2O) fournissent l'O]. La figure II.11 schématise les différentes étapes de croissance de matériau par MOCVD :

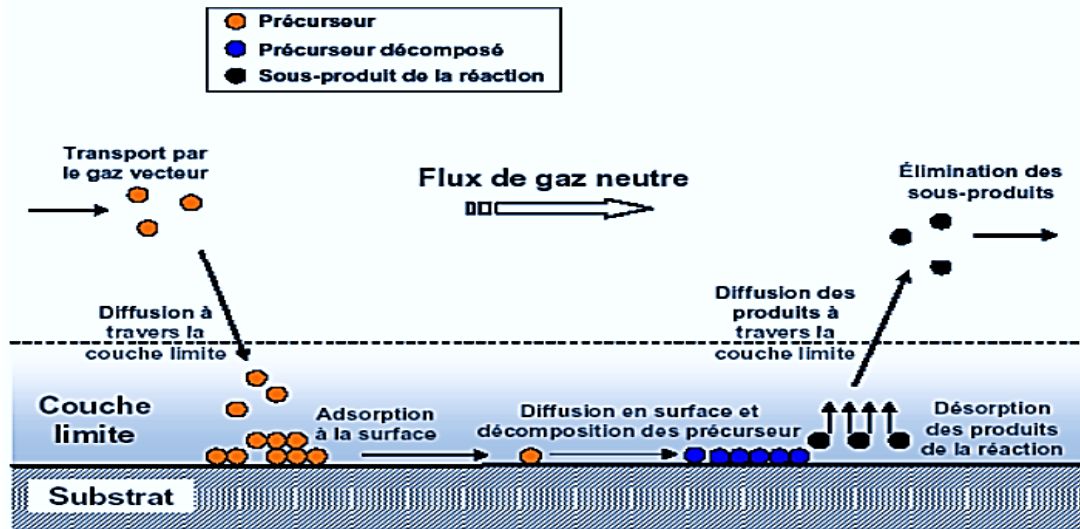


Figure II.11 : Schéma de principe du processus MOCVD. [44]

- a) Un gaz vecteur (azote ou hydrogène) amène les précurseur dans la chambre de réaction ;
- b) Les précurseurs sous formes gazeuses diffuses à travers la couche limite ;
- c) Un ou plusieurs des précurseurs sont adsorbé à la surface du substrat ;
- d) Les précurseurs diffusent à la surface du substrat et les précurseurs réagissent entre eux ;
- e) Formation d'une couche continue et agrégats ;
- f) Désorption des produits de la réaction ;
- g) Elimination des sous-produits vers le système de récupération.

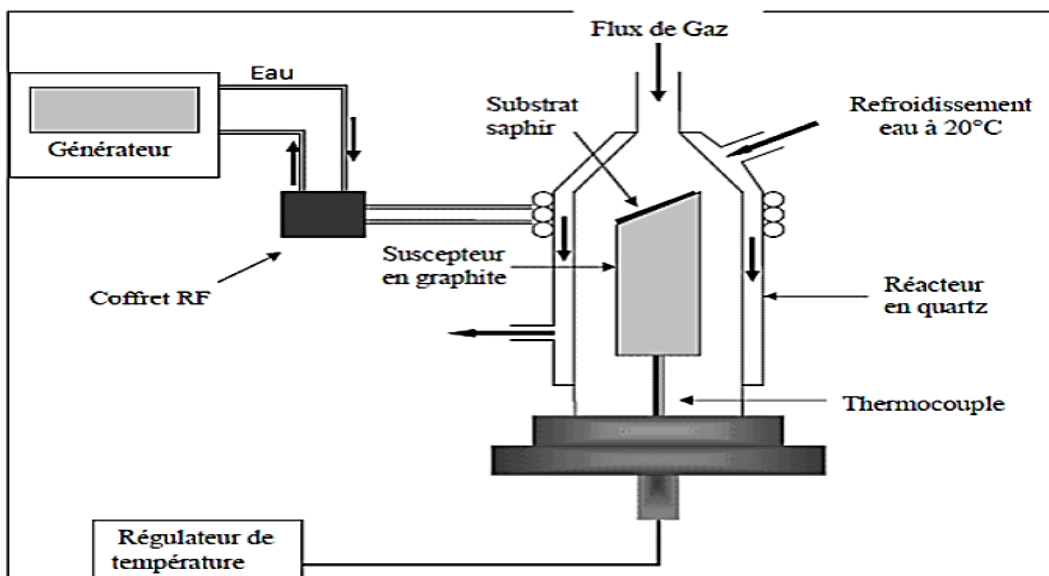


Figure II.12: Schéma de réacteur de croissance utilisé.

Les réactions chimiques qui entrent en jeu lors de la formation de ZnO à partir de ces OM sont nombreuses et complexes. Les sources d'éléments sont susceptibles de se décomposer par pyrolyse à des températures modérées, en libérant les groupes éthyl ou méthyl dans la phase gazeuse sous forme d'alcane gazeux, permettant ainsi le dépôt de l'atome métallique sur le substrat.

II.2.2.3 Méthode par « sol gel » :

La méthode « sol-gel » (abréviation de « solution-gélification ») est la méthode la plus utilisée pour générer des oxydes métalliques nanostructurés. La littérature fournit un grand nombre de publications mettant en jeu cette méthode. Les synthèses par voie sol-gel se déroulent schématiquement selon les étapes suivantes :

- hydrolyse d'un précurseur moléculaire, généralement un dérivé alkoxo, pour donner un hydroxo, puis la formation d'un gel polymérisé obtenu par polycondensation,
- séchage du gel pour obtenir une poudre (xérogel) qui est déshydratée à haute température pour obtenir l'oxyde métallique.

La poudre ainsi obtenue est amorphe. L'augmentation de la cristallinité est assurée par un traitement thermique prolongé et peut être suivie par XRD.

L'acétate de zinc peut être aussi utilisé comme précurseur. Dans ce cas, l'hydroxyde de zinc, $Zn(OH)_2$ est bien identifié comme intermédiaire de réaction. [45-48] La synthèse de cristallites de ZnO nanostructurés en milieu alcoolique a été observée par Anderson et Spanhel, à partir de l'acétate de zinc.

Les travaux dans ce domaine montrent que la voie sol-gel donne des résultats reproductibles et autorise un certain contrôle de morphologie dès lors que tous les paramètres sont fixés de manière judicieuse (choix du solvant et des ligands). [49, 50]

Des procédés sol gel mise en forme :

a) *Dip coating* :

Le procédé de dépôt le plus utilisé est sans conteste le trempage (dip coating) (figure II.13), il consiste à plonger la pièce à revêtir directement dans un bain d'alcoxyde.

L'hydrolyse-condensation se fait ensuite spontanément à l'air. Cette technique permet de réaliser en une seule opération des dépôts sur les deux faces d'un vitrage de plusieurs m². Les principales applications des revêtements sol-gel ont pour objet de modifier les propriétés optiques des vitrages.

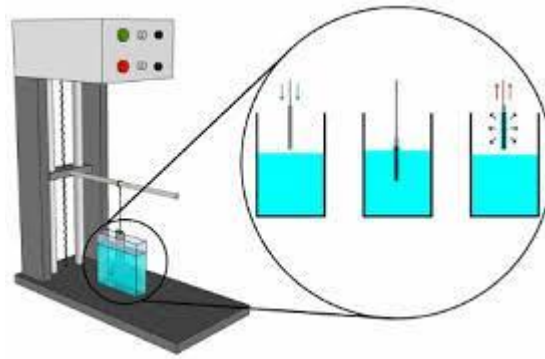


Figure II.13: Les étapes du procédé « Dip-coating »

b) Étalement par centrifugation (spin on) :

Cette méthode consiste à déposer une petite quantité de solution diluée du mélange de sels des éléments constitutifs du matériau, par exemple : une solution d'acétate des métaux, sur un substrat en rotation, l'étalement se fait alors par centrifugation, le film est ensuite recuit après séchage [51].

La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant de matériaux que de mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques comme l'optique, l'électronique, les biomatériaux. Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs et stœchiométriques [52]. La méthode chimique la plus connue et la plus utilisée pour accéder à une grande variété d'oxyde est certainement la méthode sol-gel.

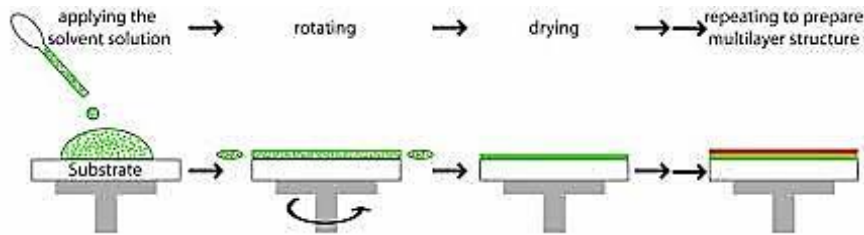


Figure II.14: L'étalement de la solution par centrifugation.

c) L'enduction laminaire ou Roll-coating :

Ce procédé permet de traiter de grandes surfaces, ce qui conduit à son utilisation dans le domaine industriel. Le substrat est défilé sur un rouleau dont une partie baigne dans la solution.

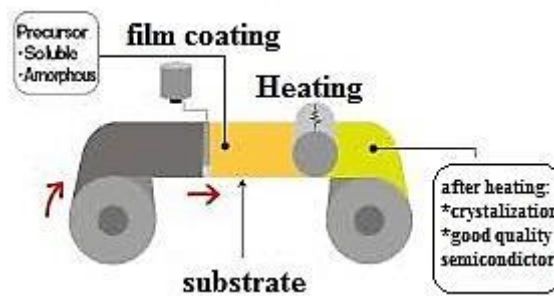


Figure II.15: dépôt par la technique Roll-coating.

II.2.2.4 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 produits chimiques de haute qualité. La méthode a été utilisée pour le dépôt de films denses, films poreux, et pour la production de poudres. Même des dépôts multicouches peuvent être facilement préparés par cette technique. Le spray pyrolyse a été employé pour plusieurs décennies dans l'industrie du verre [53], et dans la production des piles solaires [54].

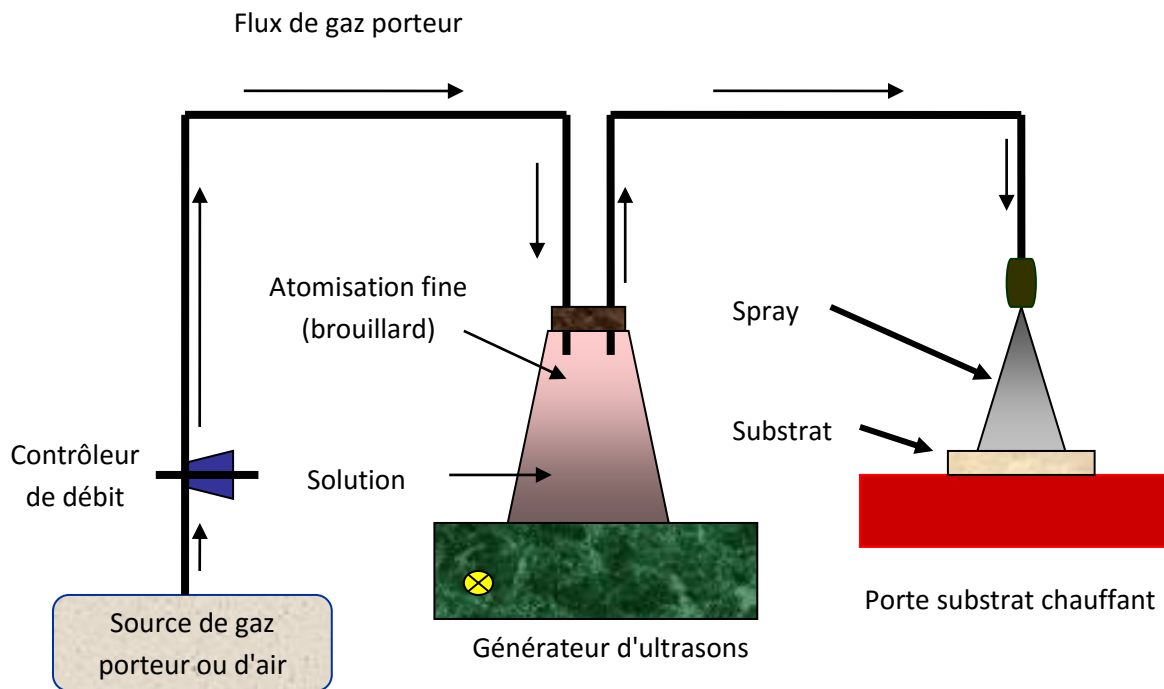


Figure II.16: Schéma du dispositif de spray pyrolyse ultrasonique.

La figure II.16 donne une représentation schématique de cette technique. Les parties les plus importantes d'un tel système sont l'orifice du jet et le chauffe substrat. Le porte substrat peut être statique ou animé d'un mouvement permettant d'améliorer l'uniformité des couches déposées. La production de l'aérosol se fait par des vibrations ultrasoniques par un générateur ultrasons qui permet la transformation de la solution en jet de gouttelettes très fines de $40\mu\text{m}$ sur des substrats qui sont disposés sur un porte substrat chauffé à une température comprise entre 250 et $400\text{ }^\circ\text{C}$ ou par des gaz porteurs sous pression. Les gaz porteurs utilisés sont de l'air sec comprimé ou de l'oxygène pour l'élaboration des oxydes métalliques et de l'azote ou un gaz inerte dans le cas d'autres composés. Certains de ces systèmes utilisent un préchauffage de la solution afin de favoriser ou d'accélérer la réaction de formation du matériau à déposer.

Sur le tableau II.1 on a donné les différents matériaux de départ ainsi que les solvants les plus utilisés pour le dépôt des couches minces de ZnO par spray. Pour le dépôt des couches minces de ZnO à partir de l'acétate de zinc, une petite quantité de l'acide acétique est rajoutée à la solution obtenue. Son rôle est d'empêcher la formation du complexe $\text{Zn}(\text{OH})$ ce qui garantit que les acétates de zinc sont les espèces les plus dominantes dans la solution.

Matériau de départ	Solvants	Eléments dopants
Acétate de zinc Zn (CH ₃ COO ₂)	Eau désionisée, méthanol et l'acide acétique	HF, NH ₄ F
Acétate de zinc dihydraté Zn (CH ₃ COO ₂)	Méthanol C=0,2mol .l ⁻¹ Et acétylacétonate C=0,3mol.l ⁻¹	Acétylacétonate d'indium, Chlorure de lithium, Chlorure de nickel.
Acétylacétonate de zinc	Eau désionisée, acide acétique, éthanol	nitrate d'indium

Tableau II.1: précurseurs utilisés pour le dépôt en couches minces de ZnO par spray.

Les paramètres qui influent sur les propriétés des couches déposées sont :

- ✿ La température du substrat.
- ✿ Le flux de la solution.
- ✿ La distance bec-substrat.
- ✿ Concentration de l'élément dopant dans la solution.
- ✿ La concentration de Zn dans la solution.

Certains auteurs ont rapporté aussi l'influence de la durée au bout de laquelle la solution est préparée avant le dépôt [55].

II.2.2.4.1 Dispositif de spray :

C'est l'élément le plus important de l'installation, il est fabriqué en verre pyrex, sa forme géométrique est donnée sur la photographie de la figure II.17. il possède deux entrées (une est destinée pour l'introduction de la solution contenant l'élément à déposer et l'autre et une entrée de gaz) et deux passages à partir desquels sort la solution et le gaz introduits dans le dispositif. Les diamètres des deux doivent être les plus petits possible afin d'avoir un bon jet.

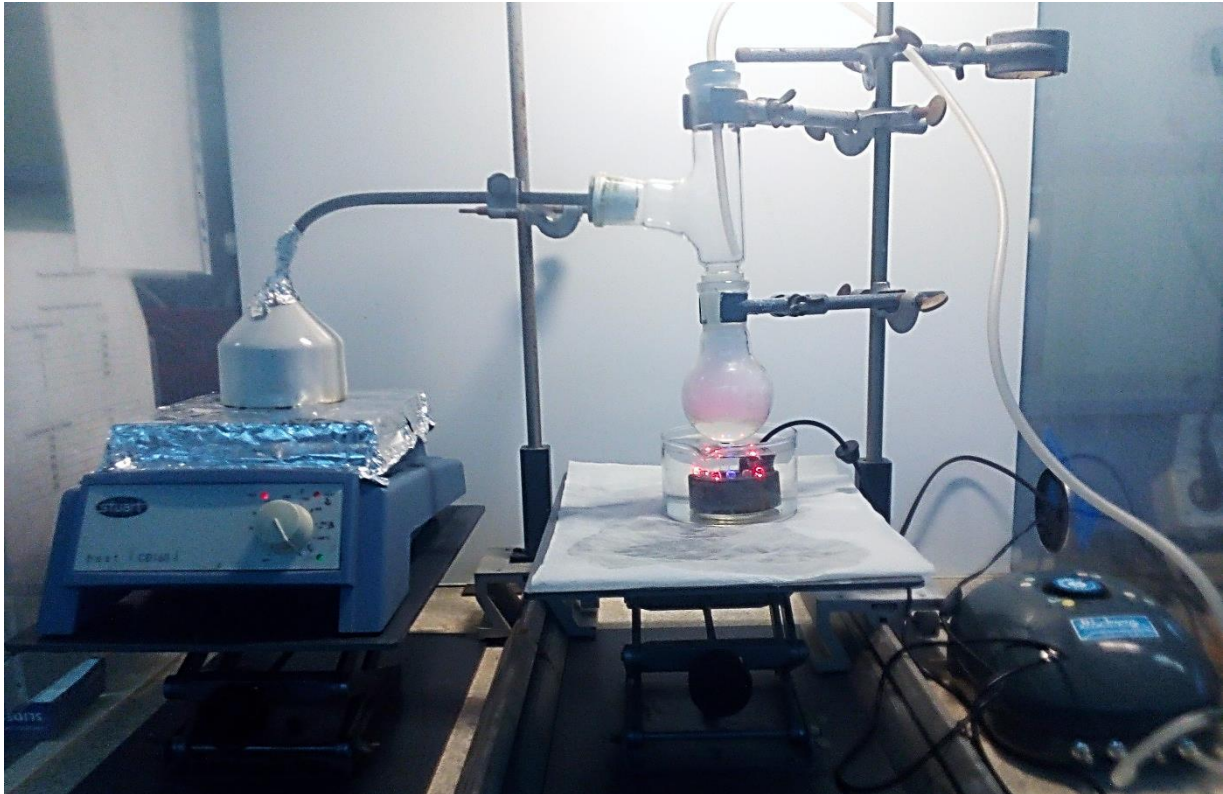


Figure II.17: photographie de dispositif de spray pyrolyse ultrasonique.

Le principe du dispositif est le suivant : lorsque la solution arrive à l'extrémité du bec, elle est arrachée de ce dernier et sprayer par le gaz porteur en de très fines gouttelettes. Ces dernières forment un cône dont l'angle d'ouverture (α sur la figure II.18) dépend de la pression du gaz. Le diamètre des gouttelettes dépend de la pression du gaz ainsi que de la vitesse d'écoulement de la solution. Pour cela ces deux paramètres doivent être ajustés d'une manière à avoir de très fines gouttelettes pour qu'elles puissent s'évaporer rapidement lorsqu'elles atteignent le substrat chauffé. La hauteur du dispositif par rapport au substrat doit être ajustée de telle sorte que la base du cône formé par les gouttelettes recouvre entièrement le substrat.

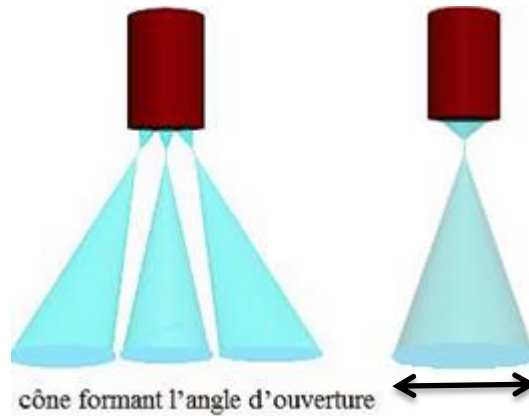


Figure II.18: Schéma du mode de jet conique et de multi-jets

Chauffage et température des substrats :

La figure II.19 donne une représentation schématique du système de chauffage du substrat. En effet, le substrat est monté sur un plateau circulaire en acier inoxydable. Ce dernier est mis dans une enceinte en acier inoxydable sur laquelle est enroulé un élément chauffant de 2500 Watts. La température est confinée dans l'enceinte à l'aide d'une couche épaisse de laine de verre afin de minimiser les pertes de chaleur par conduction thermique.

Le contrôle de la température s'effectue manuellement à l'aide d'un gradateur classique que nous avons réalisé. Ce dernier permet de contrôler la puissance fournie à l'élément chauffant et par suite le contrôle de la température dans l'enceinte.

Le système de mesure de température utilisé est constitué d'un thermocouple, de type K, relié à un multimètre digital dédié à cet effet.

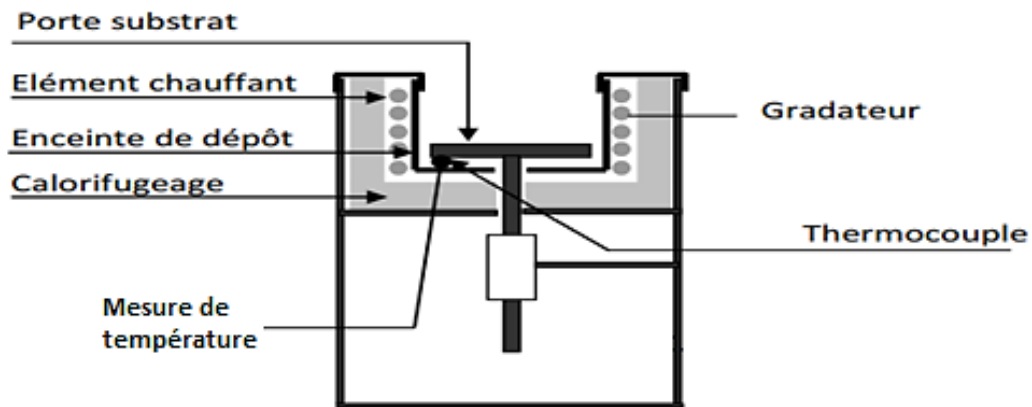


Figure II.19: représentation schématique du système de chauffage du substrat.

Le spray pyrolyse engendre beaucoup de processus qui apparaissent simultanément ou séquentiellement. Les plus importants de ces derniers sont : la génération et le transport d'aérosol, évaporation du solvant, impact de la gouttelette et sa propagation sur le substrat et la décomposition du précurseur. La température du dépôt est impliquée dans tous les processus susmentionnés, à l'exception dans la génération d'aérosol. En conséquence, la température de surface est le paramètre principal qui détermine la morphologie et les propriétés de la couche déposée. En augmentant la température, la morphologie de la couche peut changer d'une structure fissurée (cracked structure) à une structure poreuse. En effet, beaucoup d'études, la température de dépôt a été rapportée comme le paramètre le plus important du spray pyrolyse.

Les propriétés des couches déposées peuvent être variées et par conséquent contrôlées par la variation de la température du substrat. Par exemple, les propriétés optiques et électriques des couches minces d'oxyde de zinc sont influencées par la variation de la température du substrat [56]. Les couches déposées à partir d'une solution aqueuse d'acétate de zinc à une température de substrat de 490°C, ont présentées la plus faible résistivité électrique due à l'amélioration de leur cristallinité. Cependant les couches déposées à 420°C ont montré la plus haute transmission (90-95%) dans le visible. Ce qui est expliqué par la diminution de l'épaisseur des couches et à l'augmentation de l'homogénéité de la structure.

Les solutions de départ (source) :

La composition de la particule finale est déterminée par les corps dissous ou les réactifs dissous dans le dissolvant (solution de départ) selon le rapport stœchiométrique prédéterminé. Comme précurseurs, on emploie des matériaux, habituellement peu coûteux, tels que les nitrates, les chlorures et les acétates qui sont rangés dans la catégorie des réactives [57]. L'eau distillée ou l'alcool est souvent employé comme dissolvant.

Dans la solution de base, il est nécessaire d'éliminer les problèmes de solubilité et de ségrégation de phase, où les différents composants se précipitent à des temps différents. Pour pallier à cela et obtenir des solutions homogènes, nous préconisons d'ajouter, pendant la préparation, une petite quantité d'acide (par exemple, nitrique) [58].

Notons que ce paramètre a pour effet de changer la taille moyenne des particules fluides éjectées [59]. D'après la littérature, quelques techniques incluent le préchauffage de la solution. Ce préchauffage peut, quelque fois, être utile et favorise ou accélère la réaction sur le substrat. Ceci permet d'accroître la vitesse de dépôt et d'améliorer la qualité des films résultants [60].

Caillaud et al [61] ont étudié l'influence du pH de la solution sur le dépôt des couches minces par spray. Ils ont trouvé que le taux de croissance dépend du pH. Le taux était seulement significatif $3.5 \leq \text{pH} \leq 4.3$. Dans cette gamme de pH des précurseurs vaporisés sont les complexes d'acétate de zinc. La formation des sels basiques, des composés d'adsorption, ou des précipités a ralenti la croissance au pH élevé. Au faible pH, la quantité d'acétate de zinc et le taux de croissance diminue jusqu'à ce que aucun dépôt ne se produit.

Il a été aussi trouvé que les couches obtenues par spray d'une solution d'un composé hydraté présentent un taux de dépôt et une résistivité meilleure par comparaison à celles obtenues par spray d'une solution d'un composé non hydraté [62]. Cette différence a été expliquée par le fait que les gouttelettes venant d'un composé hydraté nécessitent plus d'énergie thermique pour qu'elles se décomposent et former ainsi le matériau en question. Par conséquent les auteurs ont conclu que la présence des molécules d'eau influe sur la cinétique de la réaction.

Kim et al [63], ont étudié l'influence des additifs sur les propriétés des films de MgO déposés par spray pyrolyse électrostatique. Un grand nombre de particules séparées ont été

observées sur la surface des films de MgO quand le tétrahydrofurane pur (THF) a été employé comme solvant. Cependant, des films MgO lisses sans particules ont été déposés en ajoutant l'alcool butylique ou l'alcool d'octyl au THF. Les auteurs proposent que les alcools empêchent efficacement la nucléation du MgO résultants de la vaporisation des gouttelettes.

Génération de gouttelettes (transport) :

La taille et l'homogénéité du matériau déposé peuvent être déterminées à partir de la taille des gouttelettes pulvérisées et de la concentration de la solution tandis que sa morphologie peut être également déterminée par la concentration et la vitesse des gouttelettes produite par les atomiseurs [63-66].

Dans le dispositif de dépôt, la solution de base peut être véhiculée jusqu'au substrat par l'effet de la pression d'un gaz. La conduite par pression de gaz a deux avantages, d'une part, l'écoulement peut être commandé avec beaucoup de sensibilité et d'autre part, les gaz peuvent, également, être employés en tant qu'éléments réactifs entrant dans la composition du matériau à déposer tel que O₂ pour ZnO. Cependant, pour la plupart des semi-conducteurs composés, de l'azote (N₂) ou un gaz inerte est employés pour éviter les réactions chimiques, entre les matériaux composés et /ou le dissolvant, qui mèneraient à l'addition des impuretés.

Dans certains cas, afin d'empêcher l'oxydation des matériaux, un mélange binaire de N₂ et H₂ est employé en tant que gaz porteur [67].

II.2.2.4.2 Réaction chimique sur le substrat (dépôt) :

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé (200-600°C), dans les conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface du substrat. Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de films fortement adhérents [68]. On note que la réaction de décomposition, en phase gazeuse, se produisant sur la surface du substrat est une réaction endothermique qui exigent des

températures relativement élevées pour la réalisation de la décomposition des solutions utilisées (gouttelettes) arrivant sur des substrats chauffés (figure II.20).

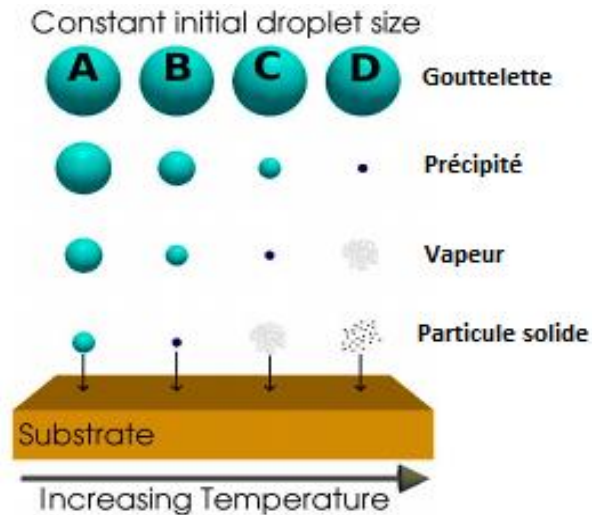


Figure II.20: Décomposition des solutions utilisées (gouttelettes) en arrivant sur des substrats chauffés.

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 [69]. Dans le régime de la plus basse température (processus A) la gouttelette éclabousse sur le substrat et se décompose (figure II-20). 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.

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 [70]. 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 déterminée 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.

Références bibliographiques du deuxième chapitre

- [1] AMRANI Bouhalouane, « Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectrique d'oxyde de zinc obtenue par pulvérisation cathodique pour les applications SAW », thèse de magister, université des science et de la technologie d'Oran (2003)
- [2] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert and D. Ferrand, *Science* 287, 1019 (2000).
- [3] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert and D. Ferrand, *Science* 287, 1019 (2000).
- [4] N. Kiyoshi, H. Tanoaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 32, pp. 2333-2336(1993).
- [5] AMRANI Bouhalouane, « Elaboration et caractérisation de couches minces
- [6] H. Y. Bae, G.M. Choi, *Sensors and Actuators B* 55 (1999) 47–54.
- [7] P. Bhattacharyya, P.K.Basu, H.Saha and S.Basu , *Sensors and Actuators B* 124 (2007) 62-67
- [8] F. Paraguay D and M. Miki-Yoshida, *Superficies y Vacío*.Vol. 9 (1999) 245-247.
- [9] P. P. SAHAY, *Journal of Materials Science*.Vol. 40 (2005) 4383 – 4385.
- [10] K-W. Kim, P-S. Cho, S.-J. Kim, J-H. Lee, C-Y. Kang, J-S. Kim, S-J. Yoon, *Sensors and Actuators B*. Vol. 123 (2007) 318–324.
- [11] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin Solid Films*, 348 (1999) 165.
- [12] Y. Zhou, P.J. Kelly, A. Postill, O. Abu-Zeid, A.A. Alnajjar, *Thin Solid Films*, 447 (2004) 33.
- [13] M. Purcia, E. Budianu, E. Rusu, M. Danila, R. Gavrilă, *Thin Solid Films*, 403 (2002) 485.
- [14] J.D. Ye, S.L. Gu, F. Qin, S.M. Zhu, S.M. Liu, X. Zhou, W. Liu, L.Q. Hu, R. Zhang, Y. Shi, Y.D. Zheng, Y.D. Ye, *Applied Physics A*, 81 (2005) 809.
- [15] B.P. Zhang, K. Wakatsuki, N.T. Binh, N. Usami, Y. Segawa, *Thin Solid Films*, 449 (2004) 12.

- [16] Z.B. Shao, C.Y. Wang, S.D. Geng, X.D. Sun, S.J. Geng, *Journal of Materials Processing Technology*, 178 (2006) 247.
- [17] S. Peulon, D. Lincot, *Advanced Materials*, 8 (1996) 166.
- [18] M. Izaki, T. Omi, *Applied Physics Letters*, 68 (1996) 2439.
- [19] S. Major, A. Banerjee, K.L. Chopra, *Thin Solid Films*, 143 (1986) 19.
- [20] Y. Leprince, G.Y. Wang, X.Z. Zhang, D.P. Yu, *Journal of Crystal Growth*, 287 (2006) 89.
- [21] Y.J. Xing, Z.H. Xi, Z.Q. Xue, X.D. Zhang, J.H. Song, R.M. Wang, J. Xu, Y. Song, S.L. Zhang, D.P. Yu, *Applied Physics Letters*, 83 (2003) 1689.
- [22] P.X. Gao, Z.L. Wang, *Applied Physics Letters*, 84 (2004) 2883.
- [23] P.X. Gao, Y. Ding, W.J. Mai, W.L. Hughes, C.S. Lao, Z.L. Wang, *Science*, 309 (2005) 1700.
- [24] X.Y. Kong, Y. Ding, R. Yang, Z.L. Wang, *Science*, 303 (2004) 1348.
- [25] A. Billard et F. Perry, “Pulvérisation cathodique magnétron” ; *Techniques de l’ingénieur*, Doc. M 1 654
- [26] W.S. Hu, Z.G. Liu, S.N. Zhu, Q.Q. Xu and D. Feng, Z.M. Ji, *J. Phys. Chem. Solids*, 58 (1997) 953.
- [27] S.S. Kim, B.-T. Lee, *Thin Solid Films*, 446 (2004) 307
- [28] K. Matsubara, P. Fons, K. Iwata, A. Yamada, K. Sakurai, H. Tambo, S. Niki, *Thin Solid Films*, 431-432 (2003) 369.
- [29] E.S. Shim, H.S. Kang, J.S. Kang, J.H. Kim and S.Y. Lee. *App. Surf. Sci.*, 196 (2002) 474.
- [30] R.F. Belt, J. Ings, G. Dierck, *Appl. Phys. Lett.* 56, 1 805 (1 990).

- [31] Maryline Guilloux-Viry « croissance epitaxiale caractérisations de films minces supraconducteurs a haute température critique déposés in situ par pulvérisation cathodique ou ablation laser », thèse de doctorat, université de rennes 1 (1991).
- [32] W.I. Park, D.H. Kim, S.W. Jung, G.C. Yi, *Appl. Phys. Lett.*, (2002), 80, 4232.
- [33] W.I. Park, D.H. Kim, G.C. Yi, S.J. Pennycook, *Adv. Mater.*, (2002), 14, 1841.
- [34] J.J. Wu, S.C. Liu, *J. Phys. Chem. B*, (2002), 106, 9546.
- [35] Y.C. Kong, D.P. Yu, B. Zhang, W. Fang, S.Q. Feng, *Appl. Phys. Lett.*, (2001), 78, 407.
- [36] M.H. Huang, Y.Y. Wu, H. Feick, N. Tran, E. Weber, P.D. Young, *Adv. Mater.*, (2001), 13, 113.
- [37] Z.W. Pan, Z.R. Dai, Z.L. Wang, *Science*, (2001), 291, 1947.
- [38] S.L. Mensah, K. Kayastha, I.N. Ivanov, D.B. Geohegan, Y.K. Yap, *Appl. Phys. Lett.*, (2007), 90, 113108.
- [39] X. Liu, X. Wu, H.L. Cao, R.P.H. Chang, *J. Appl. Phys.*, (2004), 95, 3141.
- [40] Kim, K.S., H.W. Kim, *Physica B*, (2003), 328, 368.
- [41] B.P. Zhang, N.T. Binh, Y. Segawa, K. Wakatsuki, N. Usami, *Appl. Phys. Lett.*, (2003), 83, 1635.
- [42] S. Faÿ, Thèse Lausanne, 2003.
- [43] J. Lee, K. K. Kim, H. Tampo, A. Yamada, and S. Niki, *Journal of the Electrochemical Society*, 153, G1047 (2006)
- [44]. G.K. Paul, S. Bandyopadhyay, S.K. Sen, S. Sen, *Mater. Chem. Phys.*, (2003), 79, 71.
- [45] H.M. Cheng, H.C. Hsu, S.L. Chen, W.T. Wu, C.C. Kao, L.-J. Lin, W.F. Hsieh, *J. Cryst. Growth*, (2005), 277, 192.
- [46] P. Hoyer, H. Weller, *J. Phys. Chem.*, (1995), 99, 14096.
- [47] L. Spanhel, M.A. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, (1991), 113, 2826.

- [48] B. Cheng, E.T. Samulski, Chem. Comm., (2004), 986.
- [49] J.H. Horst, R.M. Geertman, G.M. Rosmalen, J. Crystal Growth, (2001), 230, 277
- [50] Maryline Guilloux-Viry « croissance épitaxie caractérisations de films minces Supraconducteurs à haute température critique déposés in situ par pulvérisation cathodique ou ablation laser », thèse de doctorat, université de rennes 1 (1991)
- [51] M. S. RABASTE, « Microcavités optiques élaborées par voie sol-gel », thèse de doctorat, université de CLAUDE BERNARD - LYON 1(2003).
- [52] J.M. Mochel, US Patent 2,564,707 (1951).
- [53] J.E. Hill, R.R. Chamberlin, US Patent 3,148,084 (1964).
- [54] S ROY and S BASU; Bull. Mater. Sci., Vol. 25, No. 6, November 2002, pp. 513–515. © Indian Academy of Sciences.
- [55] H.H. Afify, S.A. Nasser and S.E. Demian, J.Mater.Sci: Materials in Electronics, 2(3) (1991) 152.
- [56] C. Pedoussat, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier-Toulouse, (1999).
- [57] R. Schroeder, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg (2001).
- [58] K. Okuyama, I. Wuled Lenggorro, Chemical Engineering Science 58 (2003) 537-547.
- [59] C. Mazon, J. Muci, A. Sa-Neto, A. Ortiz-Conde and F.J. Garcia, CH2953-8/91/10000-1156.IEEE (1991).
- [60] F. Caillaud, A. Smith, and J.F. Baumard, J. American. Ceram. Soc, 76(4) (1993) 998.
- [61] V. Vasu and A. Subrahmanyam, Thin Solid Films, 193(1-2) (1990) 973.
- [62] S.Kim, K.H.Choi, J.H.Eun, H.J.Kim and C.S. Hwang , Thin Solid Films, 377 (2000) 694.
- [63] I.Wuled Lengooro, Yun Chan Kang, Takafumi Komiya, Kikuo Okuyama and Noboru

Tohge, Jpn. J. Appl. Phys.(1998) pp. L 288-L290.

[64] D. Vaufrey, Thèse de doctorat, UMR CNRS 5512 (2003).

[65] C. Mazon, J. Muci, A. Sa-Neto, A. Ortiz-Conde and F.J. Garcia, CH2953-8/91/10000-1156.IEEE (1991).

[66] K. Okuyama, I. Wuled Lenggorro, Chemical Engineering Science 58 (2003) 537-547.

[67] R. Schroeder, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg (2001).

[68] B.Corea-Lozano, Ch. Comninellis, A. De battisti, Journal of applied electrochemistry, (1996) 83-89.

[69] J.C. Viguie and J. Spitz, J. Electrochem.Soc, 122(4) (1975) 585.

[70] C.H. Chen, E.M. Kleder et al, J. Mater. Chem, 6(5) (1996) 765.

CHAPITRE III

LES TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS

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

Henri Poincaré

L'oxyde de Zinc (ZnO) est un matériau très sensible aux conditions de préparation. Pour être certain d'obtenir un matériau ayant de bonnes propriétés optoélectroniques, un réel travail d'optimisation est nécessaire pour définir les meilleures conditions de préparation, ce qui exige une analyse systématique des propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques du matériau élaboré [1]. Après le dépôt des films, il est nécessaire d'effectuer différentes caractérisations, servant à observer l'influence des paramètres de dépôt et les optimiser. C'est dans ces buts que ces couches ont été analysées par différentes techniques de caractérisations des matériaux.

III.1 Choix du substrat de dépôt :

Les couches de ZnO étudiées sont déposées sur deux types de substrats:

III.1.1 Substrats en verre (solide glass) :

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.

III.1.2 Substrats en silicium monocristallin :

Ceux-ci sont adaptés avec la caractérisation optique dans le domaine de l'infrarouge, ou une résistivité élevée et une épaisseur relativement importante sont indispensables pour éviter, respectivement, l'absorption due aux porteurs libres et les effets d'interférence. Dans notre étude nous avons choisi ces substrats pour l'étude électrique de l'hétérojonction ZnO/C-Si.

III.2 Nettoyage des substrats :

Le choix et la préparation des substrats sont essentiels pour permettre l'élaboration de couches minces de bonne qualité. Leur nettoyage est donc une étape très importante car la moindre impureté peut engendrer la contamination et le décollement des couches déposées : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière. Il faut aussi vérifier l'état de la surface du substrat, qui ne doit comporter aucune rayure, ni défaut de planéité [2]. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et à son uniformité (épaisseur constante).

Pour déposer les couches minces, nous avons utilisé des substrats en verre et de silicium. Il est indispensable de passer ces derniers au nettoyage car leurs caractérisations sont très sensibles aux techniques de préparation de la surface. Le nettoyage de la surface du substrat se fait comme suit :

- Les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant ;
- Brossage et rinçage à l'eau ;
- Immersion dans un bain savonneux sous ultrasons pendant 15 minutes ;
- Rinçage à l'eau distillée ;
- Immersion dans l'acétone pendant 15 minutes ;
- Lavage dans le méthanol à température ambiante dans un bain à ultrason pour éliminer les traces de graisse et d'impuretés collées à la surface du substrat ;
- Immersion dans un bain d'eau distillée à l'ultrason pendant 15 minutes ;
- Séchage des lames à l'aide d'un séchoir.

Après le séchage, les lames sont conservées à l'abri de toute sorte d'impuretés (dans un bécher couvert avec un papier aluminium).

III.3 Préparation des solutions:

Les précurseurs (par exemple, acétates, nitrate ou chlorures en métaletc.) Sont dissous dans le méthanol ou l'eau distillée (dissolvant) selon le rapport molaire désiré.

Dans ce travail, nous avons utilisé : Acétate de zinc ($C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$) est utilisé comme matériau source que nous avons dissous dans le méthanol avec une concentration de (0.3 mol/L). En plus nous avons préparé une série de couches dont on dope en magnésium.

L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet de chaque taux de dopage (Mg), de sa concentration dans la solution de départ, ainsi que son origine sur les diverses propriétés des couches ZnO. Pour plus de détail, nous présentons, ci-après, les différentes propriétés physico-chimiques des éléments utilisés dans la préparation de nos échantillons. Préparé de chaque série des différentes concentrations.

L'acétate de zinc:



Figure III.1: l'acétate de zinc.

Propriétés physiques:

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

La formule moléculaire : $Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$

État physique: Solide

Masse molaire : 209,38 (g/mole)

Densité : 1,735 g/ml à 20°C

Les sources des dopages : Dopage au Magnésium

Les différents taux de dopage : (0, 3, 6, 9, 11, 13) %

III.4 Déposition des couches :

La procédure de dépôt vient tout de suite après la préparation des substrats et des solutions et se présente en plusieurs étapes :

On place le porte-substrat au-dessus d'une résistance dont l'alimentation est reliée à un régulateur de température. Pour éviter le choc thermique des substrats, le porte-substrat est chauffé progressivement de la température ambiante jusqu'à la température choisie pour les dépôts (350°C). Lorsque le chauffage est réalisé, on fixe le débit de la solution, l'amplitude de l'onde sonore et le type de pulsation (dans notre travail nous avons utilisé des pulsations non continues). Des gouttelettes très fines sont pulvérisées sur le substrat chauffé qui provoque, par pyrolyse, l'activation de la réaction chimique entre les composés, le dissolvant s'évapore en raison de la réaction endothermique des deux composés formant la couche mince. En fin du processus de dépôt, on arrête le chauffage et on laisse les substrats se refroidir au-dessus du porte-substrat jusqu'à la température ambiante, afin d'éviter les chocs thermique qui risquent de casser le verre, ensuite on récupère nos échantillons.

Les paramètres modulables :

Il est important de citer les paramètres expérimentaux qui sont modulables et qui peuvent influencer la cinétique de croissance des couches, donc leurs propriétés.

La méthode spray ultrasonique est un processus de dépôt qui dépend des diverses conditions telles que, les propriétés du précurseur, la concentration de la solution, la distance entre le bec et le substrat, le temps de dépôts et la température du substrat néanmoins la température et le temps de dépôt restent les principaux paramètres influents sur la qualité de la couche.

Dans cette étape d'optimisation de notre système nous avons choisi une température de substrat fixe à 350°C, température optimale préconisée par des travaux ultérieurs effectués dans notre laboratoire. Le paramètre dopage qui constitue l'objet de notre travail a été exploré

selon le type du dopant, dans notre cas le Magnésium. Les paramètres sont cités au tableau ci-dessus qui sont modulés au sein du groupe C2MO afin d'obtenir des couches ZnO suffisamment transparentes et conductrices.

Température de dépôt (°C)	350
Temps de dépôt (minutes)	5
Distance bec-substrat (cm)	5,5
Débit (litres/heure)	2,16
Fréquence (MHz)	2
Pression	Pression atmosphérique

Tableau III.1: les conditions de dépôt.

III.5 Les techniques de caractérisations :

III.5.1 Profilometrie :

Pour pouvoir mesurer l'épaisseur des couches déposées, on masque une partie de notre substrat pendant le dépôt pour créer une différence de marche entre le substrat et la couche à mesurer. La différence de marche ainsi réalisée correspond à l'épaisseur d'une couche. Pour la mesurer, on utilise une technique qui consiste à effectuer le balayage entre deux points fixés de l'échantillon par un palpeur à pointe diamant en contact avec celui-ci. L'enregistrement des variations de hauteur de la pointe permet d'obtenir le profil de l'échantillon dans le plan vertical considéré. Ainsi, lorsqu'une marche est créée sur un substrat revêtu d'une couche mince, c'est-à-dire lorsqu'il existe sur celui-ci une transition abrupte entre une zone de substrat nue et une zone recouverte du film. L'enregistrement du profil de la marche permet alors d'évaluer l'épaisseur de la couche (voir la figure III.2).

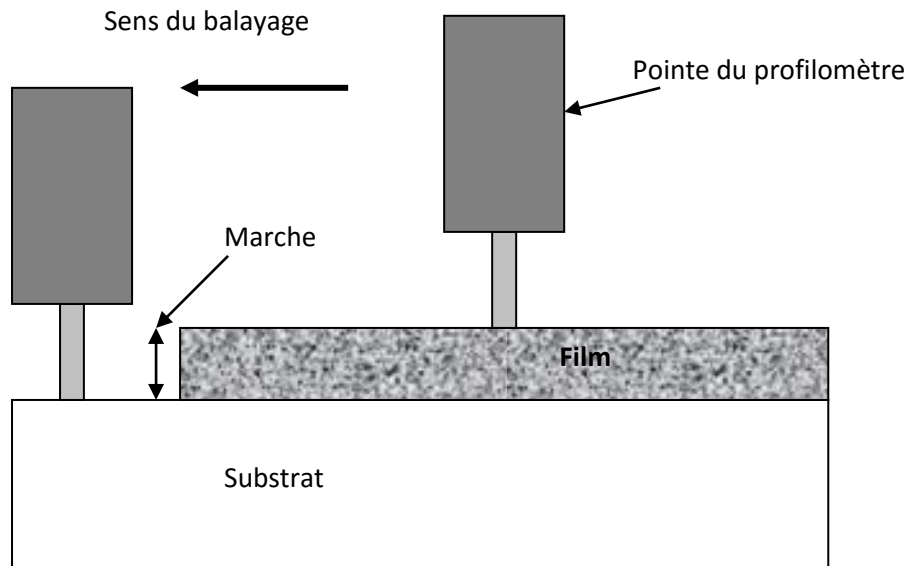


Figure III.2: Schéma d'une mesure d'épaisseur.

III.5.2 Analyse dispersive en énergie EDAX/SEM (Energy Dispersive X-ray Spectrometry):

Le rayonnement X émis au voisinage de la surface lors du réarrangement du cortège électronique est caractérisé par la méthode d'analyse de dispersion en énergie. Lorsqu'un électron des couches internes est arraché par le faisceau d'électrons, il laisse une place vacante. Un électron des couches supérieures peut alors se déplacer sur celle-ci, dans ce cas, il y a émission d'un rayonnement caractéristique à l'atome excité.

$$E = h\nu = E_K - E_L$$

L'analyse de ce rayonnement permet de connaître la nature des éléments constituant le matériau. De plus, l'émission détectée étant proportionnelle à la quantité de l'élément présent dans l'échantillon, il est donc possible de réaliser une analyse quantitative en parallèle. L'analyse doit être effectuée dans des conditions rigoureuses, il est nécessaire d'effectuer une correction qui tient compte des interactions entre le faisceau X émis et la matrice. Cette correction tient compte du numéro atomique, des effets de matrice et d'absorption et des effets de fluorescence. Toutes ces corrections sont directement prises en compte par le logiciel d'exploitation.

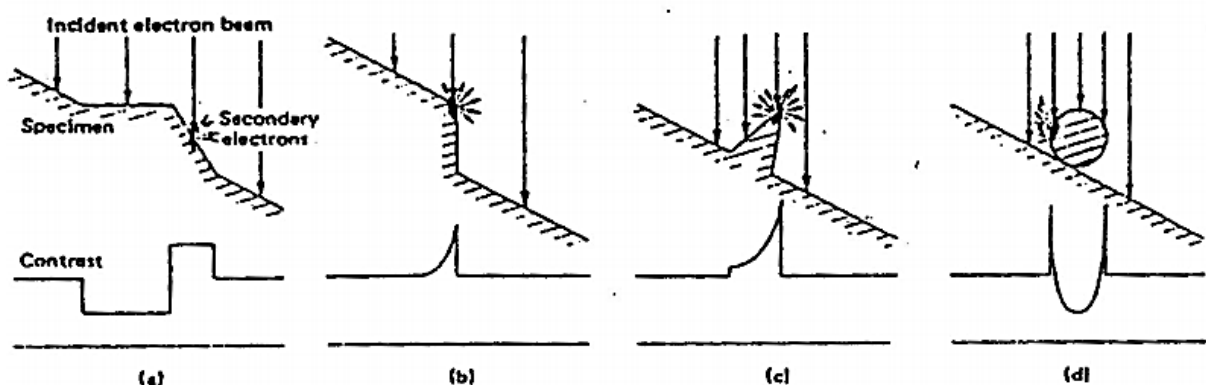
III.5.3 Microscopie électronique à balayage (MEB) :

L'image MEB est une image reconstituée : une sonde, le faisceau d'électrons, balaye la surface de l'échantillon, un détecteur récupère de manière synchrone un signal induit par cette sonde pour en former une image, cartographie de l'intensité de ce signal. Sous l'impact du faisceau d'électrons, il y a essentiellement :

- Rétrodiffusion d'électrons du faisceau incident avec plus ou moins de perte d'énergie;
- Emission d'électrons secondaires de faible énergie, provenant des couches externes des atomes de l'échantillon ;
- Emission de rayons X, concurrentiellement avec les électrons Auger;
- Emission de photons UV-visible,
- Ecoulement d'un courant vers la masse.

Tous ces signaux peuvent servir à former une image. Le détecteur de base du MEB récupère un mélange en proportion variable d'électrons secondaires et d'électrons rétrodiffusés, proportion dépendant de l'énergie primaire, de la distance échantillon-objectif, de l'angle d'incidence du faisceau primaire, du matériau observé. D'autres détecteurs permettent de discriminer les électrons secondaires des électrons rétrodiffusés.

Le contraste (La variation locale de l'émission électronique) de l'image provient d'effets topographiques, chimiques et structuraux, régissant la rétrodiffusion et l'émission secondaire. Les aspects topographiques sont en général l'élément pris en compte en premier :



- Effet d'inclinaison de la surface par rapport au faisceau incident (a): l'intensité d'émission secondaire est minimale à la normale du faisceau, maximale en incidence rasante;
- Effet d'arête et de pointe (b,c): l'émission secondaire est plus intense sur des pointes et des arêtes fines et il apparaît une surbrillance de celles-ci;
- Effet d'ombrage : le détecteur étant monté latéralement sur le microscope, toutes les parties de l'échantillon ne le "voient" pas sous le même angle, et la probabilité pour les électrons rétrodiffusés d'atteindre le collecteur est plus faible pour les parties "à l'ombre";
- Effet de composition de l'échantillon : un élément de numéro atomique élevé rétrodiffuse davantage les électrons primaires, et ceux-ci excitent sur leur trajet de sortie un surplus d'émission secondaire. Ce contraste est visible si le contraste de relief est suffisamment doux ou si la différence de numéro atomique est suffisamment grande.

Les images des surfaces obtenues par microscope électronique à balayage (MEB) montrent l'impact de cette inclinaison sur la morphologie des surfaces des couches.

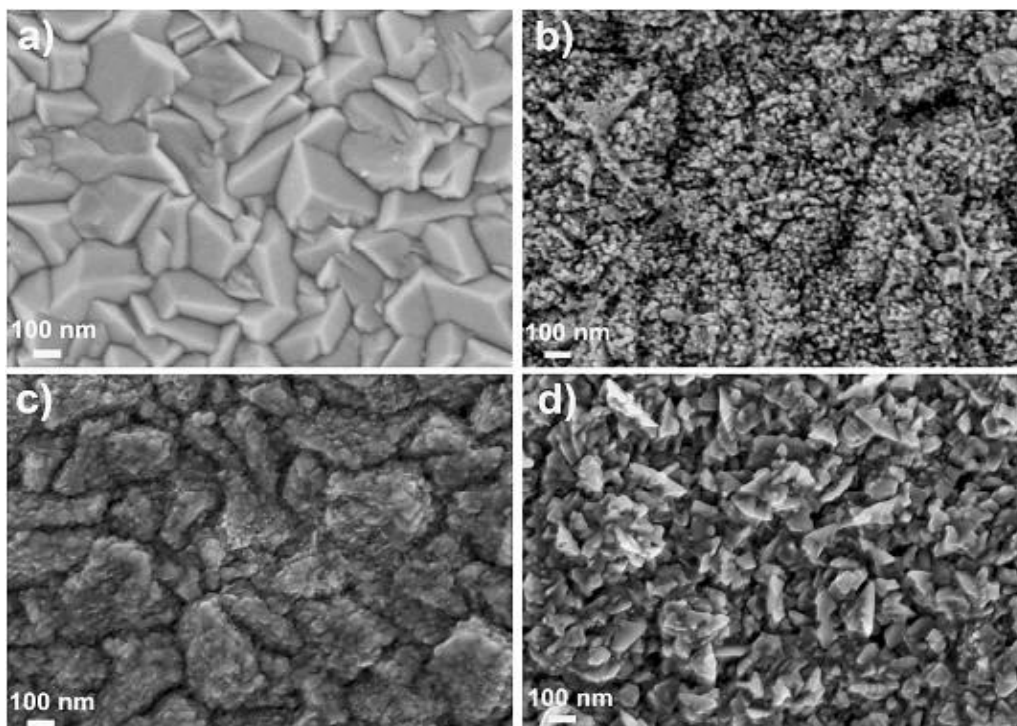


Figure III.3: Images MEB en vues planes : (a) substrat nu, et des couches tampons de ZnO obtenus par : (b) électro-dépôt, (c) 15 cycles de spray ; et (d) 50 cycles de spray.

III.5.4 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet de détecter des vibrations caractéristiques des liaisons et d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Lorsque la longueur d'onde apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchi ou transmise.

Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2.5\text{--}25\mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et on mesure les longueurs d'ondes auxquelles le matériau absorbe ainsi que les intensités de l'absorption. (Voir le schéma de principe sur la figure III.4)

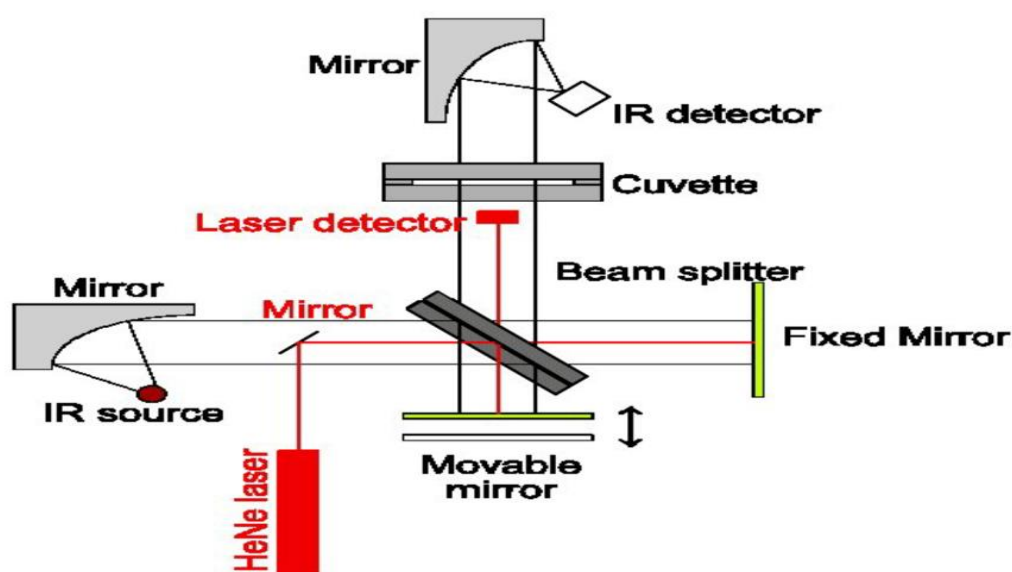


Figure III.4: schéma de principe de spectroscopie d'absorption infrarouge.

Cette méthode d'analyse est simple à mettre en œuvre et non destructrice. Elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques. La grande diversité des montages expérimentaux permet la caractérisation de pratiquement tout type d'échantillon, quel que soit leur état physique ou de surface :

- ✚ Couches déposées sur un substrat transparent en infrarouge : montage en transmission.
- ✚ Couches déposées sur un substrat non-transparent en infrarouge : montage de Réflexion Totale Atténuée (ATR).
- ✚ Films polymères : montage en transmission (si épaisseur faible $<10\mu\text{m}$), montage de Réflexion Totale Atténuée (ATR).
- ✚ Poudres (dispersée dans une pastille de kbr) : montage en transmission Cependant, dans le cas de couches inférieures à 500 \AA d'épaisseur, la spectroscopie FTIR conventionnelle atteint ses limites de sensibilité et de détection.

III.5.5 Spectrophotométrie UV-Visible-NIR :

L'exploitation des propriétés spécifiques des couches minces est devenue l'une des voies les plus importantes du progrès technologique. La maîtrise de ce type de technologie passe par une caractérisation pointue à toutes les étapes du processus. La spectroscopie d'absorption optique dans la gamme UV-Visible-NIR est l'une des techniques les plus utilisées pour l'analyse des propriétés optiques des couches minces. La mesure spectroscopique de la transmittance permet de déterminer l'épaisseur, la dispersion des indices optiques ainsi que le gap optique du film déposé [3], [4].

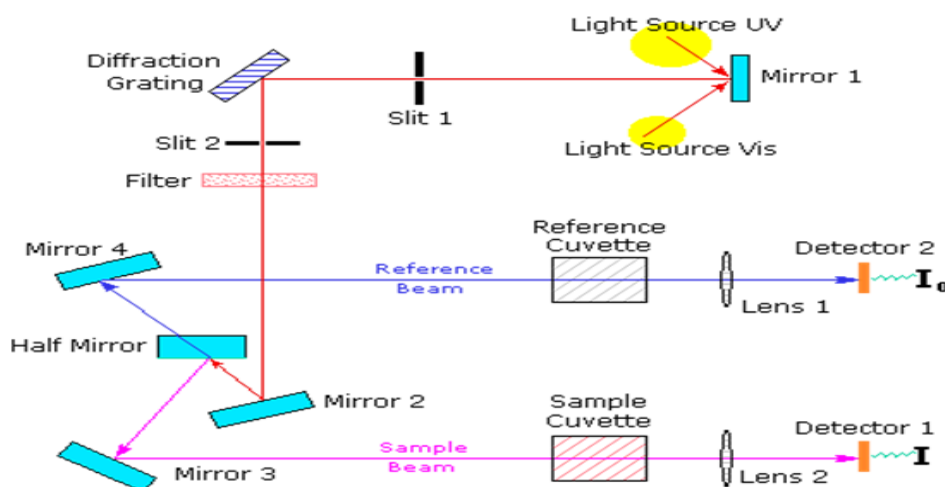


Figure III.5 : schéma de principe de la spectrophotométrie UV-VISIBLE-NIR.

Le principe de cette technique repose sur l'interaction de la lumière émise avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par l'échantillon. Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie.

Des modèles théoriques ont été proposés et améliorés pour s'approcher le plus possible des spectres mesurés. Le modèle le plus connu est sans doute celui de Swanepoel [3]-[5]. La base de tous ces travaux est la transmission d'une onde électromagnétique à travers un système optique multicouche. Selon la technique de dépôt le film peut croître sur un côté du substrat (spray-pyrolyse, pulvérisation cathodique etc.) Ou sur les deux côtés du substrat (Bain chimique, 'dip coating' etc.). Dans chacun des cas, le spectre de transmittance sera modélisé différemment. La figure III.6 représente un spectre de transmission d'une couche mince de ZnO: Mg déposée à 350°C et au taux de 3 at% de Mg.

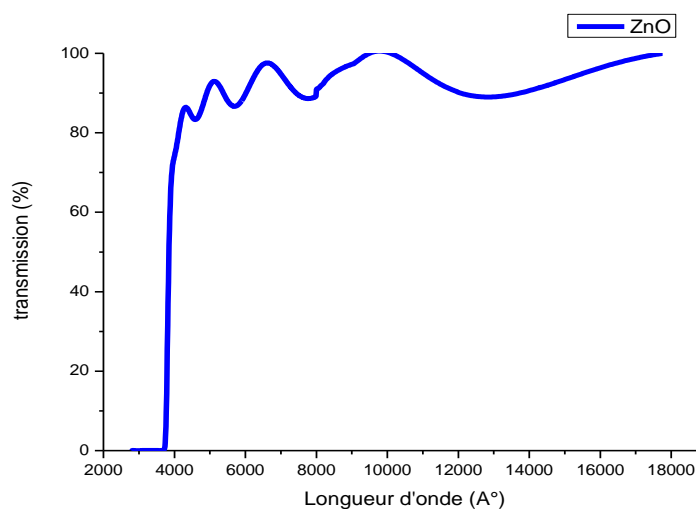


Figure III.6 : Spectre typique de transmission optique.

Sur ce spectre on distingue deux régions :

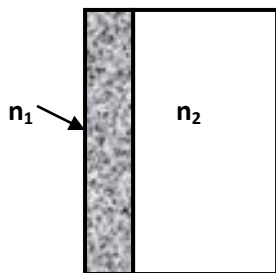
- i- Une région présentant des franges d'interférences où les extrema gardent des valeurs presque constantes (région de transparence) dont l'exploitation nous permet de déterminer à la fois l'indice de réfraction de la couche et son épaisseur.

- ii- Une région où l'absorption devient de plus en plus grande, ce qui se traduit par un amortissement progressif des franges d'interférences et une forte décroissance de la transmittance.

Dans notre cas, l'échantillon est assimilé à une couche mince semi transparente d'épaisseur d déposée sur un substrat épais transparent d'épaisseur D , l'ensemble étant baigné dans l'air. Sachant que les propriétés optiques d'un matériau homogène et isotrope sont entièrement décrites par son indice de réfraction complexe $\tilde{n} = n + ik$ où n est l'indice de réfraction réel et k l'indice d'extinction, qui est relié au coefficient d'absorption optique par la relation $\alpha = 4\pi k/\lambda$. L'expression de la transmission du film dans la région de faible absorption s'écrit :

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

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



Système : couche + substrat

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

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

Cette dernière relation est valable à condition que l'indice d'extinction k_1 soit très faible devant l'indice de réfraction n_1 , ce qui est justifié pour nos couches dans le domaine spectral

considéré. Grâce à ces deux expressions, on pourra traiter avec des approximations convenables la zone de la transparence et la zone de forte absorption des spectres obtenus.

Détermination du coefficient d'absorption optique α :

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

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{K}{T_{film}} \right) \quad (\text{III-3})$$

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

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

Tauc et al [11], ont montré que dans la région de forte absorption, le coefficient d'absorption peut s'écrire sous la forme :

$$\alpha(\hbar\omega) = C_{\equiv} |M|^2 \frac{(\hbar\omega - E_0)^2}{\hbar\omega} \quad (\text{III-5})$$

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

La détermination du coefficient d'absorption optique nous permet de déduire le gap optique suivant deux définitions. La première consiste à déterminer la valeur de l'énergie E_{04} pour laquelle le coefficient d'absorption vaut 10^{-4} cm^{-1} . La deuxième définition consiste à déterminer le gap de Tauc en faisant l'extrapolation de la partie linéaire de $[\alpha(\omega)\hbar\omega]^{\frac{1}{2}}$ en fonction de $\hbar\omega$ jusqu'à son intersection avec l'axe des énergies (voir figure III-7).

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

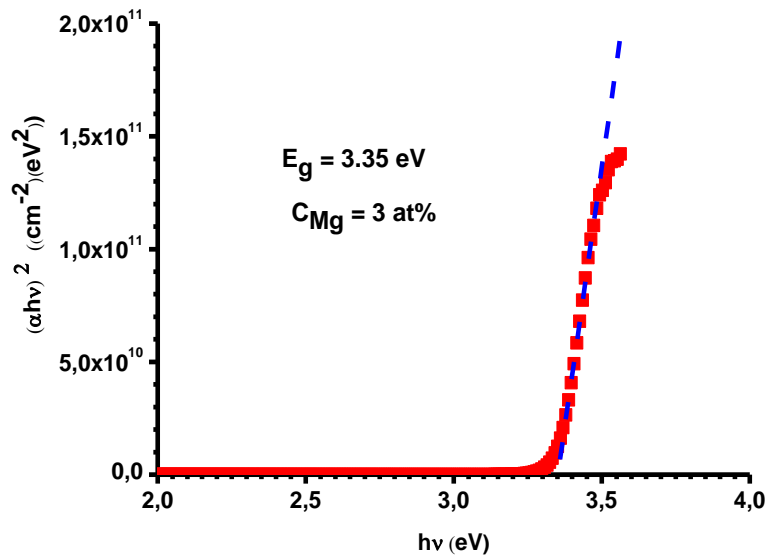


Figure III.7: Méthode de détermination du gap optique.

III.5.6 Mesures électriques :

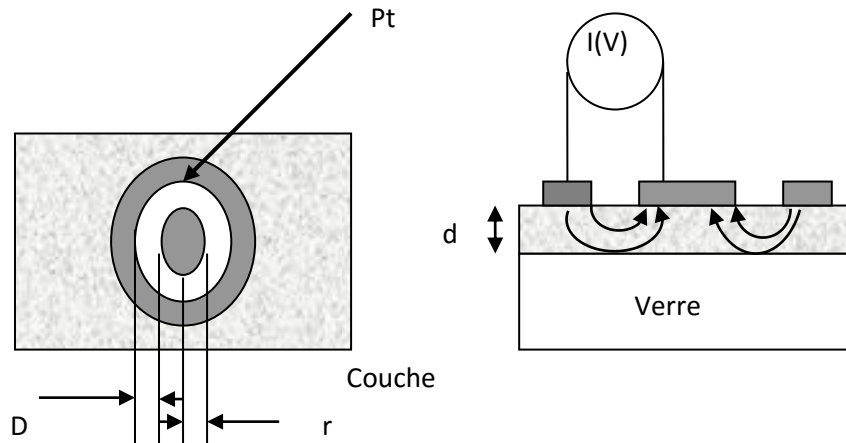
Les mesures de conductivité consistent à mesurer le nombre de porteurs (les électrons) et leur vitesse dans un matériau (leur mobilité) lorsqu'un champ électrique lui est appliqué. L'excitation peut être un champ alternatif ou un champ continu: on parle alors de conductivité (σ) alternatif ou de conductivité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

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

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 circulation (figure ci-dessous) afin de limiter les courants de fuites lors de mesures coplanaires à l'aide de deux électrodes parallèles. Les substrats de verre ont été choisis pour leur conductivité négligeable devant celle de notre matériau.



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

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

$$\text{Et nous avons } U = R \times I \Rightarrow R = \frac{U}{I} \text{ d'où : } \rho_v = \frac{2\pi \cdot d \cdot r}{D} \cdot R = 0.3 \times d \times \frac{U}{I} \text{ (d en cm).}$$

Avec $r = 1.5 \text{ mm}$ et $D = 3 \text{ mm}$

Références bibliographiques du troisième chapitre

- [1] A. Hafdallah, Etude du Dodage des couches minces de ZnO Elaborées par Spray Ultrasonique, mémoire de magister, Université de Constantine, (2007).
- [2] Mohamed Cherif Benachour, "élaboration et caractérisation des couches minces de TiO₂ dopées à l'erbium, à différentes températures et épaisseurs", thèse magister, Constantine (2011).
- [3] M. Maâche, "Dépôt et Caractérisation de Couches Minces de ZnO par Spray Pyrolyse" Université de Biskra, (2005).
- [4] G. Huertas, "Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et d'électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches minces pour des Couches Minces Microbatteries au Lithium", Thèse de doctorat, université de Bordeaux, (2006).
- [5] J. Abelson et G. de Rosny, J. Phys (Paris) **44**, 993 (1983).

CHAPITRE IV

RESULTATS ET DISCUSSIONS

« Pour atteindre la vérité, il faut une fois dans la vie se défaire de toutes les opinions qu'on a reçues, et reconstruire de nouveau tout le système de ses connaissances. »

René Descartes

Introduction :

Nous allons présenter dans ce chapitre les résultats obtenus à partir de l'étude des propriétés microstructurales, optiques et électriques des couches d'oxyde de zinc dopé magnésium Mg. Afin de mener à bien cette études nous avons eu recours à plusieurs techniques de caractérisations, nous citerons entre autres : la spectroscopie d'absorption infrarouge, la microscopie électronique à balayage, l'EDS (analyse dispersif en énergie) afin de savoir le contenu chimiques de nos films minces de ZnO dopé Mg. Nous avons entrepris aussi des mesures optiques en utilisant la spectrophotométrie UV-Vis-NIR et les mesures électriques.

Sur le tableau IV-1, nous avons résumés les conditions de dépôt des échantillons préparés pour cette étude.

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

P = Pression atmosphérique.

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

IV.1 Résultats de profilométrie:

Le tableau IV-2, résume les résultats de mesures des épaisseurs de nos échantillons ZnO dopés magnésium. Les épaisseurs des films déposés sur les substrats de verre varient entre 0.1 à 0.3 µm. Nous remarquons que les épaisseurs ne varient pas avec le contenu en Mg et cela est dû principalement à la distance du bec ramenant l'aéro-solution et le substrat, la disposition des substrats sur la plaque chauffante, ainsi que le gradient de température normal à la surface du substrat.

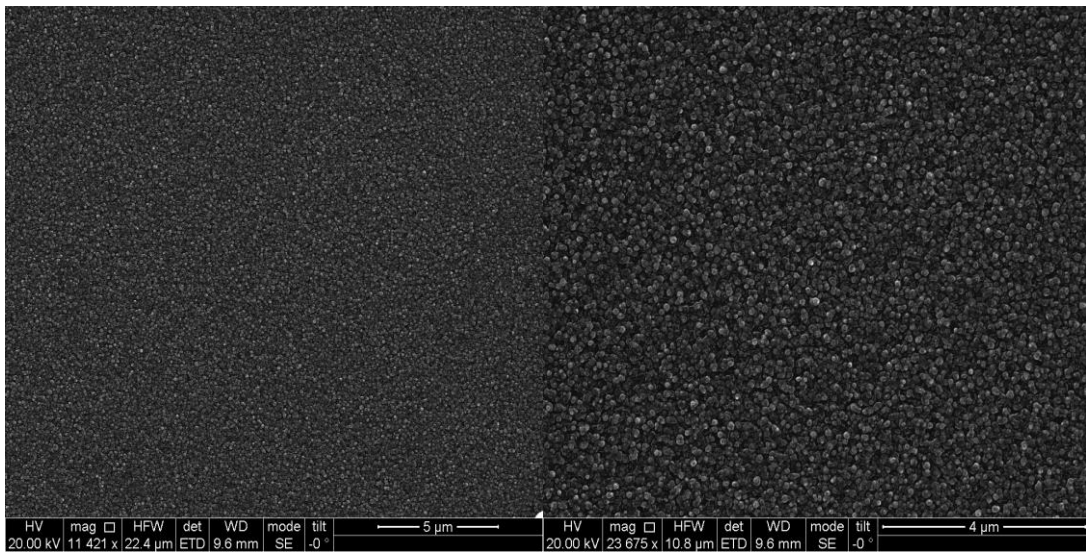
C_{Mg} (at%)	Si (µm)	Verre (µm)
0	0.320	0.233
1	0.127	0.197
3	0.255	0.263
5	0.314	0.264
7	0.121	0.395
9	0.730	0.284

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

IV.2 Résultats de la microscopie électronique à balayage (MEB) et l'analyse dispersif en énergie (EDS) :

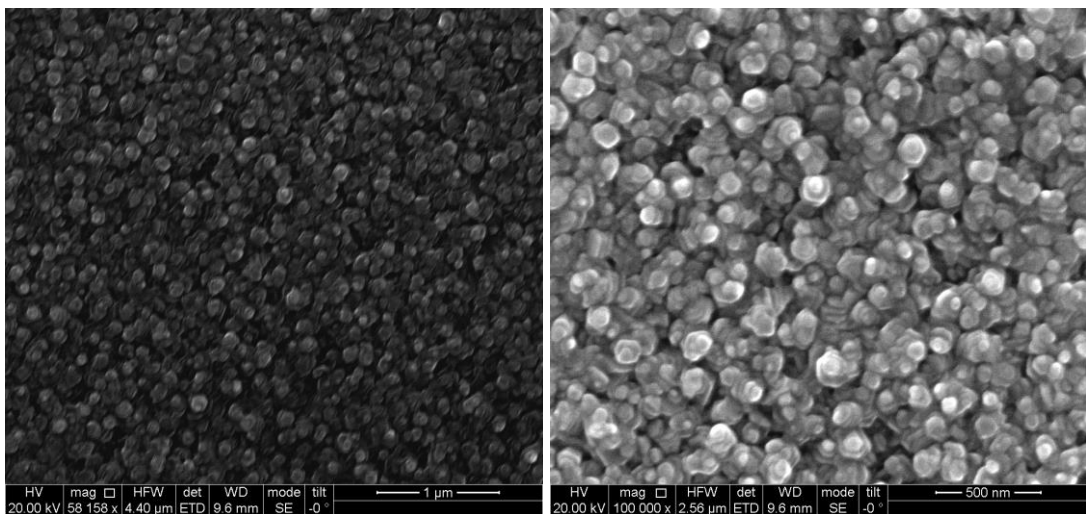
Sur la figure IV-1, nous avons représenté des images MEB d'un de nos échantillons déposé avec un taux de dopage de 5 at% ; avec différentes échelles afin de voir la morphologie de nos films.

Nous remarquons sur l'image MEB prise à l'échelle de 4 et 5 µm que le dépôt est uniforme et homogène tout en présentant des nanostructures de formes dites « stalagmites » que nous observons sur les images (c) et (d).



-a-

-b-



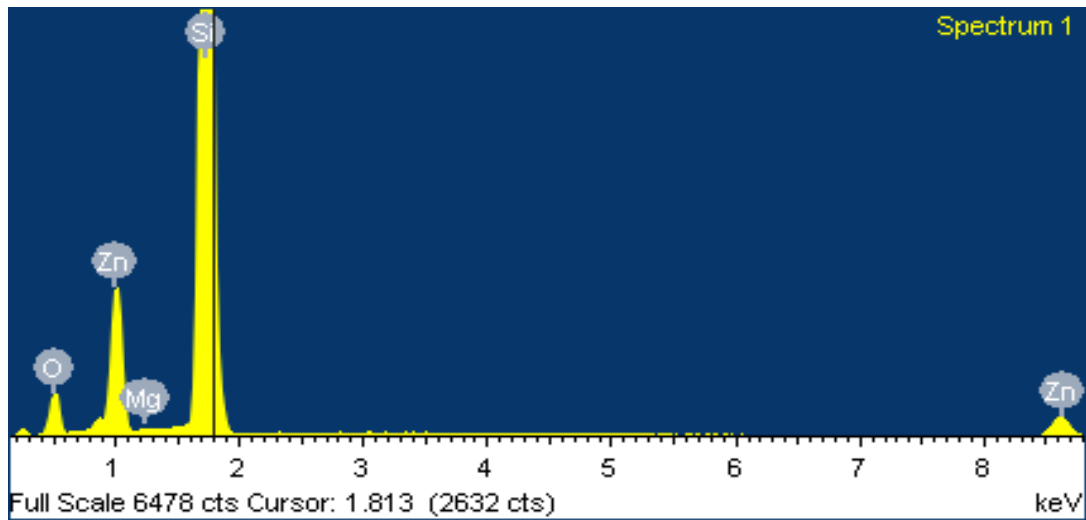
-c-

-d-

Figure IV-1: Images MEB du films minces ZnO :Mg avec $C_{Mg} = 5 \text{ at\%}$. 5 μm (a), 4 μm (b), 1 μm (c), 500 nm (d).

Les mesures par analyse dispersif en énergie EDS, nous ont confirmés que la préparation de la solution de départ (dopant et dopé) avec les différents taux de dopage sont en bon accord avec les résultats de l'EDS. Sur la figure IV-2, est présenté les différentes constituants avec leurs proportions atomiques dans un de nos films de ZnO :Mg avec un taux de dopage en magnésium de 5 at%.

En faisant le rapport : Proportions atomiques de Mg/ Proportions atomiques de Zn = $(0.23/5.86) = 0.04$ qui se rapproche de 5 at% de magnésium dans cet échantillon. Il faut tenir compte que l'EDS est une technique de mesure très localisée et de ce fait cet écart de 1 at% est admissible.



Element	Weight%	Atomic%
O K	6.11	27.33
Mg K	0.08	0.23
Si K	26.14	66.59
Zn K	5.35	5.86
Totals	37.68	

Figure IV-2: Résultats de l'EDS.

IV.3 Résultats de la spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR):

Les figures IV-3 et 4, représentent les spectres d'absorption infrarouge (FTIR) de nos couches minces ZnO :Mg.

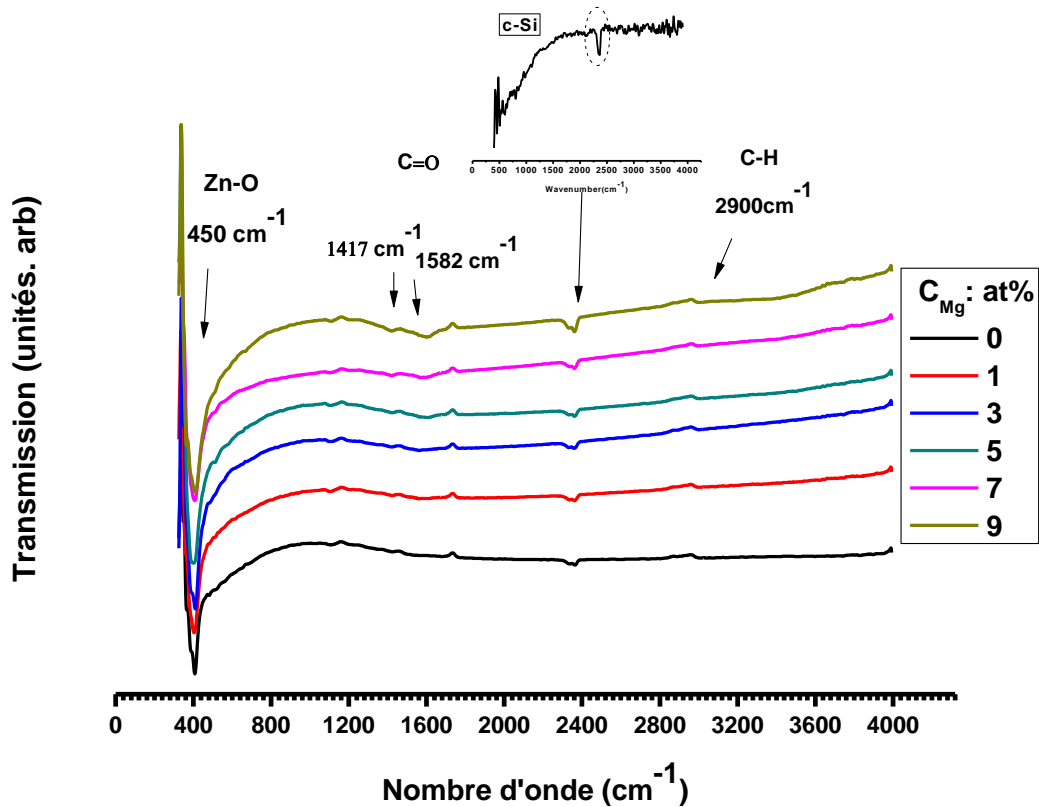


Figure IV-3: Spectres d'absorption infrarouge (FTIR) de nos films de ZnO :Mg.

Nous avons présenté sur la figure IV-3, les signatures apparentes sur toutes nos couches minces de ZnO:Mg, 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 figure IV-4.

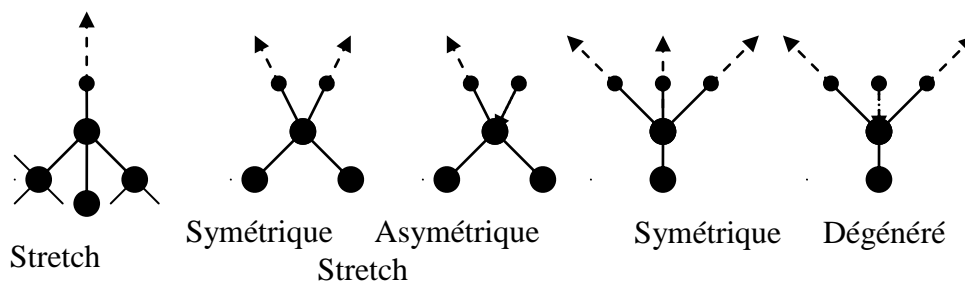


Figure IV-4: Schéma du mode d'étirement (stretching) le long de l'axe de la liaison entre deux atomes.

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 [1, 2]. 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, Mg)- O apparaissent entre 450 et 500 cm^{-1} qui sont les modes optique des phonons actives en infrarouge [2, 3, 4].

IV.4 Résultats de la spectrophotométrie Uv-Vis-NIR:

La figure IV-5, représente le spectre de transmission d'une couche mince de ZnO:Mg déposée à 350°C et au taux de 3 at% de Mg.

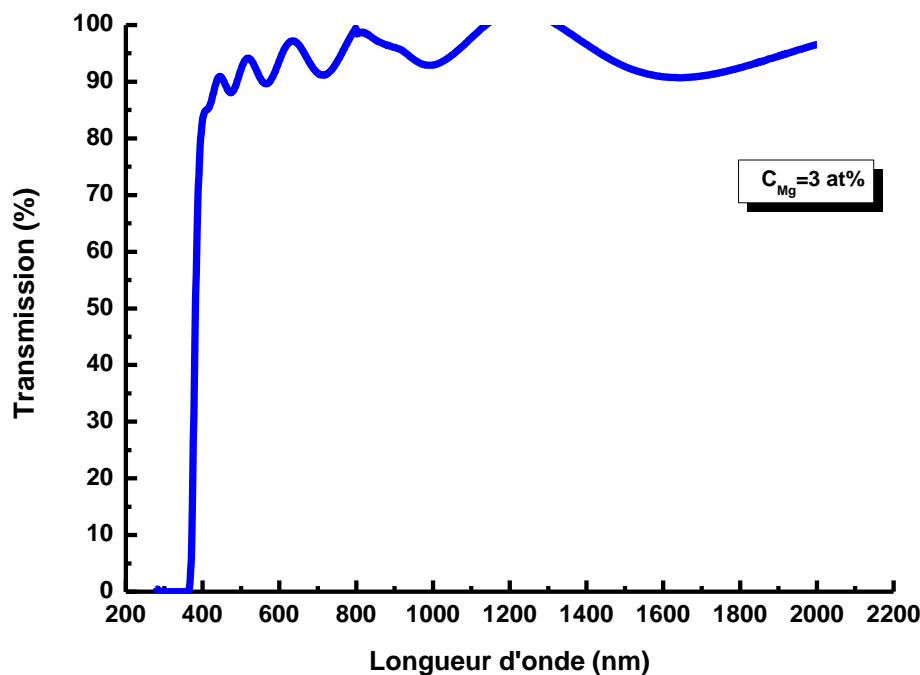


Figure IV-5: Spectre typique de transmission optique d'un de nos échantillons.

Nous avons noté que tous les spectres de transmission de nos couches minces de ZnO:Mg avec les différents taux de dopage, sont fortement transparentes avec une transmittance dépassant les 95% dans le domaine visible. Cela indique la bonne qualité de nos films due à une faible diffusion de la lumière ou pertes due à l'absorption.

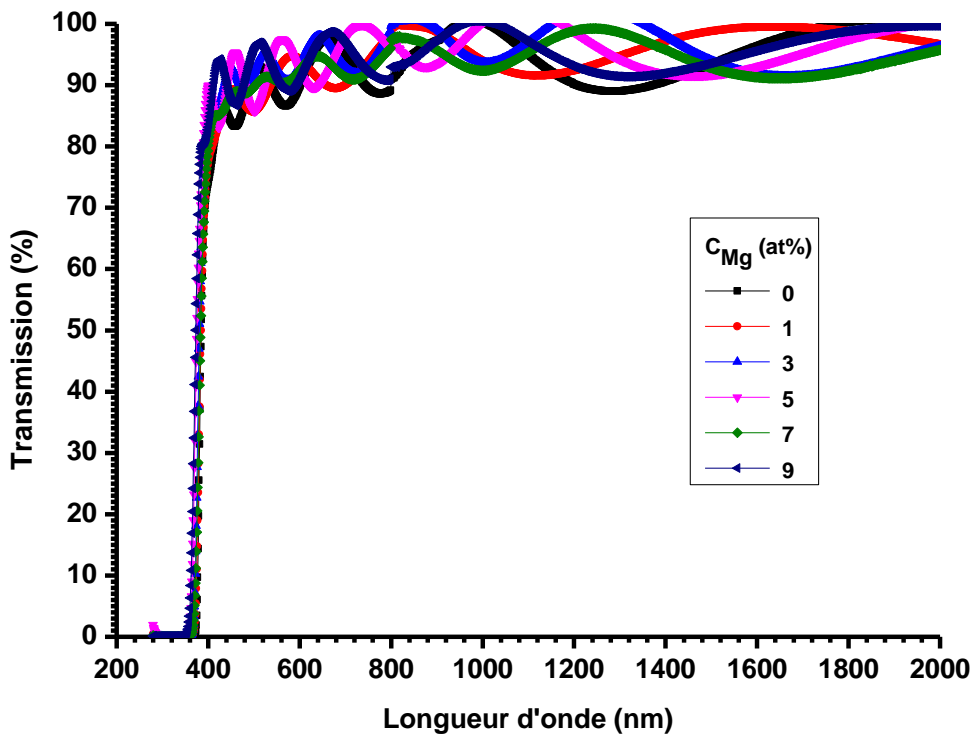


Figure IV-6 : Spectres de transmission optique de nos échantillons de ZnO :Mg.

Nous avons représenté sur la figure IV-6, les spectres de transmission optique de nos films de ZnO dopé Mg en faisant varier le taux de dopage du magnésium dans nos couches minces. Nous remarquons leur transparence dans la gamme spectrale du visible et le maximum de la transmittance diminue en faisant augmenter le taux de dopage. Due à l'absorption fondamentale près du gap, la transmittance décroît rapidement avec la longueur d'onde tout en se rapprochant de la région ultraviolette. L'effet du taux de dopage en Mg n'est pas apparent sur les spectres de transmission.

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

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

Où d est l'épaisseur, R : la réflexion, T : la transmission.

Le gap optique est estimé en utilisant l'expression de Tauc [5]:

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

Où $m=2$ est attribué aux transitions indirectes. La valeur de E_g est obtenue en extrapolant la partie linéaire de la courbe vers l'axe des énergies. Un exemple de cette extrapolation est représenté sur la figure IV-7.

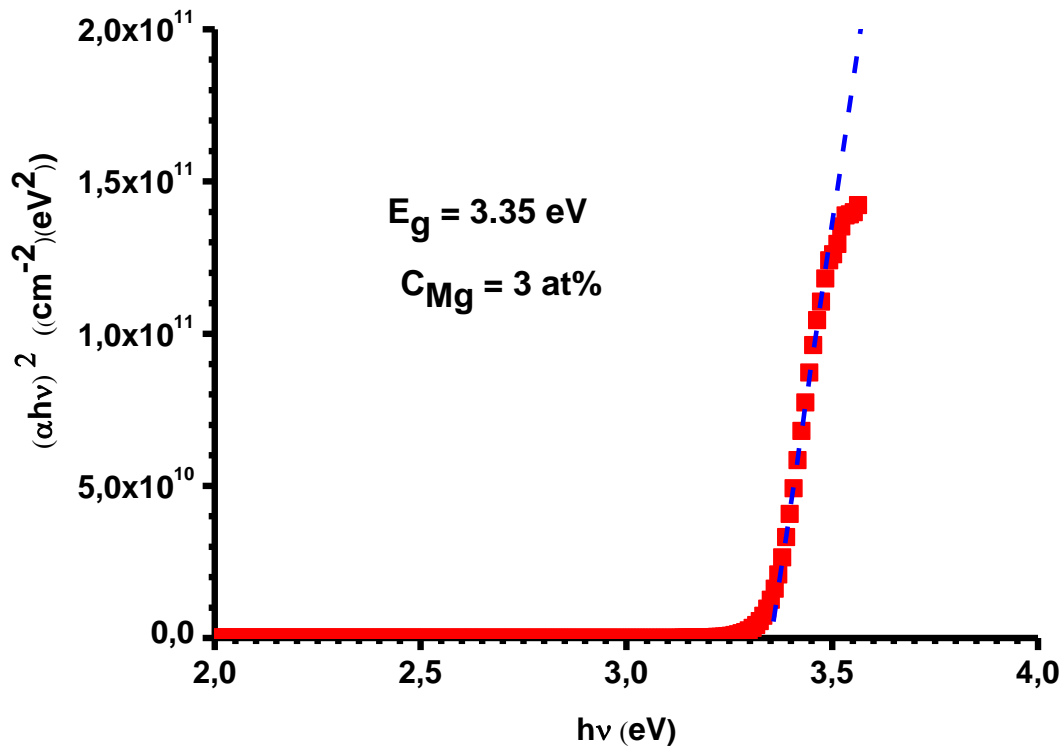


Figure IV-7: Exemple d'extrapolation de la partie linéaire vers l'axe des énergies pour l'obtention du gap optique.

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

C_{Mg} (at%)	Verre (μm)	E_g (eV)
0	0.233	3.29
1	0.197	3.30
3	0.263	3.35
5	0.264	3.40
7	0.395	3.38
9	0.284	3.41

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

Nous remarquons une variation substantielle des valeurs du gap optique E_g de nos couches, sur le tableau IV-3, aussi représentés sur la figure IV-8, pour plus de clarté.

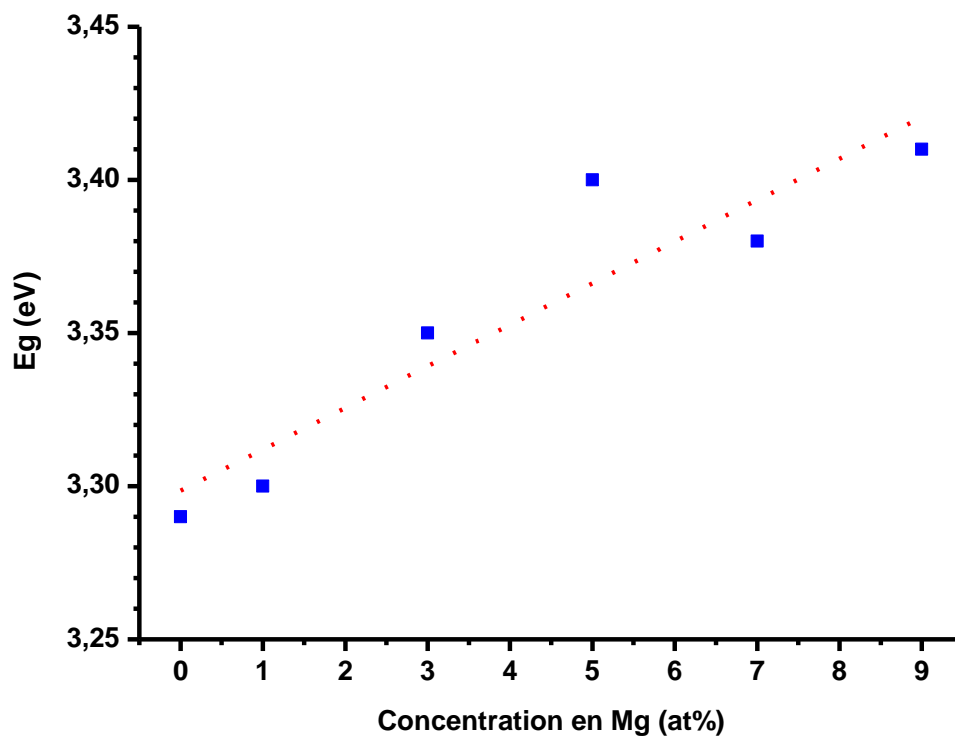


Figure IV-8: Variation du gap optique E_g avec le taux de dopage.

Les plus importantes variations du gap optique du ZnO cristallin cité par différents auteurs, sont : 3.1, 3.2 et 3.3 eV [6]. 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 [7].

Nos valeurs du gap optique variant entre 3.2 à 3.4 eV, sont inférieures ou et pour certains de nos films supérieures à la valeur du gap optique du ZnO monocristallin (3.3 eV); ce qui est attribué à la transition donneur – bande de valence [7], suggérant la présence de dopants et des vacances (vides) laissés par les atomes du réseau primaire.

Le changement systématique de E_g avec C_{Mg} suggère une substitution uniforme des ions de Zn par ceux des ions de Mg dans le réseau [8]. Le gap optique augmente avec l'augmentation de la concentration des porteurs de charges et à partir du taux de dopage en magnésium de 3 at%. Ce déplacement vers le bleu ou le « Blue shift » indique essentiellement le dopage par les atomes Mg affecte le bord d'absorption due aux ions Mg^{2+} incorporés dans la matrice hôte du ZnO. Ce même phénomène peut aussi être interprété par l'effet Burstein-Moss [9-12], qui est causé par les électrons générés par les vides laissés par les atomes d'oxygène. Quand les ions Mg^{2+} se substituent aux ions de Zn^{2+} à cause de l'électronégativité et la différence entre les rayons ioniques entre l'atome de Zn (0.60 Å) et celui de Mg (0.57 Å), l'augmentation des vacances d'oxygènes et des électrons apparaît, laissant ainsi le niveau de Fermi se déplacer dans la bande de conduction de ce semiconducteur dégénéré faisant accroître la densité de charge qui apparaît avec l'augmentation de la largeur de la bande interdite.

L'incorporation des atomes de Mg dans le réseau de ZnO fait aussi augmenter du gap optique qui est une transition du gap de ZnO qui est de l'ordre de 3.37 eV vers celle de l'oxyde de Mg (MgO) avec une valeur du gap de l'ordre de 7.8 eV.

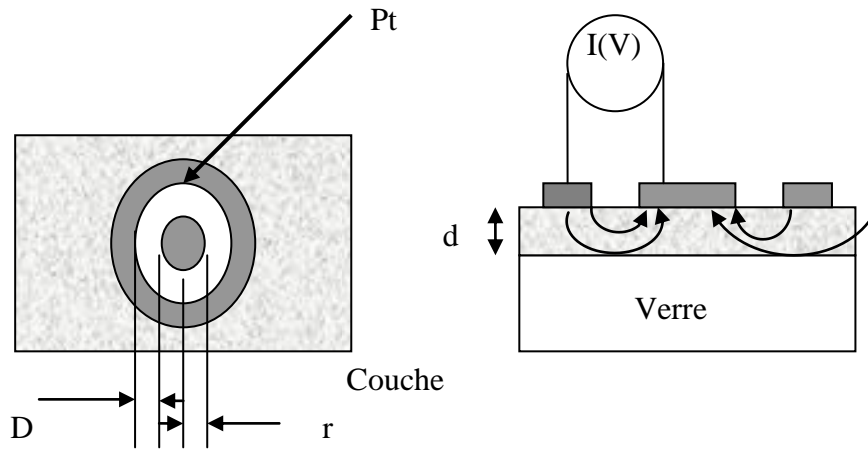
IV.5 Résultats des mesures électriques:

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

La valeur de la résistance R mesurée ainsi que la géométrie de l'échantillon permettent de remonter à la conductivité du matériau par:

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

la mesure.



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

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

$$\text{Et nous avons } U = R \times I \Rightarrow R = \frac{U}{I} \text{ d'où : } \rho_v = \frac{2\pi.d.r}{D}.R = 0.3 \times d \times \frac{U}{I} \text{ (d en cm).}$$

Nous avons représenté sur la figure IV-9, la variation du courant en fonction de la tension appliquée pour nos films minces. Nous constatons que l'aspect de la variation est de caractère ohmique.

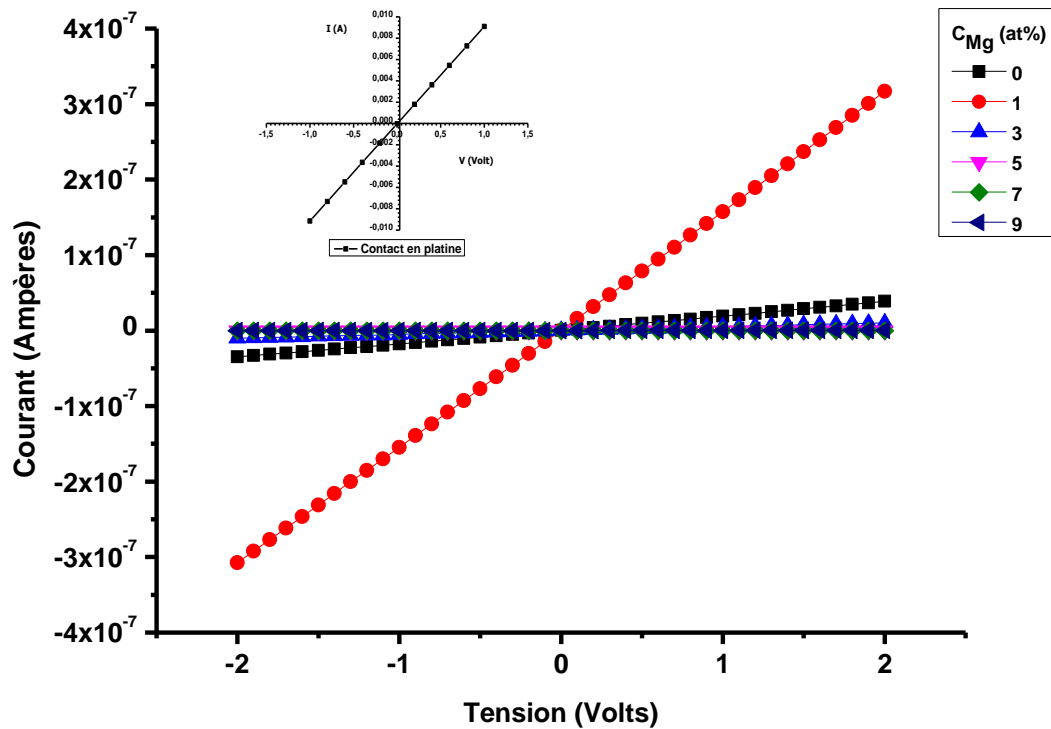


Figure IV-9: Variation du courant en fonction de la tension appliquée. Inset : I-V des contacts de platine utilisé comme métallisation.

Nous avons résumé sur le tableau VI- 4 les valeurs de la résistivité de nos échantillons :

C_{Mg} (at%)	Résistivité ($\Omega.cm$)
0	5410
1	563
3	20577
5	2.27×10^7
7	1.78×10^6
9	2.2×10^6

Tableau IV-4: Valeurs de la résistivité de nos couches minces

Nous remarquons que la résistivité de nos échantillons de ZnO :Mg augmente légèrement avec le taux de dopage de Mg et à la valeur de C_{Mg} autour de 3 at% la résistivité augmente

brutalement à des valeurs de l'ordre du $10^6 \Omega.cm$. Nous avons représenté sur la figure IV-10, la variation de la résistivité en fonction du taux de dopage en magnésium.

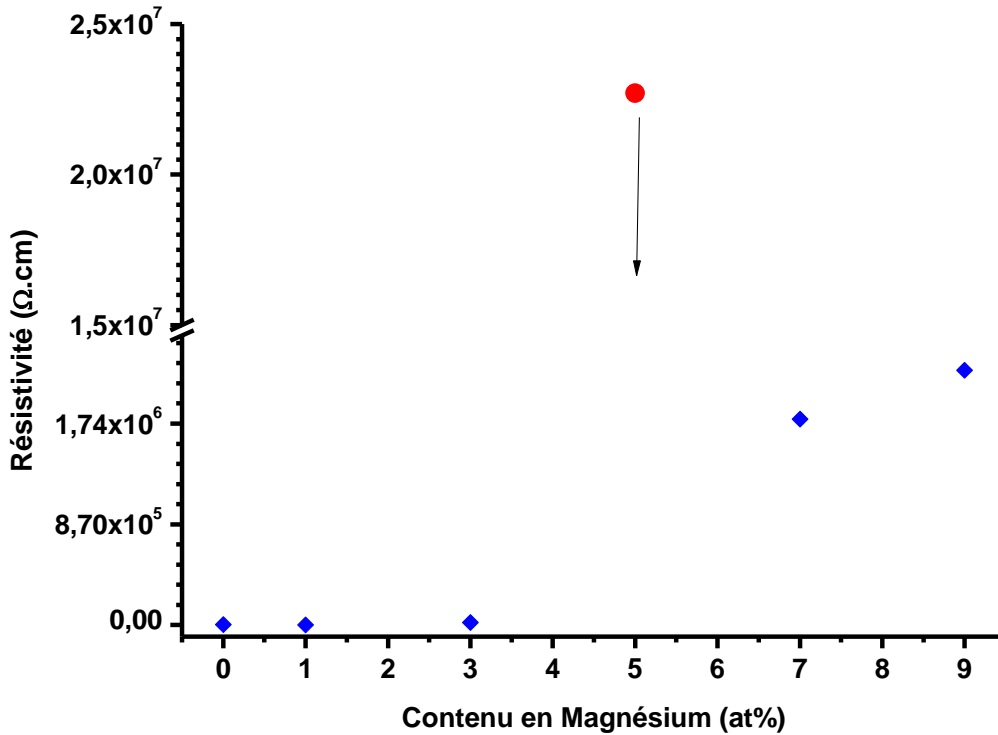


Figure IV-10: Variation de la résistivité en fonction du contenu en Mg dans nos films.

La valeur de la résistivité du film mince avec une concentration de Mg de 5 at% est supérieure à ceux des taux de dopage supérieurs. Nous attribuons cet effet à la particularité de cet échantillon due aux conditions de sa préparation, puisque la microscopie électronique à balayage a une certaine forme de nanostructure qui à notre avis a un effet sur la conduction ce qui suggère à un phénomène de percolation particulier. Ces résultats nous montrent bien les possibilités de la recherche en physique expérimentale qui nous ouvre une large gamme de possibilités.

Références bibliographiques du quatrième chapitre

- [1] S. Senthilkumaar, K.Rajendran, S.Banerjee, T.K.Chini and V. Sengodan; *Materials Science in Semiconductor Processing*, 11 (2008) p6-12.
- [2] J. Alaria, P.Turek, M.Bernard, M.Bouloudenine et al, *Chem.Phys.Lett* 337-41 (2005) p415.
- [3] Ghulam Hussain, *J.Chem.Soc.Pak*, Vol 31, N°5 (2009) p718.
- [4] R.A.Nyquist, R.O.Kagel, *Handbook of Infrared and Raman Spectra of Inorganic Salts*, Vol4. Academic Press, San Diego,(1997).
- [5] R.Swanepoel, « Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon » *J. Phys. E : Sci. Instrum.*, **16**, 1214 (1983).
- [6] N. Theodoropoulou, V.Misra, J.Philip, P.LeClair, G.P.Berera, J.S.Moodera, B.Satpati and T.Som, *J.Magn.Mater.* 300 (2006) p407.
- [7] V.Srikant and D.R.Clarcke, *J.Appl.Phys.*83 (1998) p5447, and references therein.
- [8] Xue-Chao Liu, Er-Wein Shi, Zhi-Zhan Chen, Hua-Wei Zhang et al, *J. Cryst. Growth* 296 (2006) 135-140.
- [9] H.T.Cao, Z.I.Pei, J.Gong, C.Sun, R.F.Huang, L.S.Wen, *Surf.Coat.Technol.* 184 (2004) p84.
- [10] V.Etacheri, R. Roshan,V. Kumar, *ACS, Applied Materials and Interfaces* 4 (2012) 2717–2725.
- [11] Z. Li, W. Shen, S. Xue, X. Zu, *Colloids and Surfaces A*320 (2008) 156–160.
- [12] B. E. Sernelius, K.-F. Berggren, Z.-C. Jin, I. Hamberg, C. G. Granqvist, *Band ,Physical Review B*37 (1988) 10244–10248.

CONCLUSION

« La science est d'un goût amer à ses débuts, mais à la fin elle est aussi douce que le miel. »

Proverbe arabe

CONCLUSION

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

Nous avons caractérisé les couches minces d'oxyde de zinc par des méthodes variées : la proférométrie, la microscopie électronique à balayage (MEB) complétés par l'analyse dispersif en énergie (EDS), la spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR), la spectroscopie UV-visible pour l'étude des propriétés optiques et nous avons aussi procédé à des mesures électriques (I-V).

Les mesures de spectroscopie d'absorption infrarouge FTIR nous ont renseignés sur la présence de la bande d'absorption autour de 450 cm^{-1} liée aux modes de vibration du ZnO affirmant la structure wurtzite de notre matériau. Par ailleurs, nous avons observé certaines contributions telles que le C=O et le C-H qui sont due principalement à la composition chimique d'éléments précurseurs et solvants.

Les mesures optiques, transmission et réflexion, montrent que nos échantillons sont très transparents dans le visible dépassant les 95% en transmission; cela indique la bonne qualité de nos films due à une faible diffusion de la lumière ou aux pertes d'absorption. Nous avons aussi remarqué l'allure des spectres qui ne change pratiquement pas avec le dopage, suggérant la coordination tétraédrique des ions de magnésium Mg^{2+} en se substituant aux ions de zinc Zn^{2+} dans la structure hexagonale wurtzite du ZnO.

Du à l'absorption fondamentale près du gap, la transmittance décroît rapidement avec la longueur d'onde tout en se rapprochant de la région ultraviolet. Nos valeurs du gap optique variant entre 3.2 à 3.4 eV, sont inférieures et pour certains de nos films supérieures à la valeur du gap optique du ZnO monocristallin (3.3 eV); ce qui est attribué à la transition donneur – bande de valence, suggérant la présence de dopants et des vacances (vides) laissés par les atomes du réseau primaire. Le changement systématique de E_g avec C_{Mg} suggère une substitution uniforme des ions de Zn par ceux des ions de Mg dans le réseau. L'incorporation des atomes de Mg dans le réseau de ZnO fait aussi augmenter du gap optique qui est une transition du gap de ZnO qui

CONCLUSION

est de l'ordre de 3.37 eV vers celle de l'oxyde de Mg (MgO) avec une valeur du gap de l'ordre de 7.8 eV.

Les mesures de la résistivité sont en bonnes corrélation avec ceux des mesures optiques.

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

Perspectives :

Ce travail est loin d'être terminé, des caractérisations de DRX, spectroscopie de diffusion Raman, du MET seront envisagées dans un prochain travail de recherche dans le cadre d'un doctorat 3^{ème} cycle.