

UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA
Faculté des Hydrocarbure et Energies Renouvelable et Science
de la Terre et L'Univers
Département des Energies Renouvelables En mécanique



Mémoire
MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Science et technologies
Filière : Génie mécanique
Spécialité : Energies Renouvelable En Génie Mécanique

Présenté par : **Aymen RABHI**
Adel TOUATI
Abdeljbar DJEDIAI
Thème

**Elaboration de couches minces les oxydes
Transparents conducteurs pour
application photovoltaïques**

Soutenu publiquement

Le : 13/06/2022

Devant le jury :

DERNOUNI Mehamed
GHARBI Brahim
AMMARI Chouaib

Président
Encadreur/rapporteur
Examineur

UKM Ouargla
UKM Ouargla
UKM Ouargla

Année Universitaire : 2021 /2022

Dédicace

Afin d'être reconnaissant envers ceux qui m'ont appuyé et encouragé à effectuer ce travail, je dédie cette thèse:

À mes très chers parents

Said touati et sabiha boukaza

À mes frères et sœurs, qui m'ont soutenu tout au long de ma vie dans les moments difficiles, dans mes études.

À toutes les personnes qui ont bien voulu apporter leur aide et leur collaboration pour l'élaboration et la réalisation de ce travail.

Dédicace

Afin d'être reconnaissant envers ceux qui m'ont appuyé et encouragé à effectuer ce travail, je dédie cette thèse:

À mes très chers parents

Samira Ayachi Nacer et Mohammed Rabhi

À mon grand-père et ma grand-mère

Djemaa nadja et Bachir Ranhi

À mes frères et sœurs, qui m'ont soutenu tout au long de ma vie dans les moments difficiles, dans mes études.

À toutes les personnes qui ont bien voulu apporter leur aide et leur collaboration pour l'élaboration et la réalisation de ce travail.

Dédicace

Afin d'être reconnaissant envers ceux qui m'ont appuyé et encouragé à effectuer ce travail, je dédie cette thèse:

À mes très chers parents

Djediai Bachir et Hadaa Djediai

À mes frères et sœurs, qui m'ont soutenu tout au long de ma vie dans les moments difficiles, dans mes études.

À toutes les personnes qui ont bien voulu apporter leur aide et leur collaboration pour l'élaboration et la réalisation de ce travail.

REMERCIEMENTS

Avant tout, nous avons remerciés ALLAH le tout puissant qui nous a donné le courage et la force pour surmonter les difficultés durant notre étude. Ce travail de Master est la première expérience dans l'activité de recherche. Il n'aurait pas été aussi fructueux sans l'aide de plusieurs personnes. Nos premiers remerciements s'adressent à notre encadreur Monsieur brahim gharbi pour son encadrement continu pour les remarques constructives ainsi que pour ses précieux conseils durant toute la période du mémoire.

Nous remercions également le professeur TABOUCH adel et le professeur BRELLA Marwa pour nous avoir aidés à diriger le bien dans le mémoire

Nous avons été très honorés que Monsieur DERNOUNI mhamed, professeur à l'Université Kasdi merbeh Ouargla et monsieur AMMARI chouaib professeur à l'Université Kasdi merbeh Ouargla aient accepté d'être membres de notre jury et pour avoir jugé ce travail de mémoire de master.

Aussi je tiens beaucoup et avec un plaisir particulier à remercier mes collègues aymen alili, zerrouk berrtima et touati djaafar et asmahan djediai pour leurs conseils avisés ainsi que pour leur aide.

Enfin, nombreuses sont les personnes que nous n'avons pas citées et que nous voudrions remercier pour leur contribution à la réalisation de ce travail.

SOMMAIRE

Dédicace

Remerciment

Sommaire

Liste De Figure

Liste De Table

Liste Des Symboles et Unités

Introduction generale

Chapitre I : généralités et étude bibliographique du TCO des couches minces.

I .1. Définition d'une couche mince.....	5
I .2 . Etapes de formation et croissance d'une couche mince.....	5
I .3. Les oxydes transparents conducteurs (TCO).....	6
I .3. 1. Définition d'un matériau TCO.....	7
I .3. 2. Les propriétés des TCO.....	8
I .3.2.a. Les propriétés optiques.....	8
I .3.2.b. Les propriétés électriques.....	8
I .3.2 .c. Corrélation des propriétés optiques et électriques.....	9
I .4. Oxyde de Zinc (ZnO).....	10
I .4.1. Propriétés générales du ZnO.....	11
I .4.1.a. propriétés cristallographiques.....	12
I .4.1.b. propriétés optiques.....	12
I .4.1.c. Structure électronique de bande.....	15
I .4.1.d. propriétés électriques.....	16
I .4.2. Domaines d'application des couches minces de ZnO.....	17
I .4.2.a. Cellules photovoltaïques	17
I .4.2.b. Photodétection.....	18
I .4.2.c. Diodes électroluminescentes.....	18
I .4.2.d. Oxyde transparent conducteur	19
I .4.2.e. Capteur de gaz	19

I .4.2.f. Photoprotecteur (polycarbonate).....	20
I .4.2.g. Capteur piézoélectrique	20
I .5. Oxydes de cuivre	21
I .5.1. Propriétés de l'oxyde cuivreux (Cu ₂ O).....	21
I .5.1.a. Propriétés physiques	22
I .5.1.b. Propriétés structurale	22
I .5.1.c. Propriétés électriques	23
I .5.2. Oxydation Cu ₂ O en CuO.....	24
I .5.3. Propriétés de la ténorite CuO	24
I .5.3.a. Propriétés physiques	24
I .5.3.b. Propriétés structurale	25
Références	26

Chapitre II : Principe et méthodes de dépôt de couches minces et méthodes d'analyse

II.1.Introduction.....	35
II.2.Techniques de dépôt de couches minces	35
II.3.1.Technique de spray pyrolyse	36
II.3.1.1.Description de la méthode spray pyrolyse	36
II.3.1.2.Mécanisme de déposition par spray pyrolyse.....	39
II.3.1.3. Avantages du procédé spray pyrolyse	39
II.4.2.1. Description de la méthode sol-gel	40
II.4.2.2. Principe de la méthode sol-gel	42
II.4.2.3. Les avantages du procédé sol-gel	43
II.5.3.1.Centrifugation « Spin-Coating »	44
II.5.3.2. Dip Coating ou méthode de trempage retrait	44
II.6.4.Dépôt chimique de vapeurs par plasma (PACVD)	45
II.6.5.Déposition chimique en phase vapeur sous basse pression (LPCVD)	45
II.8. Mécanismes de formation de couches minces	45
II.8.1.Étapes de la formation du film mince	48
II.9.Modèles de croissance en couche mince.....	49
II.10.Facteurs influant sur la formation de la couche mince.....	49
II.10.1.Structure cristalline du substrat.....	49
II.10.2.Température du substrat	50

II.10.3. Effet de l'emplacement et de la surface du substrat	50
II.11 .Techniques d'échantillonnage en couches minces	50
II.11.1.Propriétés optiques.....	51
II.11.2. La spectroscopie UV-Visible	52
II.11.3.Propriétés électriques.....	52
II.11.3.1. Effet Hall	52
Références	53
Chapitre III : Résultats et discussions	
III.1.1. Préparation des substrats.....	57
III.1.2.Conditions expérimentales	57
III.2.Diffraction des rayons X (DRX).....	59
III.2.1.Principe d'analyse.....	60
III.2.2.Qualité cristalline des films minces.....	62
III.2.3.Les paramètres structuraux des films minces.....	63
III.2.4.Détermination des contraintes	63
III.3.1.Caractérisation par spectroscopie UV-visible.....	64
III.3.2.Détermination de gap optique.....	65
III.3.2.a.Modèle de Tauc.....	65
III.3.2.b.Méthode de dérivée de transmittance par rapport à l'énergie (dT/DE).....	67
III.4. Caractérisation par Spectroscopie des lignes noires (m-lines)	68
III.5. Caractérisation par Effet Hall	70
III.6.Microscopie Electronique à Balayage MEB-EDX.....	71
III.7.Le ZnO pour le photovoltaïque.....	72
Références.....	73
Conclusion générale.....	77
Résumé.....	78

Liste des figures

Figure	Titre	Page
I.1	Publications comportant « ZnO » dans leur titre et référencées par l'ISI Web of Knowledge	03
I.2	Représentation des structures cristallines du ZnO : (a) rocksalt cubique, (b) zincblende, (c) hexagonale wurtzite. Atomes de zinc en gris et oxygène en noir	08
I.3	Structure cristalline de l'oxyde de zinc	09
I.4	Structure de bande du ZnO en utilisant le pseudo-potentiel de O^{6+} . (La référence zéro correspond au maximum d'énergie de la bande de valence)	12
I.5	Schéma d'une cellule à base de CIGS utilisant le ZnO	14
I.6	Utilisation de détecteurs de gaz au quotidien	16
I.7	Dispositif d'un capteur piézoélectrique à base de ZnO	17
I.8	Structure cristalline de Cu_2O	19
I.9	Structure cristalline de CuO	22
II.1	Méthodes générales pour déposer une couche mince	25
II.2	Schéma synoptique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse	26
II.3	Processus de décomposition de la solution précurseur avec l'augmentation de la température proposé par Viguié et Spitz	27
II.4	Étapes et Principe de synthèse par la méthode	31
II.5	Différentes étapes de dépôt par la technique Spin-Coating	32
II.6	Différentes étapes de la technique Dip Coating (trempage retrait)	33
II.7	Diagramme des étapes du procédé de fabrication des couches minces	35
II.8	Un schéma de principe montrant les étapes de formation des couches	37

minces		
II.9	Modes de croissance (a) îlots ou Vollmer-Weber, (b) couche par couche ou Franck-Van der Merwe, (c) mixte ou Stranski-Krastanov	38
II.10	Principe de mesure d'une spectroscopie UV-Visible	40
II.11	Configuration d'une mesure Van der Paw et Effet Hall	41
III.1	A Acétate de cuivre ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}\cdot\text{H}_2\text{O}$), B Acétate de zinc ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_8\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	45
III.2	Protocole de synthèse des films minces de ZnO-CuO	46
III.3	Famille de plans cristallin en condition de Bragg	47
III.4	Les spectres de DRX les deux films ZnO et ZC3, ZC7	49
III.5	Spectres de transmission optique des films ZnO, ZC3 et ZC7	51
III.6	Courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction $h\nu$ pour des films ZnO, ZC3 et ZC7	53
III.7	Courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction $h\nu$ pour des films ZnO, ZC3 et ZC7	53
III.8	Courbe de la dérivée de la transmittance par rapport à l'énergie des films minces ZnO, ZC3 et ZC7	54
III.9	Courbe de la dérivée de la transmittance par rapport à l'énergie des films minces ZC3 et ZC7	54
III.10	Modes optiques guidés TE et TM dans les films minces ZnO, ZC3 et ZC7	56
III.11	Images MEB des couches minces ZnO (Spectres EDX de ZnO)	59
III.12	(a) Structure de bande du ZnO (b) Diagramme de bande à l'équilibre de différents matériaux	59

Liste des Tableaux

Tableau		
I. 1	Propriétés fondamentales d'oxyde de zinc	07
I. 2	Récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO	11
I. 3	Propriétés du ZnO et du GaN	15
I. 4	Propriétés physiques de Cu ₂ O	18
I. 5	Données cristallographiques de l'oxyde cuivreux	19
I. 6	Propriétés physiques de CuO	21
I.7	Données cristallographiques de la ténorite	22
III.1	Les pourcentages molaire des films ZC, ZC3 et ZC7	46
III.2	Variation des paramètres de la structure des films minces ZnO et ZC3, ZC7	50
III.3	Paramètres de maille et les micro-contraintes des film ZnO et ZC3, ZC7	50
III.4	Valeurs du gap optique des échantillons ZC, ZC3 et ZC7	55
III.5	Paramètres opto-géométriques n et d, caractéristiques des films ZC, ZC3 et ZC7	57
III.6	Paramètres caractéristiques électriques des films ZC et ZC3et ZC7	58

LISTE DES SYMBOLES ET UNITES

Unité	Le sens	Code
$(\Omega.cm)^{-1}$	conductivité électrique	σ
cm^{-1}	coefficient d'absorption	α
Ω^{-1}	parameter de qualité	Φ_{TC}
Ω	résistance superficielle	R_s
--	coefficient de transmission	T_t
--	réflectivité optique	R_r
$cm^2/V.s$	électrocyclique	μ
eV	l'énergie de gap	E_g
cm	densité des porteurs de charge	N_v
C	charge électrique élémentaire électronique	q
---	concentration de porteurs de charge	N_e
$\Omega.cm$	résistivité	ρ
cm	épaisseur des membranes	d
s	temps de relaxation	τ
Kg	masse effective de l'électron	m^*
m/s	Vitesse de Fermi de l'électron	V_f
m	le libre parcours moyen entre deux collisions	l
--	l'intensité de la lumière transmis	I_{T_t}
--	l'intensité de la lumière entrante	I_o
--	l'intensité de la lumière réfléchi	I_{R_r}
--	absorbance	A
--	intensité lumineuse absorbée	I_A
--	coefficient d'amortissement	k
cm	longueur d'onde	λ
--	coefficient de réflexion	n
m/s	la vitesse de la lumière dans le vide	c
nm	la longueur d'onde du séparateur d'énergie	λ_g

nm	la longueur d'onde du plasme	λ_d
Hz	fréquence des ondes	ν
J.s	constant de planck	h
--	permittivité électrique	ϵ
nm	la longueur d'onde pour laquelle la valeur de la réflexion est minimale	λ_0
eV	le séparateur d'énergie de base de la substance	E_{g0}
°	embardée	θ
Å°	longueur d'onde des rayons x	λ
Å°	la distance entre les plans cristallins	d_{hkl}
m eV	Auerbach énergie	E_u
eV	énergie photonique	$h\nu$
cm⁻³	Densité d'électrons libres	N_c
A	le courant	I
V	Effort	V
--	coefficient de proportionnalité	K
K⁻¹	Dilattion thermique du verre	α_{verre}
	Dilattion thermique de l'oxyde de zinc	α_{ZnO}
g	masse	m
g/mol	masse molaire	M
mol/l	concentration molaire volume	C
l	volume	V

Introduction Générale

Introduction générale

Le domaine des couches minces est un projet ancien mais très important, il passa aux nombreuses modifications et conduisit d'un important effort de recherche qui a été entreprises en ces dernières années dans plusieurs domaines technologiques pour répondre à un ensemble de besoins de plus en plus grandissant.

physico-chimiques spécifiques pour l'optique [1] ou la catalyse [2], par exemple. La nature chimique, la morphologie et la structure cristallographique du film sont en effet fortement liées à l'interaction se produisant entre le matériau à déposer et le substrat, lors Le domaine des couches minces est un projet ancien mais très important.

L'élaboration de matériaux sous la forme de couches minces présente un intérêt majeur dans des domaines d'applications très variés. Dans d'autres circonstances, c'est l'obtention de couches minces dites actives, qui sont recherchées, avec des propriétés de l'élaboration du film. Les études portées sur les semi-conducteurs à base d'oxydes transparents et de grande conductivité électrique. En raison de leur structure de bande d'énergie, ces matériaux sont transparents dans des plages de longueurs d'onde Visible, peuvent être raisonnablement conductrices (mais pas proches de la conductivité des métaux). Le dopage améliore également sa conductivité pendant que la transmittance optique n'est pas considérablement dégradée.

La découverte récente des matériaux conducteurs et transparents de type p, a ouvert des perspectives de développement des dispositifs électroniques actifs basés entièrement sur ces matériaux. Par exemple, les TCO de type n et de type p donnent la possibilité de fabriquer des hétérojonctions pn.

L'objectif de ce travail de mémoire consiste d'une part en l'élaboration, par la méthode Spray, de films minces ZnO et du nano-composite CuO-ZnO comme hétérojonction et, d'autre part, leurs caractérisations structurale, optique et électrique.

Le manuscrit de la mémoire se compose de trois chapitres avec en plus une introduction et une conclusion générales.

Le premier chapitre présente une généralités et étude bibliographique du TCO des couches minces.

Le deuxième chapitre présente la Principe et méthodes de dépôt de couches minces et méthodes d'analyse

Dans le troisième et dernier chapitre, nous présentons et discutons les résultats

obtenus grâce a cette étude (DRX, UV-visible, M-line et Effet hall) lors de nos travaux.

Références

- [1] S.R. Krishnakumara, M. Liberati, C. Grazioli, M. Veronese, S. Turchini, PLuches, S. Valeri, C. Carbone, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 310 (2007) 8–12
- [2] Jana S, Samai S, Mitra BC, Bera P, Mondal A. Dalton Trans 43 (2014)13096–104.

Chapitre I :
généralités et étude
bibliographique du TCO des
couches minces.

Introduction

Au cours des deux dernières décennies, le développement des matériaux sous forme de films minces a contribué à une explosion des performances de l'électronique professionnelle, en abaissant notamment le coût des composants par une production de masse. Cependant, depuis l'invention du transistor en 1947, on a assisté à l'intégration de plusieurs milliers de composants (tels que les composants semi-conducteurs). Permettant ainsi, de banaliser des appareils comme les calculatrices et les micro-ordinateurs personnels, qui offrent des capacités de calcul et de mémoire largement supérieures aux premiers ordinateurs.

Les films minces peuvent être élaborés à partir d'une gamme quasi-infinie de compositions tels que les matériaux conducteurs, isolants, réfractaires (oxydes, nitrures, carbures) et les polymères entre autres. La structure des films déposés peut être mono ou multicouches avec des épaisseurs pouvant varier d'un plan atomique (quelques Angströms) à plusieurs centaines de micromètres. Leurs propriétés physiques (électriques, magnétiques, optiques, ...) dépendent de leur microstructure qui est étroitement liée aux paramètres de dépôt.

I .1.Définition d'une couche mince

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte que cette faible distance entre les deux surfaces limites reste de l'ordre du μm , ce qui confère à la couche la quasi-bidimensionnalité, ce qui entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques [1]. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celle en couches minces est que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont, au contraire, les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible plus cet effet de bidimensionnelle sera important. Cependant, lorsque l'épaisseur dépassera un certain seuil; son effet deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [1].

I .2.Etapes de formation et croissance d'une couche mince

Il y a toujours trois étapes dans la formation d'un dépôt en couche mince :

1. Synthèse ou création de la ou des espèces à déposer.
2. Transport de ces espèces de la source vers le substrat.
3. Dépôt et croissance de la couche sur le substrat.

Ces étapes peuvent être complètement séparées les unes des autres ou être superposées selon le processus suivi [2].

Dans le cas de dépôt en phase vapeur, la formation et la croissance des films élaborés par condensation à partir d'une phase gazeuse ou liquide, se décompose principalement en quatre étapes :

- **La condensation**

Près de la surface du substrat, la phase gazeuse attirée par les moments dipolaires et quadripolaires des atomes de surface, se condense. Les atomes sont alors physisorbés (adatomes) et peuvent être soit désorbés et retourner à la phase gazeuse, soit interagir avec d'autres adatomes pour former un îlot stable chimisorbé.

Dans une approche purement cinématique où on ne tient pas compte de l'affinité chimique de la surface et des molécules de gaz, l'atome qui vient frapper la surface a une énergie cinétique incidente E_i (avant le choc) et E_{ac} (après le choc). Le choc peut être élastique ($E_i = E_{ac}$) ou inélastique ($E_{ac} < E_i$).

Si après le choc, l'énergie E_{ac} est supérieure à l'énergie de désorption, l'atome sera réfléchi par la

surface ; dans le cas contraire, on aura adsorption de l'atome sur la surface.

- **La nucléation**

Les îlots formés se développent par collisions avec des adatoms à la surface du substrat. En atteignant leur taille critique correspondant à une énergie libre maximale, les îlots absorbent d'autres adatoms et les îlots sous-critiques. C'est la nucléation.

- **La coalescence**

Une première étape de coalescence correspond à la croissance des îlots stables par absorption des plus petits par les plus gros. Cette étape se distingue d'une deuxième étape plus rapide de coalescence à grande échelle où les îlots, ayant atteint une densité critique s'aplatissent pour augmenter leur surface de couverture et se joindre les uns aux autres.

Si la probabilité pour que tous les îlots sur le substrat soient de même orientation est faible, la coalescence produit un dépôt polycristallin, dans le cas contraire une fine couche monocristalline se développe [3].

- **La croissance**

Une fois la coalescence des îlots terminée, l'apport de matière permet aux couches de se développer en épaisseur après un lent remplissage des canaux vides. La croissance peut être bidimensionnelle ou tridimensionnelle suivant les valeurs relatives des énergies d'interaction atome-atome du film et atome du film-atome du substrat [4].

I.3. Les Oxydes Transparents Conducteurs (TCO)

La découverte des TCO remonte au début du vingtième siècle, quand Bädeker [5] a constaté que les couches minces d'oxyde de cadmium (CdO) déposées à l'intérieur d'une chambre à décharge luminescente étaient à la fois conductrices et transparentes. Cette première observation a donné naissance à un thème de recherche nouveau qui demeure après un siècle un sujet d'actualité. De nombreux matériaux TCO sont apparus ensuite, citons-en Particulier: In_2O_3 , SnO_2 , ZnO , Cd_2SnO_4 , CdSnO_2 , $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO), $\text{ZnO}:\text{Al}$, $\text{SnO}_2:\text{Sb}$, $\text{SnO}_2:\text{Cd}$, $\text{SnO}_2:\text{F}$, CdInOx , $\text{In}_2\text{O}_3:\text{F}$...etc. L'obtention de tels matériaux, présentant un bon compromis entre transparence à la lumière visible et bonne conductivité électrique, constitue un enjeu industriel important [6].

Un des facteurs illustrant l'activité liée à une recherche spécifique est le nombre de publications éditées par année portant sur ces matériaux. La figure (I.1) montre l'évolution des publications concernant l'oxyde de zinc, depuis les années 97 jusqu'en 2008 [7]. Cet oxyde métallique est le plus étudié car il a démontré les meilleures propriétés. L'explication peut venir du fait que l'oxyde de zinc est aussi utilisé dans de nombreuses applications optoélectroniques telles que les diodes

électroluminescentes (LED) émettant dans les UV. Les deux autres oxydes sont principalement étudiés comme électrodes transparentes. Néanmoins, de nombreux autres oxydes métalliques existent avec des propriétés plus ou moins similaires.

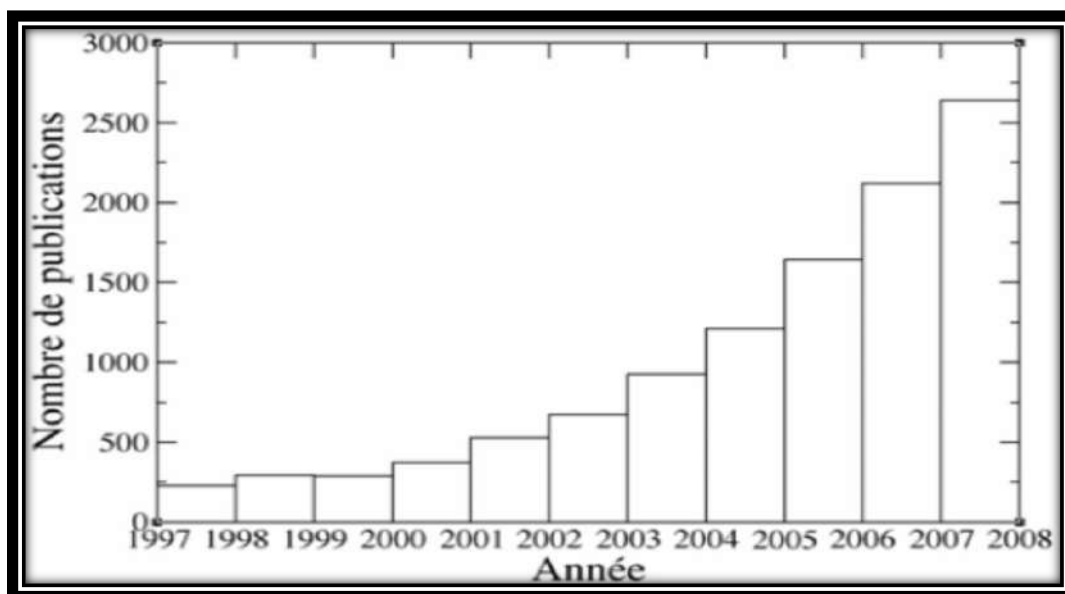


Figure I.1. Publications comportant « ZnO » dans leur titre et référencées par l'ISI Web of Knowledge [8]

I .3.1. Définition d'un matériau TCO

Un excellent TCO est défini par une forte conductivité électrique combinée avec une faible absorption dans le visible. En général, ces deux caractéristiques sont liées à l'épaisseur de la couche déposée. Par exemple, elles dépendent de la taille des grains, qui, usuellement croît avec l'épaisseur du film. Les TCO les plus connus sont les oxydes d'indium, de cadmium, d'étain, de zinc et de gallium [17]. Couramment, les oxydes sont dopés par un métal. Cependant ce dopant métallique n'est actif que lorsqu'il se substitue au métal primaire. La bande de conduction est alors, fortement perturbée par chaque atome dopant, la diffusion des électrons de conduction est alors accrue, et la mobilité et en conséquence la conduction chute. C'est pourquoi certains oxydes sont dopés avec du fluor, qui, lorsqu'il se substitue à l'oxygène, engendre une perturbation de la bande de valence, ce qui minimise la diffusion des électrons de conduction [9].

I .3.2.Les propriétés des TCO

I .3.2.a. Les propriétés optiques

L'existence d'une fenêtre optique couvrant tout le domaine du visible est caractéristique des TCO. La transmission optique est définie comme le rapport entre l'intensité de la lumière incidente et l'intensité de la lumière transmise à travers le matériau considéré.

La fenêtre optique est centrée entre deux longueurs d'onde caractéristiques où la lumière n'est plus transmise avec pour chaque zone un phénomène différent. À faible longueur d'onde dans le domaine de l'UV proche ($\lambda < \lambda_g$), l'absorption est dominée par les transitions bande à bande. Les photons incidents avec une énergie égale à celle du gap ou supérieure seront absorbés par des électrons de la bande de valence ce qui leur permettront d'aller dans la bande de conduction. À haute longueur d'onde dans le domaine de l'infrarouge proche ($\lambda > \lambda_p$), la lumière incidente est réfléchiée par le matériau. λ_p , qui est appelée longueur d'onde de plasma, nous donne la fréquence de plasma ω_p :

$$\omega_p = \frac{2\pi \cdot c}{\lambda_p} \quad (I.1)$$

où : c : la célérité de la lumière

Ce phénomène peut être décrit par la théorie classique des électrons libres de Drude [10].

I .3.2.b. Les propriétés électriques

- **Conductivité :**

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

$$\Sigma = q * n_v * \mu = \frac{1}{\rho} \quad (I. 2)$$

Une propriété électrique de surface importante dans le domaine des TCO est la résistance surfacique R_s définie comme le rapport de la résistivité par l'épaisseur de la couche suivant la relation :

$$R_s = \frac{\rho}{d} \quad (I.3)$$

Les propriétés intrinsèques de certains TCO en font des conducteurs de type n. L'oxyde d'étain et l'oxyde d'indium déposés en couche mince présentent une structure substoechiométrique. Des vacances d'oxygène notées V_o apparaissent pendant la croissance de la couche. L'oxyde d'étain

intrinsèque se note parfois SnO_{2-x} pour symboliser cet effet. Les vacances d'oxygène créent des niveaux situés juste sous la bande de conduction. L'ionisation de ces niveaux libère des électrons dans la bande de conduction et augmente alors la conduction. Pour l'oxyde d'étain, la première ionisation a une énergie de 30 meV sous BC et de 140 meV pour la double ionisation de la valence [11-12]. Ce phénomène se produit même à température ambiante et donne des couches non dopées avec des résistivités assez faibles : $\rho_{\text{SnO}_2} \approx 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ [13] et $\rho_{\text{In}_2\text{O}_3} = 2 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ [14].

De plus, des études menées par l'équipe d'A. Zunger [15] ont permis de mettre en évidence la participation d'atomes d'étain interstitiels Sn_i à la conduction de SnO_2 . Pour l'oxyde de zinc, la conduction intrinsèque est engendrée par le zinc interstitiel Zn_i . Son niveau est plus proche de BC que le niveau de V_o [16].

- **Dopage type n :**

Afin d'améliorer la conductivité des matériaux, le nombre de porteurs de charges est augmenté par le dopage. Selon le matériau ou le type de dopant, le dopage peut être de substitution, de vacances ou d'implantations interstitielles. Dépendant de la valence des dopants ou des sites d'implantations, accepteurs ou donneurs, le dopage induira une conductivité de type n ou p .

Le dopage par substitution peut se faire sur le cation (le métal) ou l'anion (l'oxygène). Des paramètres tels que la solubilité solide du dopant dans le réseau du matériau hôte ou la taille du dopant, influenceront également la possibilité d'un dopage. Il existe de nombreux dopages par substitution du cation. L'oxyde d'indium peut être dopé par du molybdène [17] pour améliorer ses caractéristiques ou bien par des éléments comme le titane [18]. Cependant, énormément de travaux se tournent vers la recherche et la compréhension du dopage qui a donné les meilleurs résultats. Notons ainsi le dopage à l'étain donnant l'oxyde d'indium dopé étain : ITO [19]. La littérature relate peu de travaux concernant des études de dopage autre qu'avec l'étain. Le dopage de l'oxyde de zinc ZnO est possible avec de nombreux éléments tels que : Al [20], Ga [21], In [22], etc. Il en est de même pour le SnO_2 avec des éléments tels que Sb [23], Nb, Ta [24], ou des métaux de transitions Cu, Fe, Co et Ni [25], etc.

La liste des éléments n'est pas exhaustive et ils existent de nombreux travaux sur beaucoup de sortes de dopage. Des exemples d'étude sur le co-dopage se trouvent dans la littérature comme par exemple le co-dopage Al-Ti du ZnO [26].

Les dopages par substitution de l'anion oxygène sont plus rares. Or, le dopage au fluor est l'un des meilleurs dopants pour SnO_2 [27]. Pour ZnO , des recherches sont menées sur des dopages au fluor mais aussi au bore [28] ou encore au lithium [29].

En effet, un niveau de dopant est créé sous BC et l'augmentation de dopage développe une bande

d'énergie chevauchant la bande de conduction. Ainsi, un grand nombre d'électrons participent à la conduction, d'où l'augmentation de la conduction par dopage.

- **Dopage type p :**

Le dopage de type *p* reste, quant à lui, encore controversé. Comme vu précédemment, les TCO tels que le SnO₂ ou le ZnO sont intrinsèquement de type *n*. Un calcul théorique réalisé par Zhang et al. Confirme cette tendance [30]. Néanmoins, depuis quelques années, de plus en plus de travaux expérimentaux portent sur les couches minces de TCO de type *p* grâce à différents dopages :

ZnO : N [31], ZnO : Al-N [32], SnO₂:Sb [33] etc. L'avènement de TCO de type *p* ouvrira la porte à une électronique transparente. Une des voies possibles sera peut être celle des TCO à structure de la fessite [34] comme CuAlO₂, une découverte de l'équipe d'Hosono [35].

I.3.2.c. Corrélations des propriétés optiques et électriques

Les paramètres optiques des TCO sont affectés par les propriétés électriques du matériau. En effet, la fréquence de plasma présentée ci-dessus n'a pas une valeur fixe mais peut varier en fonction de la concentration des porteurs. Elle est définie suivant la relation :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_v \cdot q^2}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot m^*}} \quad (I.4)$$

À cette fréquence, les valeurs du coefficient de transmission et de réflexion sont égales. Ainsi, la réflexion infrarouge peut être ajustée selon la demande de l'application.

Pour un TCO typique tel que l'oxyde d'étain, la fréquence de plasma a été calculée avec une concentration de porteurs moyenne de $n_v = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. La masse effective de l'électron m^* vaut $m^* = 0.3 m_0$ avec m_0 la masse de l'électron au repos où ϵ_r la permittivité, relative de SnO₂ vaut $\epsilon_r = 9.6$ d'après Batzill [36]. Le calcul donne une longueur d'onde de plasma correspondante du SnO₂ de $\lambda_p = 5.67 \mu\text{m}$.

De même l'indice de réfraction est lié aux propriétés électriques et plus précisément à la concentration de porteurs. En combinant la relation de la fréquence de plasma et celle de l'indice de réfraction, nous avons la relation reliant les deux paramètres optiques et électriques soit $n^2 \propto (n_v / \omega^2)$. En général, l'indice de réfraction des TCO est compris entre 1.7 et 2.2 pour les longueurs d'onde du visible. Par exemple, $n = 2.1$ (à 500 nm) pour du SnO₂ non dopé déposé à 450°C [37].

Pour des TCO dopés, un changement apparaît dans la valeur de λ_g . En effet, pour de fortes concentrations de dopage, les spectres de transmission sont décalés vers les énergies les plus hautes du spectre électromagnétique, soit vers des longueurs d'onde plus basses. Ce décalage se traduit par une augmentation de la valeur du gap. Cette différence est exprimée

par la valeur de ΔE_g et s'exprime suivant la relation :

$$\Delta E_g = \frac{h^2}{8m^*} (3n/\pi)^{\frac{2}{3}} \quad (I. 5)$$

Ce décalage vers les hautes longueurs d'onde est connu sous le nom d'**effet Moss-Burstein**.

I .4.Oxyde de Zinc (ZnO)

Pendant de nombreuses années, les principales applications de l'oxyde de zinc se sont situées dans les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique puisque l'avantage du ZnO est le fait que ses composants sont non toxiques, et très abondants sur Terre.

Actuellement de nouvelles voies de recherches en optoélectronique suscitent un très vif intérêt pour ce matériau car ses propriétés sont multiples : grande conductivité thermique, grande capacité calorifique, constante diélectrique moyenne, haute résistivité, faible absorption d'eau. Il est important de noter que sous sa forme pigmentaire, il diffuse et absorbe fortement les rayonnements ultraviolets [38], le tableau suivant présente les propriétés fondamentales d'oxyde de zinc :

Tableau I.1. Propriétés fondamentales d'oxyde de zinc [39]

Paramètre	Unité	ZnO
Minérale	–	Zincite
E _g	Ev	3,4 (direct)
Réseau	–	Hexagonal
Structure	–	Wurtzite
Espace de groupe	–	P6 ₃ mc
a, c	Nm	0,325 ; 0,5207
Masse Volumique	g cm ⁻³	5,67
Mohs Hardness		4
T _{vp} (à 10 ⁻³ Pa)	°C	208
ΔH _f	Ev	3,6
Dopants extrinsèque commun type-N	–	B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Y, Sc, Ti, Zr, Hf, F, Cl

I .4.1.Propriétés générales du ZnO

Le ZnO est un semi-conducteur de large gap, il est transparent dans le visible et dans le proche infrarouge. Il présente un ensemble de propriétés qui permettent son utilisation dans un certain nombre d'applications comme par exemple des varistances employées pour limiter de grandes coupures de tension (dispositifs électroniques en céramique polycristallins possédant des caractéristiques courant-tension non linéaires). Il peut également trouver des applications en optoélectronique, cathodoluminescence, photoluminescence, électroluminescence, comme capteur de produit chimique dans les couches minces [40].

Il possède aussi des propriétés électromécaniques très intéressantes, ce qui lui permet d'être utilisé, à grande échelle, comme conducteur transparent dans les dispositifs acoustiques et dans les lignes à retard micro-ondes ou encore comme matériel piézoélectrique. [41-42].

I .4.1.a. Propriétés cristallographiques

L'oxyde de zinc peut cristalliser selon trois formes: la structure wurtzite hexagonale, la structure zinc blende et la structure rochsalte cubique (NaCl), figure (I.2).

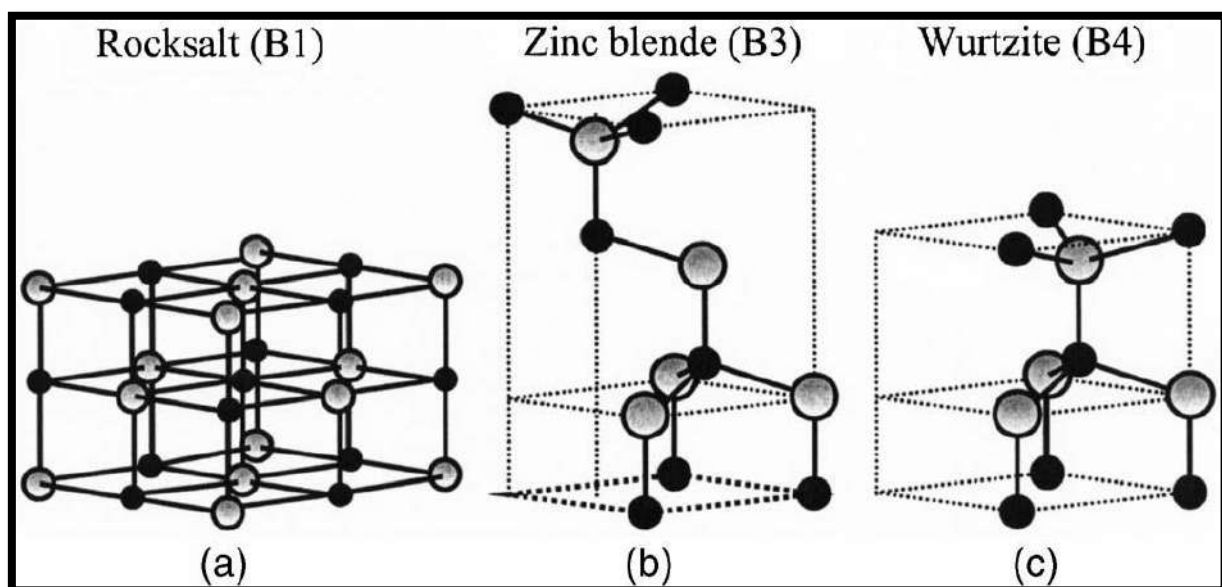


Figure I.2.Représentation des structures cristallines du ZnO : (a) rochsalt cubique, (b) zincblende, (c) hexagonale wurtzite. Atomes de zinc en gris et oxygène en noir

Le ZnO dans la structure zinc-blende ne peut être stable que si la croissance du film est sur des substrats cubiques, la structure rochsalt peut être synthétisée à haute pression (au-dessus de 10 Gpa à température ambiante). Dans les conditions ambiantes Wurtzite hexagonale est la structure la plus stable thermodynamiquement [43].

L'oxyde de zinc appartient à la classe cristalline $P63mc$. Il se cristallise en un réseau hexagonal de type Wurtzite [44-45] ; La structure Wurtzite contient quatre atomes par maille dont les positions sont [87] : O^{2-} : (0; 0; 0); (2/3; 1/3; 1/2) ; et Zn^{2+} : (0; 0; 3/8); (2/3; 1/3; 7/8) ,dans lequel les ions d'oxygènes O^{2-} sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact, et où les ions de zinc Zn^{2+} occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène (Voir Figure I.3).

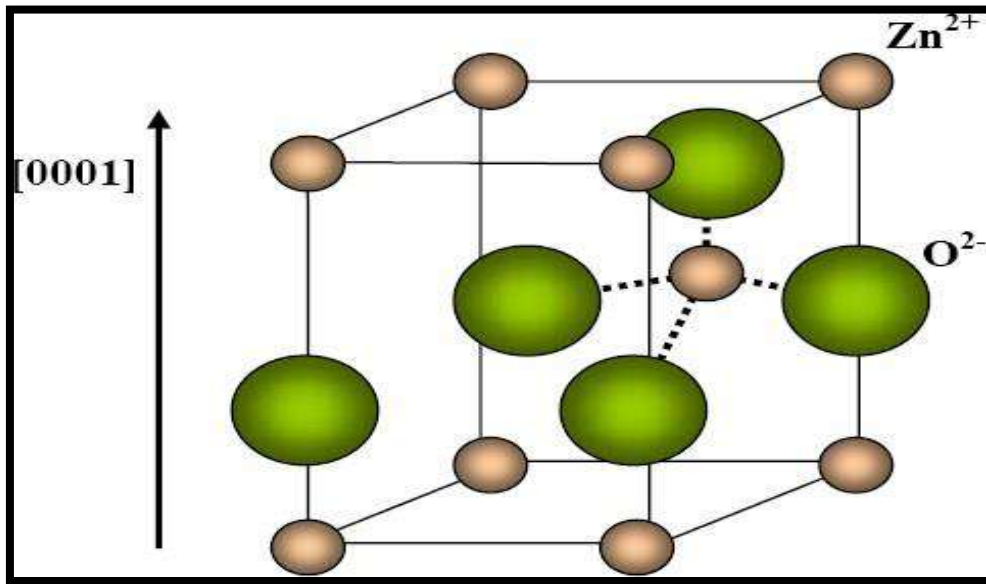


Figure I.3. Structure cristalline de l'oxyde de zinc[46]

En réalité, l'environnement de chaque ion ne possède pas une symétrie exactement tétraédrique. En effet, la distance entre les proches voisins dans la direction c est plus petite que pour les trois autres voisins. Ceci est à l'origine de la piézoélectricité du ZnO.

Chaque atome de zinc est entouré par quatre atomes d'oxygène et vice-versa. On dit que le nombre de coordination est de 4 : 4.

La maille hexagonale de la structure Wurtzite se caractérise par trois constantes de réseau a , c et u ; a étant le côté d'un losange constituant la base, c le côté parallèle à l'axe (oz) et u est une coordonnée intérieure le long de cet axe [47]. Ces constantes déterminent la position relative des sous-réseaux de l'anion O^{2-} et du cation Zn^{2+} . La coordonnée u est définie par la relation suivante :

$$U = \frac{1}{4} + \frac{c^2}{3a^2} \quad (I. 6)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3n^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{i^2}{c^2} \quad (\text{I. 7})$$

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

$$0.225 \leq \frac{R_a}{R_c} \leq 0.414 \quad (\text{I. 8})$$

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

L'origine de cette condition provient des considérations suivantes :

Pour une structure hexagonale compacte (H.C.), on a :

$$R_a + R_c = \frac{3c}{8} \quad (\text{I. 9})$$

$$\frac{c}{a} = 2\sqrt{\frac{2}{3}} \quad (\text{I. 10})$$

$$2R_a < a \quad (\text{I. 11})$$

- Comme la structure H.C dérive de la structure cubique à face centré (C.F.C.) de la blende, on a aussi :

$$\frac{R_a}{R_c} \leq 0.414 \quad (\text{I. 12})$$

Dans le tableau (I.2), on présente un récapitulatif des caractéristiques importantes de l'oxyde de zinc. D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion indiquées dans le tableau, on peut remarquer que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal [48], laissant des espaces vides de rayon 0,95 Å. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi qu'aux propriétés catalytiques et chimiques du solide [49].

Tableau I.2. Récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO [47].

Réseau		Hexagonal Wurtzite	
Paramètres de maille		a = 3,2499 Å c = 5,2060 Å	
Distance entre O^{2-} et Zn^{2+} , (les plus proches voisins)		Suivant l'axe c d = 1,96 Å	Pour les trois autres d = 1,98 Å
Rayon ionique pour une Coordination Tétraédrique	Liaison covalente Liaison ionique	Zn neutre = 1,31 Å Zn^{2+} = 0,06 Å Zn^{2+} : 0,70 Å Zn^{2+} : 0,78 Å Zn^{2+} : 0,60 Å	O neutre = 0,66 Å O^{2-} = 1,38 Å O^{2-} : 1,32 Å (Pauling) [50] O^{2-} : 1,24 Å (Goldsmith)[51] O^{2-} : 1,38 Å (Shannon) [52]
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique		Zn^{2+} = 0,74 Å O^{2-} = 1,24 Å	

I .4.1.b. Propriétés optiques

L'interaction de la lumière (onde électromagnétique) avec la matière (électrons du matériau) peut expliquer clairement les propriétés optiques d'un matériau.

Lors de l'application de la théorie de dispersion sur un matériau, il convient de séparer l'absorption fondamentale de l'absorption des porteurs libres. Si seule la première contribution est présente, le matériau a la qualité d'un diélectrique. Le cas échéant, le matériau est un métal. Pour les semi-conducteurs, les deux contributions sont importantes. La première correspond au seuil d'absorption interbandes et sépare la zone d'absorption dans l'ultraviolet de la zone à forte transparence dans le visible. La seconde repère le front de la montée de la réflectivité dans l'infrarouge correspondant aux oscillations de plasma des électrons de conduction.

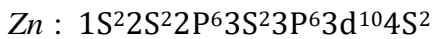
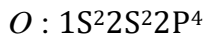
Une onde électromagnétique interagissant avec le semi-conducteur sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée à l'onde électromagnétique est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction, c'est-à-dire, si cette énergie est au moins égale à celle de la largeur de la bande interdite.

L'indice de réfraction de l'oxyde de zinc sous la forme massive est égal à 2,0 [53]. En couches minces, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions

d'élaboration des couches. L'indice de réfraction a une valeur variant entre 1,7 et 2,2 suivant les auteurs [54-55]. L'amélioration de la stoechiométrie du ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [56-57].

I .4.1.c. Structure électronique de bande

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



Les états $2P$ de l'oxygène forment la bande de valence et les états $4S$ du zinc constituent la zone de conduction du semi-conducteur du ZnO.

La figure (I.4) illustre l'allure de la structure de bande du ZnO. Il existe en réalité six bandes Γ résultantes des états $2P$ de l'oxygène, et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états $4S$ du Zinc [58].

La structure électronique de bandes montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point Γ . La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3,2 eV.

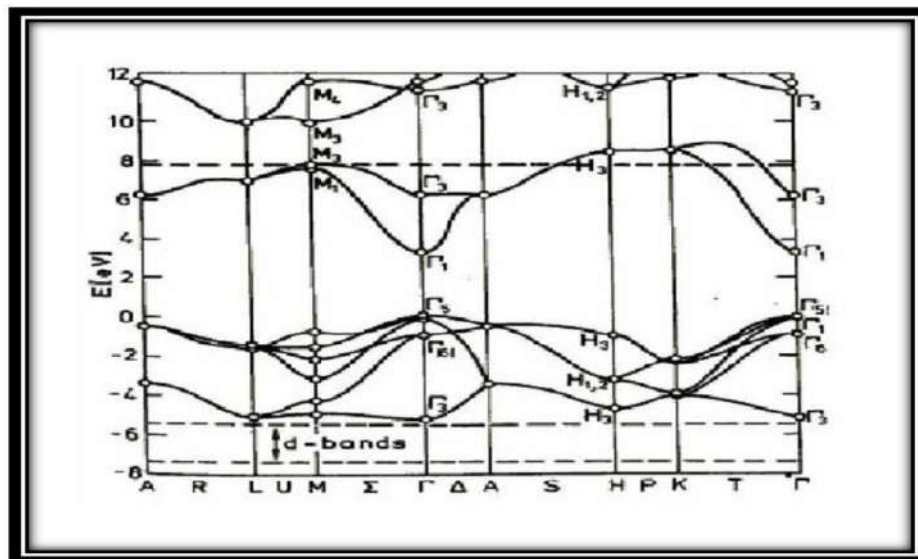


Figure I.4. Structure de bande du ZnO en utilisant le pseudo-potentiel de O^{6+} . (La référence zéro correspond au maximum d'énergie de la bande de valence) [58].

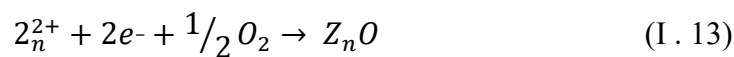
I .4.1.d. Propriétés électriques

C'est un semi-conducteur dégénéré de type n , La grande conductivité des couches d'oxydes purs est due à la forte concentration en porteurs libres (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 stoechiométrie (ou défauts dans la structure).

Il y a une certaine anomalie dans la littérature concernant l'énergie du gap. Srikant et Clarke [59] annoncent que le gap d'énergie du ZnO à la température ambiante 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 température ambiante du ZnO est compris entre 3,2 et 3,3 eV.

Une conductivité élevée ($>5 \cdot 10^3 \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$) est possible dans le ZnO de type n , en raison des défauts intrinsèques, des dopants (Al, In, Ga, B, F) ou en combinaison [60]. Les mobilités des électrons dans des couches minces de ZnO rapportées, sont typiquement de l'ordre de 20 à 30 $cm^2 / V.S$. En outre, la mobilité maximale obtenue dans les cristaux simples de ZnO est de l'ordre de $\sim 200 cm^2 / V.S$.

La réaction de formation (stoechiométrie) est la suivante :



Nous notons que ce matériau peut être comme semi-conducteur dont les porteurs majoritaires sont des trous (type p). La conductivité de type p a été obtenue pour la première fois en 2001 par Aoki et al [61].

I .4.2. Domaines d'application des couches minces de ZnO

De nos jours, l'utilisation des couches minces de ZnO est devenue fréquente, ses propriétés sont très intéressantes ce qui laisse entrevoir un grand champ d'applications. Que ce soit en électronique, en optique, en chimie, ou en mécanique, le ZnO en couche mince occupe désormais une place de choix. Dans ce qui suit, nous citons quelques unes de ses principales applications

I .4.1.a. Cellules photovoltaïques

Dans une cellule photovoltaïque une couche mince de ZnO sert de contact transparent ou de couche réfléchrice ou encore sert à éviter tout courant de fuite entre la couche absorbante et le contact de la cellule comme le montre l'exemple suivant d'une photopile de CIGS (Figure I.5).

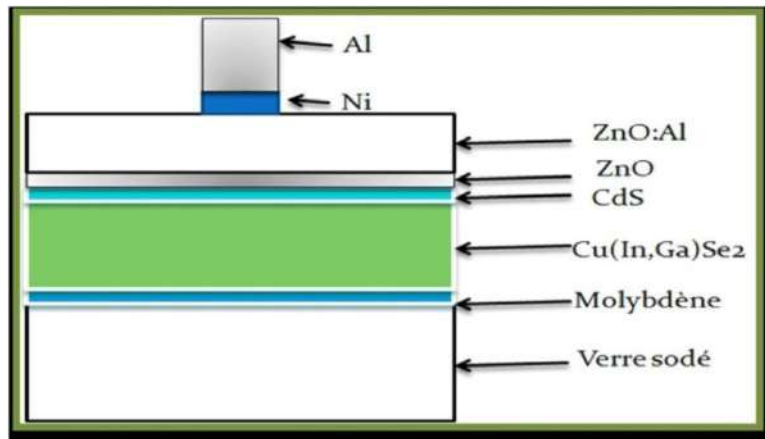


Figure I.5.Schéma d'une cellule à base de CIGS utilisant le ZnO [62]

Cette figure nous permet de constater que deux couches de ZnO sont utilisées, une pure et l'autre dopée à l'aluminium. La couche de ZnO intrinsèque, donc non-conductrice, évite tout courant de fuite entre la couche absorbante et le contact supérieur. Cette couche pourrait être évitée si on dépose une couche tampon (CdS par exemple) plus épaisse. Quant à la couche dopée, elle sert de contact transparent, car pour qu'elle soit utilisable dans une telle structure, la couche de ZnO doit être simultanément transparente et conductrice c'est-à-dire un TCO (transparent conductive oxide).

I .4.2.b. Photodétection

Les détecteurs de rayonnement sont des convertisseurs d'information. Un photodétecteur absorbe un signal optique et le transforme en signal thermique, mécanique ou dans la majorité des cas en signal électrique.

Une cellule photoconductrice est constituée d'un semi-conducteur photosensible placé entre deux électrodes sur lesquelles une différence de potentiel est appliquée. Quand la surface du photoconducteur est éclairée par des photons d'énergie suffisante, la densité des charges libres augmente par effet photoélectrique.

Les technologies d'imagerie électronique sont basées sur la détection photonique.

Ziqiang Xu et al [63], ont réalisés un photodétecteur UV basé sur le ZnO en couche mince déposé

sur silicium et élaboré par sol-gel, en utilisant l'Or (Au) comme contact métallique. Sous illumination un photocourant de 44.89 μA est généré à 6V [64].

I.4.2.c. Diodes électroluminescentes

Une diode électroluminescente (LED: Light Emitting Diode) est un composant optoélectronique transformant l'électricité en lumière.

Selon Chen et al.[65], le ZnO est capable de générer de la lumière mieux que le GaN, le tableau (I.3) montre que pour la même structure, des constantes de mailles et un gap optique proches, le ZnO et le GaN diffèrent considérablement dans l'énergie de liaison des excitons, de ce fait majeur le ZnO possède intrinsèquement un potentiel d'émission lumineuse plus importante que le GaN.

Tableau I.3. Propriétés du ZnO et du GaN [64]

Matériau	Structure cristalline	Constante de maille a (Å) c (Å)	Gap (eV)	Energie excitonique (eV)
ZnO	Wurtzite	3.249 5.207	3.37	60
GaN	Wurtzite	3.189 5.185	3.39	21

Afin d'améliorer l'extraction de la lumière, deux approches sont actuellement utilisées sur les couches de ZnO. L'approche cristaux photoniques, permet de moduler périodiquement l'indice de réfraction par l'expulsion de certaines longueurs d'ondes. L'approche texturation de surface en créant des nano-colonnes sur la surface, ce qui donne une extraction estimée à 70%.

I.4.2.d. Oxyde transparent conducteur

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau qui fait partie de la famille des oxydes transparents conducteurs (TCO). La non-toxicité et l'abondance sur terre de ses composants font de lui un candidat idéal comme contact électrique transparent pour les cellules solaires en couches minces de silicium amorphe et/ou microcristallin.

Enfin, le ZnO est devenue un concurrent redoutable pour l'ITO, il est désormais utilisé comme substrat dans beaucoup de dispositifs comme les OLEDs (organic light emitting diodes), les cellules solaires, ...etc [64].

I .4.2.e. Capteur 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 [66]. La détection de gaz est devenue un outil très important aussi bien dans l'industrie que dans la vie quotidienne. La figure (I.6) présente des exemples d'utilisations de détecteurs de gaz dans le domicile.

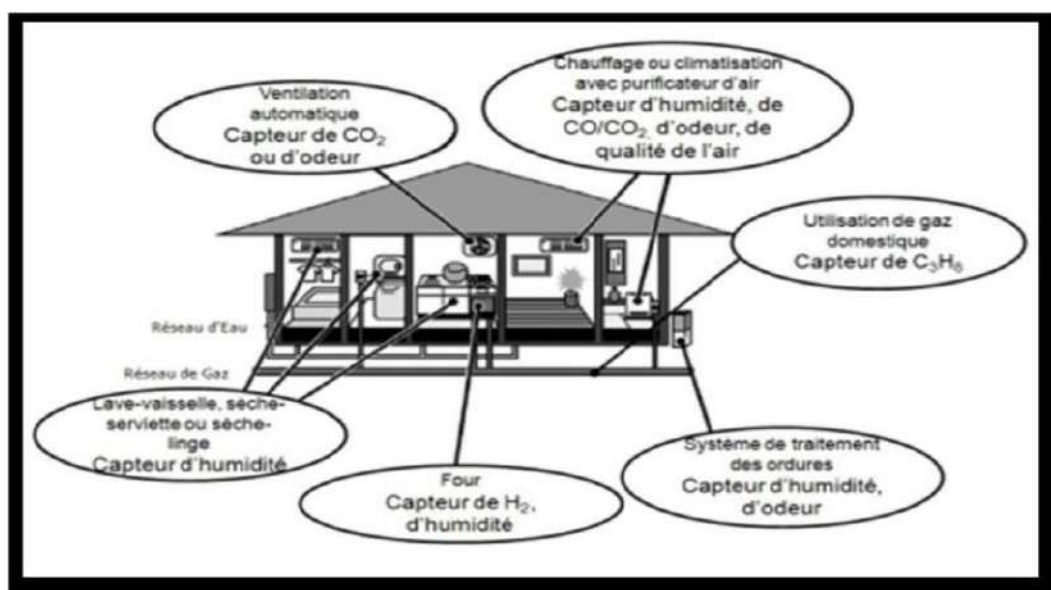


Figure I.6. Utilisation de détecteurs de gaz au a domicile [66]

I .4.2.f. Photoprotecteur (polycarbonate)

A. Moustaghfir [39], a étudié le polycarbonate de bisphénoI-A (PC). Ce dernier lorsqu'il est exposé à la lumière solaire, subit une importante dégradation de ses propriétés et jaunit. Afin de remédier à ce problème un filtre ultraviolet doit être utilisé. Des revêtements d'oxyde de zinc ont été réalisés par pulvérisation cathodique, car ce matériau possède des propriétés qui permettent de protéger photochimiquement le PC tout en maintenant sa transparence. De plus, le ZnO est transparent dans le visible et absorbe les radiations ultraviolettes au-dessous de 380 nm.

I .4.2.g. Capteur piézoélectrique

En raison de leurs propriétés piézo-électriques, les couches minces de ZnO sont utilisées comme détecteur de pression.

La piézoélectricité est un processus physique réversible et on distingue :

L'effet piézoélectrique direct où, sous l'action d'une déformation mécanique le matériau voit sa polarisation électrique variée. Ainsi, en appliquant une force sur les faces d'une lame piézoélectrique, il apparaît une d.d.p proportionnelle à la force appliquée. Ceci, permet de mesurer des grandeurs physiques telles que : l'accélération, la pression...etc. On a alors un capteur piézoélectrique. L'effet piézoélectrique inverse est obtenu lorsqu'on applique un champ électrique sur le solide celui-ci se déforme.

La figure (I.7) présente un dispositif d'un capteur piézoélectrique à base de ZnO.

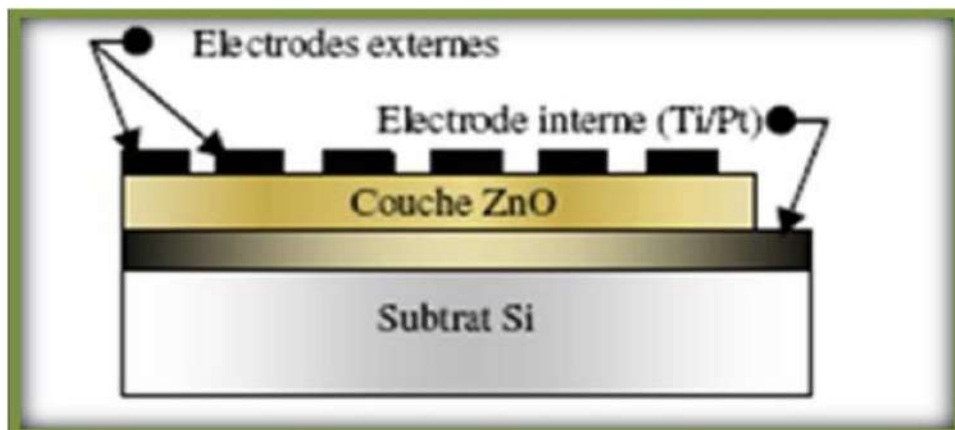


Figure I.7. Dispositif d'un capteur piézoélectrique à base de ZnO [43]

Pour que le ZnO soit performant comme capteur piézoélectrique, il est nécessaire que les cristallites formant la couche de ZnO soient orientées suivant l'axe (c), pour cela les conditions expérimentales et particulièrement le traitement thermique doivent être optimale.

I .5. Oxydes de cuivre

Parmi les oxydes métalliques, l'oxyde de cuivre a attiré plus d'attention en raison de ses propriétés uniques [67].

L'oxyde de cuivre possède deux phases stables thermodynamiquement. Il s'agit de l'oxyde cuivreux (Cu_2O ; la cuprite à l'état naturel) et de l'oxyde cuivrique (CuO ; la ténorite à l'état naturel)[68]. CuO a été la première substance connue, avec le sélénium (Se), à se comporter comme un semi-conducteur [69].

Notons qu'il y a également un troisième oxyde de cuivre qui correspond à une valence mixte de cuivre CuI CuII [70]. Il est métastable et est donc très peu observé. On observe une modification structurale quand le cuivre s'oxyde en Cu_2O ; l'insertion d'oxygène et la réorganisation des atomes de cuivre conduit à une augmentation de +65% en volume molaire. Cette modification en volume peut engendrer des porosités ou des défauts dans la microstructure des matériaux [71]. Le cuivre s'oxyde en Cu_2O sous air entre 170 et 200°C [72-75]. La phase cubique obtenue dépend fortement de la température et de la pression partielle en oxygène [73].

Cependant; ces deux oxydes de cuivre diffèrent dans leurs couleurs, leurs structures cristallines et leurs propriétés physiques [76]. Ils présentent une variété intéressante de propriétés qui peuvent être fortement exploitées dans plusieurs domaines pratiques : les cellules solaires [77], les batteries [78], les supraconducteurs [79], les systèmes de stockage magnétiques [80], les capteurs de gaz [81], la catalyse [82], les revêtements électrochromes [83] et les matériaux diélectriques pour micro-ondes [84].

I .5.1. Propriétés de l'oxyde cuivreux (Cu_2O)

I .5.1.a. Propriétés physiques

L'oxyde cuivreux (Cu_2O) a une structure cubique assez simple (**Tableau I.4**). Il peut être décrit comme une cellule cubique avec un paramètre de réseau $a = 0,427$ nm, dont des atomes d'oxygène sont aux angles avec une unité tétraédrique Cu_4O au centre [85].

Tableau I.4. Propriétés physiques de Cu_2O [86]

Densité	6,10 g/cm ³
Masse moléculaire	143,092 g/mol
Paramètre de maille	4,27 Å
Point de fusion	1235°C
Constante diélectrique relative	7,5
Masse d'électron à la bande de conduction	0,98 m_e
Masse de trou dans la bande de valence	0,58 m_e
Longueur de la liaison Cu-O	1,85 Å
Longueur de la liaison O-O	3,68 Å
Longueur de la liaison Cu-Cu	3,02 Å
Largeur de la bande interdite (E_g)	2,09 eV

I .5.1.b. Propriétés structurales

L'oxyde de cuivre monovalent ou cuprite cristallise dans le groupe d'espace Pn3m.

Les ions oxygène définissent un réseau cubique centré dans lequel les ions cuivreux occupent le centre de la moitié des cubes d'arêtes $a\sqrt{2}$ (Figure I.8).

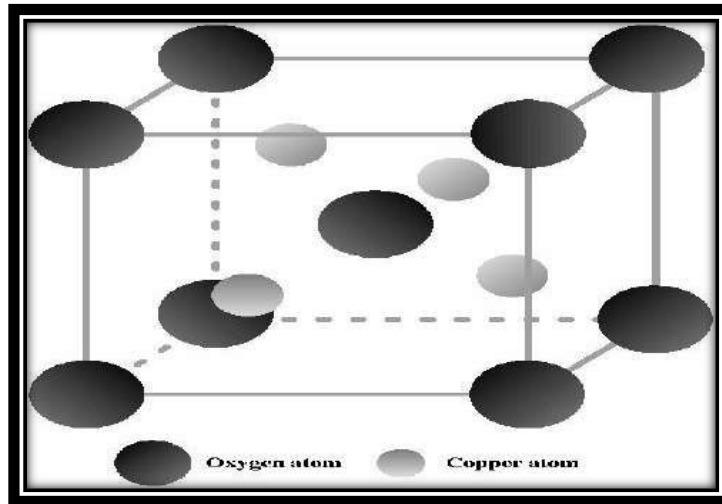


Figure I.8. Structure cristalline de Cu₂O [85]

La structure est fortement symétrique du réseau cristallin d'oxyde cuivreux Cu₂O (structure cubique). La figure I.8 montre les ions Cu qui se situent sur la maille conventionnelle CFC à la position (1/4, 1/4, 1/4) et les ions O qui se situent sur la maille CC à la position (3/4, 3/4, 3/4) [87].

Dans cette structure les atomes de cuivre sont coordonnés linéairement à deux atomes d'oxygène, formant ainsi un réseau tridimensionnel « d'haltères » O-Cu-O, comme dans la délafossite CuFeO₂. Les caractéristiques structurales de Cu₂O sont reportées dans le Tableau I.5.

Tableau I.5. Données cristallographiques de l'oxyde cuivreux

	Cu ₂ O
Groupe d'espace	Pn3m
Paramètre de mail (Å)	A=4,296
Volume (Å ³)	77,83
Volume molaire (cm ³ .mol ⁻¹)	23,44
Masse volumique (g.cm ⁻³)	6,106
Z	2

Dans le réseau, chaque atome de cuivre coordonne avec deux atomes d'oxygène et chaque atome d'oxygène est entouré par quatre atomes de cuivre, ce qui rend la stœchiométrie de 2:1 [87].

I .5.1.c. Propriétés électriques

Les propriétés de la cuprite et notamment ses propriétés électriques ont été largement étudiées. Cet oxyde, soit en état massif ou sous forme de couche mince, est un semi- conducteur de type p avec une bande interdite (E_g) de l'ordre de ~ 2 eV. Ce mode de conduction a été attribué à la présence; à la température ambiante, de lacunes de cuivre. Cet oxyde peut donc s'écrire $Cu_{2-y}O$

I .5.2. Oxydation Cu_2O en CuO

Le CuO est obtenu par oxydation de Cu_2O à partir de $T = 300$ °C [88, 89]. La formation de CuO est toujours obtenue par oxydation de Cu_2O , et jamais par oxydation directe de cuivre métallique. Thermodynamiquement, la coexistence du cuivre avec CuO est impossible, car quelle que soit la température, l'enthalpie de formation ΔG de Cu_2O est toujours inférieure à l'enthalpie de formation de CuO . Il n'y a pas d'intersection entre les deux courbes de ΔG [90]. Les seuls systèmes observables sont le cuivre et le Cu_2O , et le Cu_2O avec CuO [91,92].

I .5.3. Propriétés de la ténorite CuO

I .5.3.a. Propriétés physiques de CuO

Les propriétés importantes de CuO est qu'il est capable de renfermer un nombre relativement grand d'atomes d'oxygène en volume et sur la surface. Et cet oxygène excessif sur la surface ou dans le volume qui confère au CuO le comportement semiconducteur de type « p » et les propriétés de catalyse d'oxydation de Cu_2O . Quand CuO est irradié par la lumière visible dans les milieux aqueux, ces espèces excessives de l'oxygène sont libérées, ce qui favorise la décomposition photocatalytique de H_2O en H_2 et O_2 [93]. Dans le Tableau I.6 nous citons quelques propriétés physiques de CuO :

Tableau I.6. Propriétés physiques de CuO [93]

Densité	632g/cm ³
Constants de maille	a=4,96 Å; b=3,42 Å; c=5,13 Å β=99,54 Å
Point de fusion	1134°C
Constante diélectrique relative	12
Masse d'électron à la bande de conduction	(0,16 - 0,46) m _e
Masse de trou dans la bande de valence	(0,54 - 3,70) m _e
Longueur de la liaison Cu-O	1,95 Å
Longueur de la liaison O-O	2,62 Å
Longueur de la liaison Cu – Cu	2,3 Å
Énergie de bande interdite à température ambiante (E _g)	1,2 Ev

I .5.3.b. Propriétés structurales

L'oxyde de CuO ou ténorite se distingue des monoxydes de métaux de transition *3d* par sa structure monoclinique [93]. Il s'agit d'un solide ionique noir ayant comme températures de fusion et d'évaporation 1064 et 1100°C respectivement [94]. Dans cette structure, le cuivre se situe au centre de plans carrés définis par des anions d'oxygène (figure I.9).

La ténorite cristallise dans le groupe d'espace *C2/c* avec des paramètres de maille définis dans le Tableau I.7. [95].

Tableau I.7. Données cristallographiques de la ténorite

	CuO
Groupe d'espace	C2/c
Paramètre de maille (Å)	a=4,6883
	b=3,4229
	c=5,1319
Volume (Å ³)	82,3545
Volume molaire (cm ³ /mol)	12,2
Masse volumique (g/cm ³)	6,505
Z	4

L'oxyde cuivrique forme un cristal ténorite beaucoup plus compliqué. La maille monoclinique contient quatre molécules CuO. Ces constantes de réseau sont : a = 0,47 nm, b = 0,34nm, c = 0,51nm et β = 99,54° (Figure. I.9). Chaque atome a quatre voisins proches de l'autre genre. Dans le plan (110), chaque atome de Cu est lié à quatre atomes de O coplanaires au coin d'un parallélogramme presque rectangulaire. L'atome O est coordonné à quatre atomes Cu pour former un tétraèdre déformé [95].

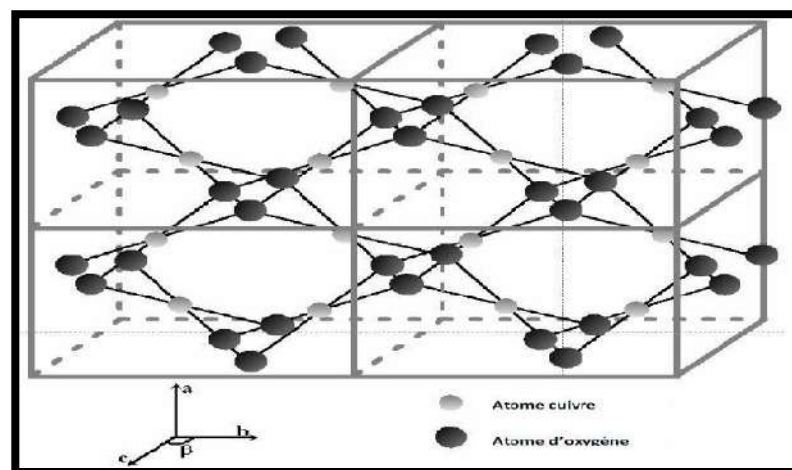


Figure I.9. Structure cristalline de CuO [85]

Conclusion

Dans ce chapitre, les propriétés générales des oxydes conducteurs transparents, qui font partie des matériaux d'une grande importance dans le développement des sciences technologiques, ont été discutées, car leurs propriétés électriques et optiques les plus importantes ont été identifiées. Ensuite, nous avons parcouru l'étude sur l'oxyde de zinc et l'oxyde de cuivre, qui sont à l'étude, et leurs propriétés structurelles, physiques et chimiques les plus importantes ont été présentées, en plus de leurs larges applications qui dépendent des techniques de dépôt sous forme de couches minces, qui feront l'objet d'études dans le chapitre suivant.

Références Bibliographiques

1. T. Ait Ahcene « Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc Diffusion de l'argent et de Manganèse », mémoire de magister, Université de Constantine, (1992).
2. H. Hidalgo, « Dépôt chimique en phase vapeur de couches minces d'alumine dans une post-décharge micro-onde », thèse de doctorat, Université de Limoges, (2003).
3. W.A. Bryant, J. Mater. Sci, 12, 1285, (1977).
4. Y. Natsume, H. Sakata, T. Hirayama and H.J. Yanagita, Phys. Status Solidi a,148, 485 (1995).
5. P.F. Gerhardinger and R.J. McCurdy, Thin Films for Photovoltaic and Related Device Applications, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 426, Pittsburg, page 399, (1996). 13
6. K. Daoudi « Élaboration et caractérisation de films minces d'oxyde d'indium dopé à l'étain obtenus par voie Sol-Gel », Thèse de doctorat, université Claude Bernard-Lyon 1, (2002).
7. J. Garnier « Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques », Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, (2009).
8. S.MENAKH. « Contribution à l'étude des propriétés de films ZnO ». Mémoire magister, université Mentouri-Constantine (2010).
9. D. Vaufrey, « Réalisation d'OLED à émission par la surface : Optimisation de

structures ITO / semiconducteurs organiques », Thèse de doctorat, Ecole centrale de Lyon, (2003).

10. P. Drude, *Ann. Phys.* 3, p. 369, (1900).
11. C.G. Fonstad, R.H. Rediker, *Journal of Applied Physics*, 42(7), p. 2911-2918, (1971).
12. S. Samson, C.G. Fonstad, *Journal of Applied Physics*, 44(10), p. 4618-4621, (1973).
13. D. Raviendra and J.K. Sharma, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 46(8), p. 945-950, (1985).
14. E. Savarimuthu, K.C. Lalithambika, A. Moses Ezhil Raj, L.C. Nehru, S. Ramamurthy, A. Thayumanavan, C. Sanjeeviraja, and M. Jayachandran, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68(7), p. 1380-1389, (2007).
15. C. Kiliç and A. Zunger, *Physical Review Letters*, 88(9), p. 955011-955014, (2002).
16. Janotti and C.G. Van De Walle, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 76(16), (2007).
17. S. Parthiban, V. Gokulakrishnan, K. Ramamurthi, E. Elangovan, R. Martins, E. Fortunato, and R. Ganesan, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(1), p. 92-97, (2009).
18. M.F.A.M. Van Hest, M.S. Dabney, J.D. Perkins, D.S. Ginley, and M.P. Taylor, *Applied Physics Letters*, 87(3), p. 1-3, (2005).
19. R. Bel Hadj Tahar, T. Ban, Y. Ohya, and Y. Takahashi, *Journal of Applied Physics*, 83(5), p. 2631-2645, (1998).
20. K.H. Kim, K.C. Park, and D.Y. Ma, *Journal of Applied Physics*, 81(12), p. 7764-7772, (1997).
21. V. Assunçao, E. Fortunato, A. Marques, H. A. Guas, I. Ferreira, M.E.V. Costa, and R. Martins, *Thin Solid Films*, 427(1-2), p. 401-405, (2003).
22. P. Nunes, E. Fortunato, P. Tonello, F.B. Fernandes, P. Vilarinho, and R. Martins, *Vacuum*, 64, p. 281-285, (2002).
23. C. Terrier, J.P. Chatelon, and J.A. Roger, *Thin Solid Films*, 295(1-2), p. 95-100, (1997).
24. Y. Wang, T. Brezesinski, M. Antonietti, and B. Smarsly, *ACS Nano*, 3(6), p. 1373- 1378, (2009).

25. G. Korotcenkov, S.D. Hana, *Materials Chemistry and Physics*, 113, p. 756–763, (2009).
26. M. Jiang, X. Liu, *Applied Surface Science*, 255, p. 3175–3178, (2008).
27. A.E. Rakhshani, Y. Makdisi, and H.A. Ramazaniyan, *Journal of Applied Physics*, 83(2), p. 1049-1057, (1998).
28. B.N. Pawar, S.R. Jadkar, and M.G. Takwale, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 66(10), p. 1779-1782, (2005).
29. Ortiz, C. Falcony, J.A. Hernandez, M. Garcia, and J.C. Alonso, *Thin Solid Films*, 293(1- 2), p. 103-107, (1997).
30. S.B. Zhang, S.-H. Wei, and A. Zunger, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 63(7), p. 0752051-0752057, (2001).
31. T.M. Barnes, K. Olson, and C.A. Wolden, *Applied Physics Letters*, 86(11), p.1-3, (2005).
32. J.G. Lu, Z.Z. Ye, F. Zhuge, Y.J. Zeng, B.H. Zhao, L.P. Zhu, *Appl. Phys. Lett.*, 85(15), p. 31–34, (2004).
33. J. Ni, X. Zhao, X. Zheng, J. Zhao, and B. Liu, *Acta Materialia*, 57(1), p. 278-285, (2009).
34. R. Nagarajan, N. Duan, M.K. Jayaraj, J. Li, K.A. Vanaja, A. Yokochi, A. Draeseke, J. Tate, and A.W. Sleight, *International Journal of Inorganic Materials*, 3(3), p. 265-270, (2001).
35. H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono, *Nature*, 389, p.939–942, (1997).
36. M. Batzill, U. Diebold, *Progress in Surface Science*, 79, p. 47–154, (2005).
37. D. Davazoglou, *Thin Solid Films*, 302, p. 204-213, (1997).
38. A. Moustaghfir « Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate », Thèse de doctorat, université Blaise Pascal, (2004).
39. K. Ellmer, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 34-3097, (2001).
40. Saadeddin, "Preparation and characterization of new transparent conducting

oxides based on SnO₂ and In₂O₃: ceramics and thin films”, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, (2007).

41. N. Ito, Y. Sato, P.K. Song, A. Kaijio, K. Inoue, Y. Shigesato, *Thin Solid Films* 99- 496, 2006.
42. W. Siefert, *Thin Solid Films* 121-275, (1984).
43. F. YNINEB. « Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO) ». Mémoire magister, université Mentouri-Constantine (2010).
44. N. Ho kim, H. Woo kim, *Materials Letters*, 58, 938 (2004).
45. H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain, C. Jagadish, *Semiconducting Transparent Thin Films*. Bristol and Philadelphia: Institute of Physics Publishing (1995).
46. Fouchet, “Croissance et caractérisations de films minces de ZnO et ZnO dopé cobalt préparés par ablation laser pulsé”, Thèse de doctorat, université de Caen, (2006).
47. Z. Sofiani « Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO », Thèse de Doctorat, Université d'Ibn Tofail, (2007).
48. J. Jousot-Dubien, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Vol. 5, Masson & Cie, Paris (1962).
49. A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C.G. Van de Walle, *Phys. Rev.B.*, 61, 15019, (2000).
50. B. J. Lokhand, M. D. Uplane, *App. Surf. Sci.* 167, 243-246(2000).
51. Van Heerden, P. Bhattacharya, R.S. Katiyar, *Materials Science and Engineering B* 103, 9 15(2003).
52. Shan FK, Liu GX, Lee WJ, Lee GH, Kim IS, Shin BC, et al. *J Cryst Growth*, 277, 284-92(2005).
53. *Handbook of Chemistry and Physics*, 56th Edition, Ed. R.C. Weast, CRS Press, (1975).
54. E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin Solid Films*, 348, 165 (1999).

55. T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, *Cryst. Res. Technol.*, 35, 1193 (2000).
56. M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, C.H. Fischer, *App. Phys. Lett.*, 80, 3518 (2002).
57. F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 31, L71 (1998).
58. Hafdallah « Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique », mémoire de magister, université Constantine, (2007).
59. V. Srikant, D.R. Clarke, *J. App. Phys.*, 83, 5447, (1998).
60. K.I. Chopra, S. Major and D.K. Pandya, *Thin solid films* 1, 102 (1986).
61. T. Aoki, Y. Shimizu, A. Miyake, A. Nakamura, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka, *physicstatus solidi b*, 229, 2, 911 (2001).
62. S. Hariech « Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD) », mémoire de magister, université Constantine, (2009).
63. Z. Xu, H. Deng, J. Xie, Y. Li and Y. Li, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. Vol.36 (2005) 223–226.
64. H. Benelmadjat , Elaboration et caractérisation de matériaux cristallins ou amorphes purs et dopés. Thèse de Doctorat, université Mentouri-Constantine, (2011).
65. . A. Goodman, *RCA Rev.* 1974; 35:613.
66. C. TROPIS, thèse de doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier (2009). L
67. J.B. Liang et al, *Advanced Materials Research* 1109 (2015) 544-548.
68. L. Liao et al, *Nanotechnology*, 20 (2009) 085203.
69. R. Behera, G.S. Roy. "Characterization of Copper Oxide Nanocrystal by TEM, XRD and FTIR". *Researcher*; 412 (2012) 26-29.
70. D. Dadoo « Production et application des nanostructures d'oxyde de cuivre», Thèse de doctorat, Université de Trento-Italie, (2010).

71. Y. Ohya, T. Ban, Y. Takahashi, Eng. Mater, 181(2000)113-116.
72. B. Balamurugan, B.R. Mehta, Thin Solid Films, 396 (2001)90-96.
73. R. Smrutirekha , Synthesis and characterisation of CuO /Graphene oxide composite, National Institute of Technology, Rourkela, India, these de doctorat (2013).
74. Gang Xiao et al., Volume 2011 (2011) 439162
75. Ya –Nan.Chang,et al , Materials, (2012) 2850-2871,
76. Kittel, introduction à la physique de l'état solide, Editeur : Dunod, ASIN:B0000DMIFR, (1958).
77. B.E. Yoldas, T.W. O'Keefe, Appl. Opt. 3133 (1979) 18.
78. H.Y. Ha, S.W. Nam, T.H. Lim, I.H. Oh, S.A. Hong, J. Membr. Sci. 111 (1996) 81.
79. H. Tang, K. Prasad, R. Sanjine's, F. Le'vy, Sens. Actuators B 26 (1995) 71.
80. D. Bhattacharyya, N.K. Sahoo, S. Thakur, N.C. Das, Thin Solid Films 360 (2000) 96.
81. K. Kato, A. Tsuzuki, H. Taoda, Y. Torii, T. Kato, Y. Butsugan, J. Mater. Sci. 30 (1995)837.
82. C.Jeffery Brinker. SOL-GEL SCIENCE. Tokio Toronto: academic press ,inc, 1990,462.
83. D. Shannon, C. Shannon, O.Medenbach, X. Fischer. J. Phys. Chem. Ref. Data. 31(2002).
84. F.E. Ghodsi et al., Acta physica polonica A. 118 (2010) 659-664.
85. L. Znaidia et al., Acta physica polonica A 121 (2012) 165-168.
86. V. Gowthami et al., International Journal of Chem Tech Research. 6 (2014) 5196.
87. P. Mazzolini, Functional Properties Control of Doped TiO₂ for Transparent Electrodes and Photoanodes. These de doctorat, politecnico di milano (2015).

88. N. M. Ulmane et al., *Journal of Physics: Conference Series* 93 (2007) 012039.

89. V. Gowthami et al., *International Journal of ChemTech Research*.6 (2014) 5196.

90. V. Figueiredo et al., *Appl. Surf. Sci.* (2008) 254:3949-3954

91. A.M.B. Gonçalves et al., *J. Appl. Phys.* (2009) 106:034303

92. Y. Hu et al., *J. of Solid State Chemistry* 183 (2010) 662–667

93. J.H. Yu, *Sensors and Actuators B*, 75 (2001) 56-64.

94. J. D. Choi, G. M. Choi, *Sensors and Actuators B*, 69 (2000) 120.

95. Kumar et al., *J. Phys.: Condens. Matter* (2004) 16:8531-8543

Chapitre II : Principe et méthodes de dépôt de couches minces et méthodes d'analyse

II.1.Introduction

La physique des couches minces est considérée comme l'une des branches les plus importantes de la physique du solide, qui s'en est cristallisée et est devenue une branche existante en soi, en raison des propriétés et des avantages que possèdent les couches minces qui ne sont pas disponibles dans les structures d'autres matériaux. . Les films minces d'oxydes greffés et non greffés ont également grandement contribué au développement de la physique quasi-réfléchissante, où les propriétés physiques et chimiques des films minces ont été étudiées afin d'être utilisées dans plusieurs applications, et les travaux expérimentaux pour les préparer.

A conduit à une révolution dans le domaine des applications industrielles car il est devenu une alternative appropriée aux autres matériaux de grandes tailles pour atteindre les mêmes objectifs dans la technologie moderne des semi-conducteurs [1].

Ce chapitre est divisé en deux sections principales; La première section comprend les différentes méthodes physiques et chimiques de dépôt des couches minces, tandis que dans la deuxième section, elle abordera les méthodes les plus importantes d'échantillonnage des couches minces utilisées pour déterminer leurs différentes propriétés.

II.2.Techniques de dépôt de couches minces

Les propriétés des films minces sont affectées par la méthode adoptée pour leur préparation, et sur la base des propriétés souhaitées des films, plusieurs méthodes ont été développées pour le dépôt de couches minces. Pour de nombreux matériaux tels que (métaux, céramiques, alliages, polymères et supraconducteurs sur une variété de matériaux de substrats [2], et cette multiplicité de façons Cela est dû aux nombreuses et importantes applications dans ce domaine [3] , et toutes les méthodes ont leurs avantages et leurs inconvénients, et par conséquent aucune méthode de sédimentation ne peut couvrir tous les aspects requis [2] En général, les méthodes de sédimentation peuvent être divisées en deux types de base : les méthodes physiques et les méthodes chimiques, comme le montre la figure.

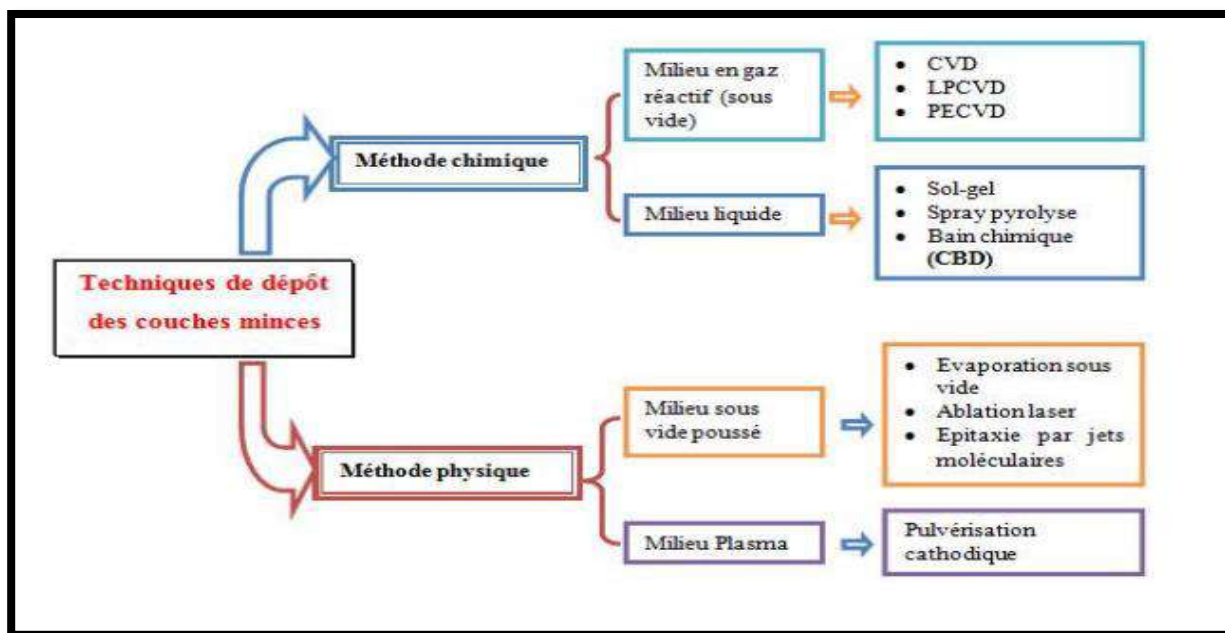


Figure II.1. Méthodes générales pour déposer une couche mince

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons utilisé deux méthodes chimiques pour déposer nos couches: la méthode spray pyrolyse et la méthode sol-gel (trempage- tirage). Ces deux techniques sont très prometteuses en raison des avantages qu’elles offrent. Dans ce qui suit, nous allons présenter une description détaillée de chacune de ces deux méthodes

II.3.1. Technique de spray pyrolyse

II.3.1.1. Description de la méthode spray pyrolyse

La méthode spray pyrolyse a été utilisée pour la première fois en 1966 par les chercheurs R. R. Chamberlin et J. S. Skarman pour déposer des films de sulfure de cadmium (CdS) destinés aux cellules solaires [4]. En raison de ses caractéristiques spécifiques, cette technique a gagné en notoriété dans l’élaboration de films minces.

Contrairement à de nombreuses autres techniques de dépôt, le spray pyrolyse est une technique très simple, elle ne nécessite pas de produits chimiques de haute qualité et a la capacité de produire des films sur de grandes surfaces. Cette méthode a été utilisée pour le dépôt des films minces et épais, denses et poreux, ainsi que des multicouches.

L’équipement typique du spray pyrolyse se compose d’un atomiseur, une solution renfermant le précurseur, un élément chauffant du substrat et un régulateur de température. La technique de spray pyrolyse est utilisée couramment avec des atomiseurs ultrasoniques. Les fréquences

ultrasoniques d'un atomiseur ultrasonique produisent les ondes courtes indispensables pour obtenir une atomisation fine. Le dépôt de couches minces par cette méthode chimique se traduit par la pulvérisation d'une solution d'un sel métallique sur un substrat préchauffé (Figure II.2). Les gouttelettes arrivant sur le substrat conduisent à la formation d'un dépôt après décomposition et réaction chimique en surface

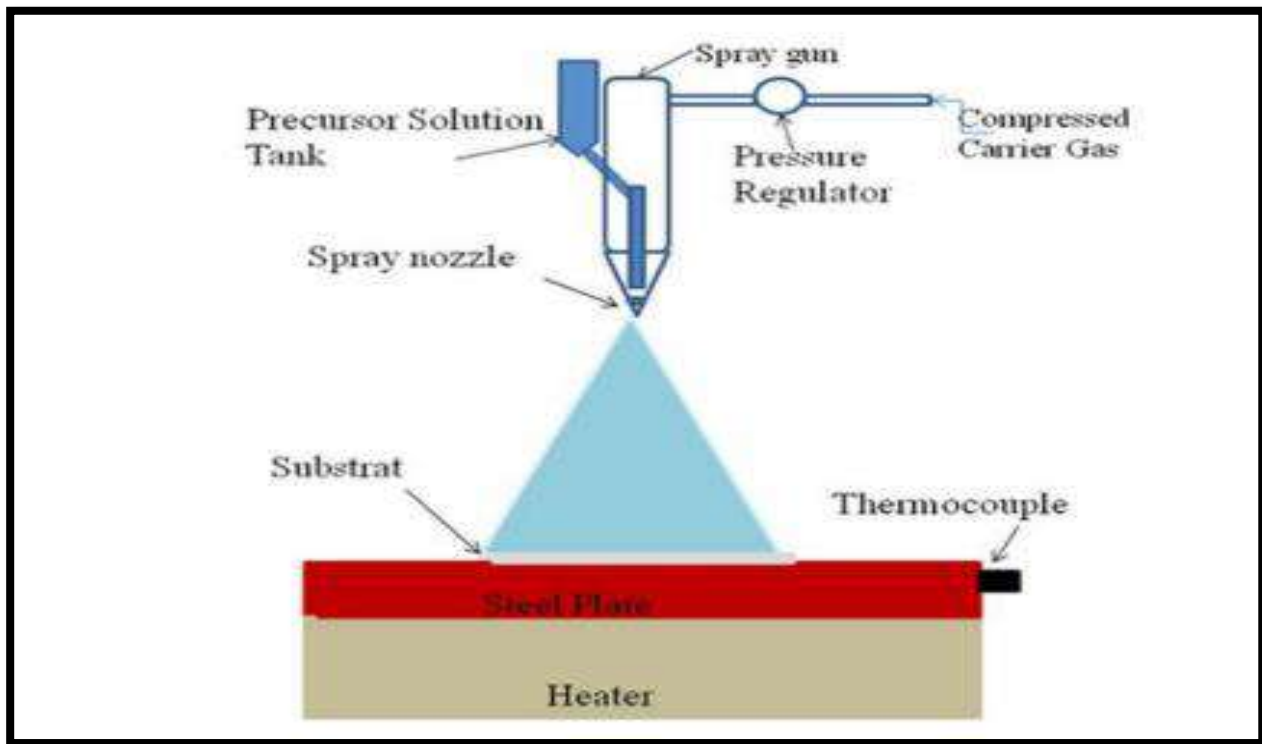


Figure II.2.Schéma synoptique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse

II.3.1.2.Mécanisme de déposition par spray pyrolyse

Le dépôt de couches minces par la méthode spray pyrolyse peut être réalisé en trois étapes principales :

1. Atomisation de la solution du précurseur
2. Transport de l'aérosol résultant
3. Décomposition contrôlée du précurseur sur le substrat

Lors de la troisième étape, de nombreux processus se produisent simultanément lorsqu'une gouttelette frappe la surface du substrat: évaporation du solvant résiduel, étalement de la gouttelette et décomposition du sel. Viguie et Spitz [5] ont proposé les processus qui permettent de suivre la décomposition des gouttelettes lorsque la température du substrat augmente:

Processus I : à des températures plus basses, les projections directes des gouttelettes sur le substrat s'évaporent et laissent un précipité sec dans lequel la décomposition se produit.

Processus II : à des températures plus élevées, le solvant s'évapore complètement pendant le transport et avant l'arrivée des gouttelettes sur la surface du substrat, et le précipité sec frappe le substrat où il se décompose.

Processus III : à des températures encore plus élevées, le solvant s'évapore également lorsque la gouttelette s'approche du substrat, et à ce moment les précipités formés après décomposition se dissipent et se subliment (passage direct de l'état solide à l'état gazeux). Ensuite la vapeur diffuse sur le substrat et conduit à une réaction hétérogène.

Processus IV : Aux températures les plus élevées, le précurseur (le composé métallique) se vaporise avant d'atteindre le substrat et par conséquent, les particules solides se forment après la réaction chimique en phase vapeur.

La figure II.3 permet de schématiser ces quatre processus qui pourraient avoir lieu lors de la décomposition des gouttelettes. La plupart des dépôts spray pyrolyse sont de type I ou II, et dans notre cas, les films minces de ZC (nano-composite) sont déposés sur des substrats chauffés à la température fixe 480°C suivant le processus de type I.

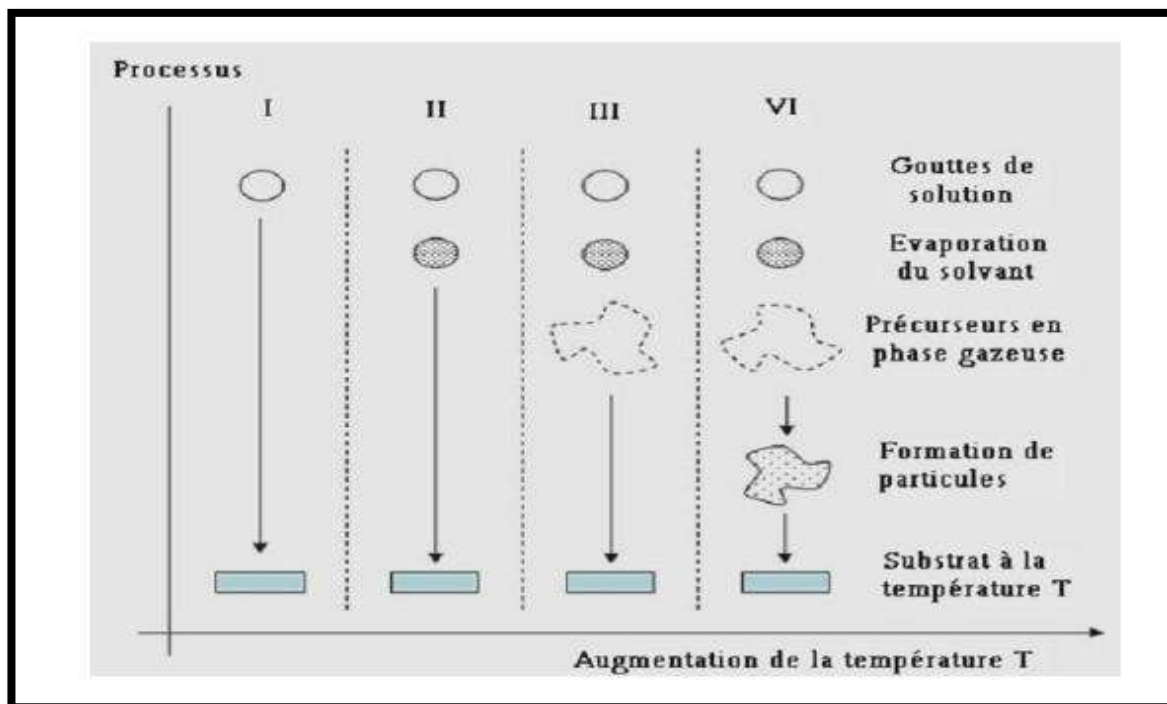


Figure II.3. Processus de décomposition de la solution précurseur avec l'augmentation de la température proposé par Viguié et Spitz [5]

II.3.1.3. Avantages du procédé spray pyrolyse

Le choix de cette technique pour élaborer des couches minces est motivé pour les raisons suivantes :

- ✓ Possibilité de déposer une large gamme de matériaux ;
- ✓ Technique simple consistant à ajouter le précurseur par la voie d'un spray ;
- ✓ Un vaste choix de précurseurs est envisageable, le composé doit être soluble dans un solvant, et ainsi la solution pourra être atomisée ;
- ✓ Elle ne requiert pas de cibles et / ou de substrats de haute qualité, ni de vide / atmosphère inerte, contrairement aux autres méthodes de dépôt en phase vapeur ;
- ✓ Le taux de croissance est élevé puisque le transport de masse du précurseur peut être très élevé ;
- ✓ Elle constitue un moyen facile pour doper des films avec pratiquement n'importe quel élément dans n'importe quel rapport en les ajoutant aisément sous une forme soluble à la solution de pulvérisation ;
- ✓ Possibilité de former des couches minces sur des matériaux moins robustes, fonctionnant à des températures raisonnables.

II.4.2.1. Description de la méthode sol-gel

L'appellation «sol-gel» est une contraction des termes « solution-gélification ». La méthode sol-gel est une technique permettant la synthèse, à partir de précurseurs en solution, de couches minces de différents types de matériaux tels que les céramiques, les verres et les composés hybrides organo-minéraux

Cette méthode est mise en œuvre dans les conditions de la chimie douce avec des températures nettement inférieures à celles requises dans les autres techniques de synthèse classiques. Ces conditions donnent habituellement la possibilité d'associer et de coupler des espèces organiques et minérales pour former de nouvelles familles de composés hybrides organo-minéraux, possédant de nouvelles propriétés. Ce procédé peut être utilisé dans divers domaines tels que l'encapsulation et

l'élaboration de matériaux hyper-poreux, mais il trouve son application principale dans la réalisation de dépôts en couches minces.

La première polymérisation sol-gel est "la conversion sur verre solide de l'acide silicique exposé à l'air humide" réalisée en 1845 par Ebelmen. Cependant, le début d'obtention de la polymérisation sol-gel a eu lieu dans les années 1930 avec l'utilisation pour la première fois d'un procédé sol-gel pour la fabrication de récipients en verre et de miroirs par la société allemande Schott Glaswerke. Le premier brevet sol-gel a été déposé en 1939.

II.4.2.2. Principe de la méthode sol-gel

Le principe du procédé sol-gel est basé sur l'utilisation de réactions successives d'hydrolyse-condensation, à température proche de l'ambiante, pour préparer des réseaux d'oxydes qui peuvent être à leur tour traités thermiquement. Il s'agit d'un processus de conversion en solution d'alkoxydes métalliques, tels que les alkoxydes de silicium, zirconium, aluminium, titane, ... L'espèce métallique soluble peut aussi contenir des constituants organiques qui peuvent être adaptés selon leurs applications.

Avant d'obtenir l'état de gel, le système est à l'état liquide: il consiste en un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules et ; en fonction du degré d'avancement de la réaction de polymérisation, de différents monomères partiellement hydrolysés se forment. La dispersion stable des particules colloïdales dans un liquide est appelée "sol". La taille des particules solides doit être suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion ne soient pas dépassées par la gravitation.

Le gel est composé d'un réseau d'oxydes gonflé par le solvant, avec des liaisons chimiques assurant la cohésion mécanique du matériau lui conférant un caractère rigide et indéformable (un gel peut avoir un caractère élastique, mais pas de viscosité macroscopique). Le gel conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel (3D) de liaisons de Van der Waals. Le temps requis pour que le "sol" se transforme en "gel" est appelé le temps de congélation (ou point de congélation).

a. Le précurseur

Le précurseur constituant "le sol" est un réactif chimique qui permet de déclencher la réaction. Il s'agit souvent de :

- un alcoolate (alcoxyde de formule $M(OR)_n$: où M est un métal, par exemple Si ou Zr, et R un groupe organique alkyle C_nH_{n-1}) ;

- un sel métallique. Il existe deux types de précurseur de synthèse sol-gel qui sont :

- Les précurseurs inorganiques ou colloïdaux:** obtenus à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures...etc.) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère mais difficile à contrôler, et c'est la raison pour laquelle elle est encore très peu utilisée. Toutefois, c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.
- Les précurseurs métallo-organiques ou polymériques :** obtenus à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie.

Par la voie aqueuse, on peut obtenir des gels composés de particules appelées hydrogels, dont la forme est généralement relativement connue et dont la nature chimique correspond à un oxyde hydraté: $MO_x \cdot nH_2O$. La réaction sol-gel se fait en deux étapes: la synthèse du "sol" puis la formation du "gel".

●**La synthèse du « sol » :**

Un sol est défini comme étant une dispersion stable dans un liquide de particules colloïdales. La synthèse d'un « sol » se fait à température ambiante par ajout d'eau dans une solution organique acidulée ou basique contenant des précurseurs. C'est la réaction d'hydrolyse. Par la suite, on peut faire évoluer ce « sol » par le biais de réactions de condensation en un réseau tridimensionnel à viscosité infinie, appelé « gel ».

Réaction d'hydrolyse :



●**La formation du « gel » :**

le gel c'est un système biphasé dans lequel les molécules de solvant (eau, alcool) sont emprisonnées dans un réseau solide. Lorsque le liquide est l'eau, on parle d'un aqua-gel ou hydrogel, si c'est de l'alcool on parle d'alco-gel. Réactions de condensation-polymérisation :



● **Le séchage :**

L'obtention d'un matériau, à partir du gel, passe par une étape de séchage qui consiste à évacuer le solvant en dehors du réseau polymérique. Ce séchage peut entraîner un rétrécissement de volume. Le procédé de séchage permettant l'obtention du matériau sol-gel nécessite le fait que

l'alcool, ou l'eau, puisse s'échapper en même temps que le gel se solidifie. Le procédé d'évaporation se produit grâce aux trous et aux canaux existants dans le matériau sol-gel poreux. À partir d'une même solution et selon le mode de séchage du gel, le matériau final prend des formes variées telles que :

- **Xérogel** : séchage classique (évaporation normale) entraînant une diminution de volume; de 5 à 10%. Dans ce mode les liquides résiduels poussent des forces très importantes de capillarité qui mènent à la dégradation de la macroporosité et achèvent à l'obtention d'une structure xérogel
- **Aérogel** : Dans les conditions supercritiques le mode de séchage (dans un autoclave sous pression élevée) n'entraînant pas ou peu de rétrécissement de volume. Le gel donne un « Aérogel » de structure très ouverte avec une grande macroporosité.

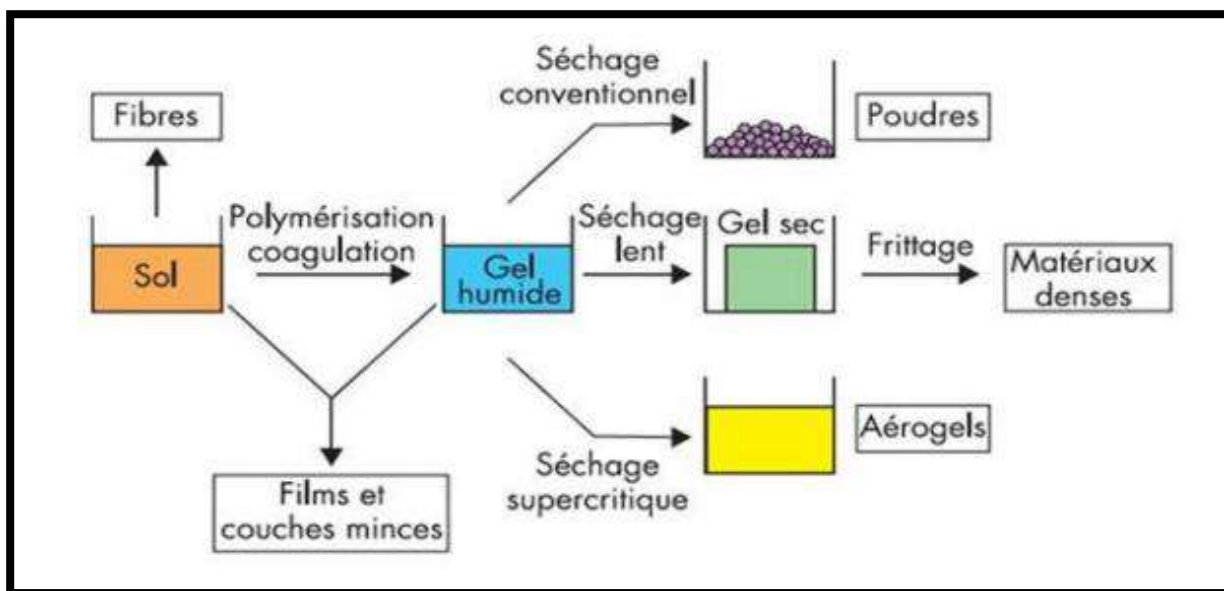


Figure II.4. Etapes et Principe de synthèse par la méthode

II.4.2.3. Les avantages du procédé sol-gel

- Possibilité d'obtenir des matériaux hybrides organo-minéraux ; des vrais nanocomposites de tel sorte les espèces (organiques et minérales) sont mélangées à l'échelle moléculaire, sous forme de films minces ou monolithique avec des propriétés spécifiques
- Possibilité de fabriquer des films minces d'oxydes à température ambiante sur des substrats sensibles à la chaleur

- Possibilité de réaliser de dépôts multi-composants dans une opération ;
- Dépôt de couches minces sur les deux faces de substrat dans chaque opération.

II.5.3.1. Centrifugation « Spin-Coating »

La technique « Spin-Coating » [6] consiste à réaliser, par centrifugation, une couche mince à partir d'une solution déposée en excès sur un substrat. La préparation d'une couche passe donc par quatre phases essentielles:

1. Le dépôt de la solution sur le substrat ;
2. L'accélération : c'est le début de la rotation, cette étape provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur du substrat ;
3. La rotation uniforme : cette phase permet l'éjection de l'excès du sol sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur de la couche de façon uniforme ;
4. L'évaporation : durant cette étape, le substrat tourne toujours à une vitesse constante et l'évaporation des solvants les plus volatils est dominante, ce qui diminue l'épaisseur du film déposé.

Ces quatre étapes de dépôt de couches minces sont schématisées sur la (figure II.5).

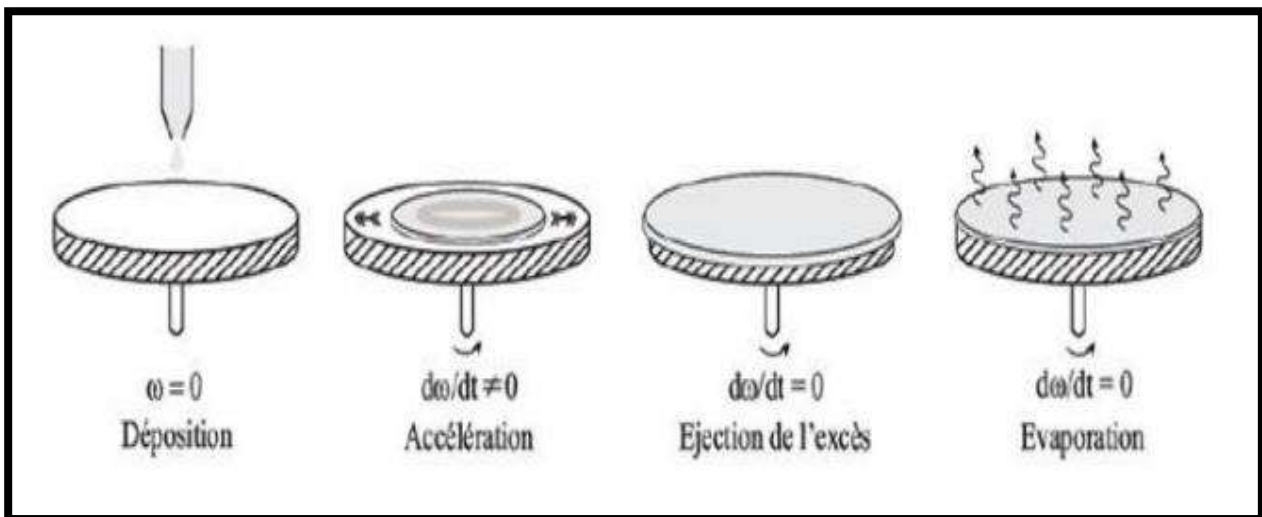


Figure II.5. Différentes étapes de dépôt par la technique Spin-Coating

Cette technique a l'avantage d'être facilement mise en œuvre. Elle permet également la fabrication des couches d'excellente qualité sur des substrats plans de dimensions de l'ordre de quelques cm^2 .

II.5.3.2. Dip Coating ou méthode de trempage retrait

Cette méthode consiste à tremper le substrat dans la solution et à le retirer à une vitesse constante. Ce système permet de réaliser des films de haute qualité [7]. Le dispositif de dépôt est composé principalement d'un béccher ; contenant la solution de départ, et d'un système mécanique permettant d'introduire le substrat dans la solution et le retirer à une vitesse constante

La bonne qualité des dépôts dépend de la régularité du moteur et de la stabilité du béccher car l'ensemble doit être dépourvu de toute vibration de façon à ce que la surface de la solution reste immobile durant le dépôt. Les différentes étapes de cette technique sont représentées sur la (figure II.6)

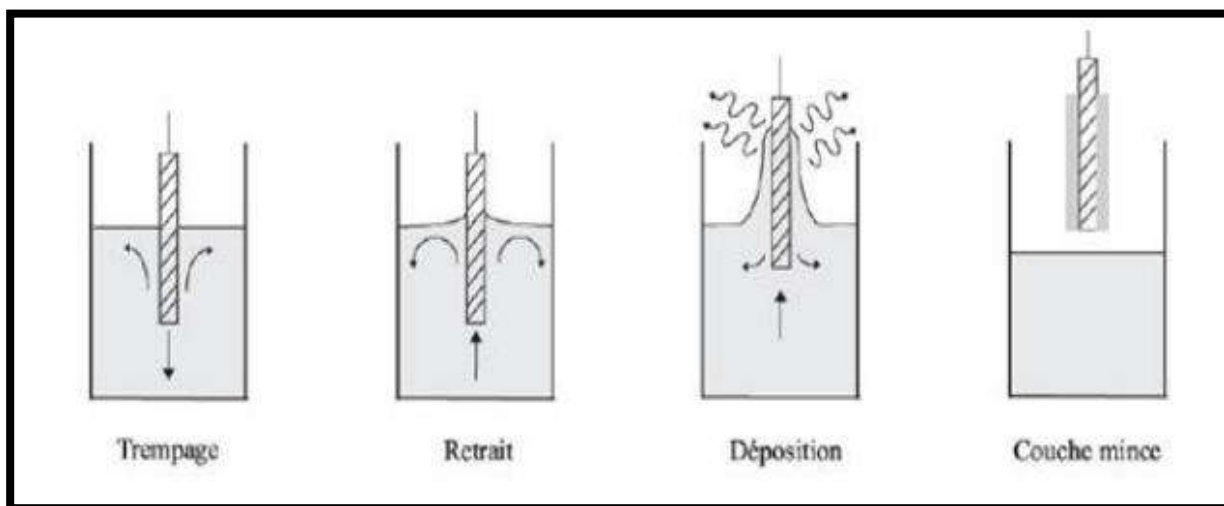


Figure II.6. Différentes étapes de la technique Dip Coating (trempage retrait)

II.6.4. Dépôt chimique de vapeurs par plasma (PACVD)

Le plasma est adopté dans cette méthode afin d'assurer l'activation de la réaction chimique permettant la précipitation à des températures relativement basses (inférieures à 300 C^0) et réduisant ainsi les défauts cristallins dus au refroidissement. L'un des inconvénients de cette méthode est qu'il est possible qu'une interaction entre le plasma et le substrat se produise, produisant ainsi un film mince hétérogène le long du substrat [8].

II.6.5. Dépôt chimique en phase vapeur sous basse pression (LPCVD)

Dans ce cas, les réactions se font sous pression réduite (10^3 -10 Pa) Il y a deux types de réacteurs :

- **Réacteur à paroi chaude** : Dans ce cas, toute la chambre est chaude, ce qui permet une sédimentation à basse pression environ (9,99 Pa) et la sédimentation sur le substrat est bonne.
- Dans le réacteur à parois froides, dans ce cas, seul le substrat est chauffé, et la réaction n'est effective que dans ce dernier, et la précipitation se produit à pression atmosphérique [8].

II.7. Principe de dépôt de couche mince

Pour déposer une couche mince à la surface d'un substrat solide, le matériau filmogène doit traverser un milieu porteur, et ce milieu doit être en contact direct avec le substrat par les forces de **Van der Waals** ou réagir chimiquement avec lui. Ces particules peuvent être des atomes, des molécules ou des ions. Le milieu de transfert peut être solide, liquide, gazeux ou sous vide [9]

●Milieu solide :

Dans ce cas le substrat peut être en contact avec le matériau à déposer, mais seules les particules diffusent sur le substrat pour former une couche mince, des couches minces sont souvent obtenues par contact entre particules très dures [10].

●Milieu liquide :

Ce milieu est facile à utiliser en raison de la diversité des méthodes de sédimentation dans ce cas, comme la méthode de la solution de gel (sol-gel) [10]

●Milieu gazeux ou sous vide :

C'est le milieu le plus utilisé dans diverses méthodes de dépôt, comme le dépôt chimique de vapeurs. La principale différence entre le milieu gazeux et le milieu sous vide réside dans la valeur du libre parcours intermédiaire des particules (le chemin entre deux collisions) [10]. Il faut également noter qu'il n'existe pas de méthode de référence pour le dépôt de couches minces, car différentes méthodes peuvent être utilisées. De plus, la préparation du substrat est une étape importante pour obtenir de bonnes puces [9].

II.8. Mécanismes de formation de couches minces

Bien que les méthodes de dépôt utilisées dans la préparation des couches minces varient, elles passent toutes par 4 étapes de base comme suit:

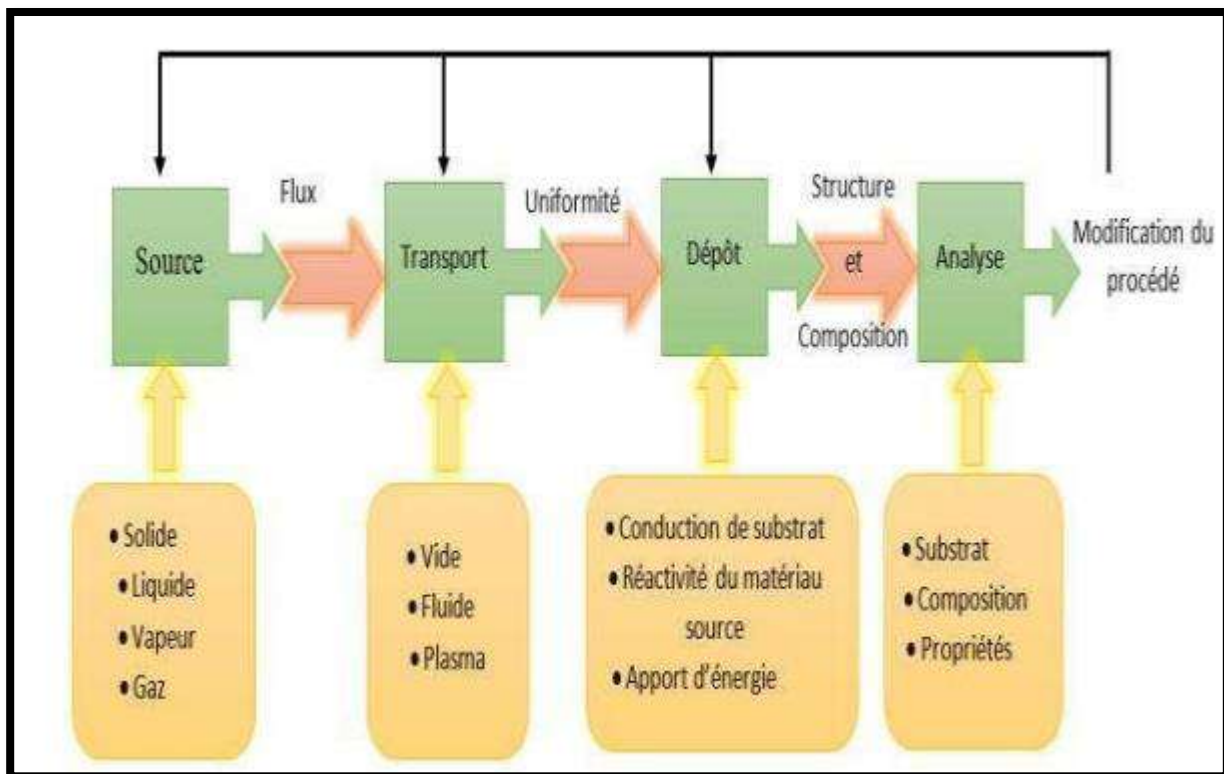


Figure II.7. Diagramme des étapes du procédé de fabrication des couches minces

- ❖ **La source:** La source principale du matériau à déposer pour former un film mince, ce matériau peut être à l'état solide, liquide ou gazeux.
- ❖ **Le transport:** Le transfert de matériaux de la source vers le substrat n'est pas une interface, ce dernier représente le siège de réactions chimiques entre les atomes du précipité et l'environnement [11]
- ❖ **sédimentation :** Le dépôt représente l'avant-dernière étape du processus de préparation des couches minces. Lorsque les matériaux à déposer à partir de la source atteignent la surface du substrat à travers une interface, soit par en **van der waals** soit par une réaction chimique[12]. Cette étape comprend à son tour plusieurs étapes pour former un film mince.
- ❖ **Une analyse:** C'est l'étape qui vient après le dépôt, qui consiste à faire des mesures (études / prélèvements) directement sur les propriétés des couches minces [13]

II.8.1.Étapes de la formation du film mince

Les étapes de la formation d'un film mince peuvent être résumées dans les 6 étapes suivantes :

- **Compatibilité (adaptation thermique):** Cela signifie que la surface du substrat doit être thermiquement préparée pour capturer les atomes en collision, car

La camionnette a besoin d'une température appropriée et Les atomes qui entrent en collision doivent perdre suffisamment d'énergie cinétique pour Peut reposer sur la surface du substrat

- **lien** : Il existe un processus de compétition entre les atomes entrant en collision avec la surface du substrat lors de son processus de dépôt et lors du processus de Retirez-le de la surface.

- **étalement superficiel** :

Une fois les atomes capturés par la surface du substrat, des amas stables et viables se forment dessus Ils représentent un facteur d'attraction, et le processus de croissance de ces amas se fait en faisant tomber des atomes à la surface du substrat et en les faisant rouler jusqu'à ce qu'ils prennent des directions d'étalement et se dirigent vers les amas pour se développer et former ainsi un film mince

- **Le processus de nucléation** :

C'est le processus de formation d'amas, qui est entravé par la présence du taux d'extraction des atomes, mais le fait que la surface du substrat contienne quelques protubérances entraîne une réduction du processus d'extraction. Ces protubérances gênent le roulement des atomes sur la surface, ce qui conduit à leur survie le temps de s'assembler et de former un amas [14].

- **Croissance de la carotte** :

en augmentant la taille des noyaux formés au stade précédent et en les soudant ensemble jusqu'à ce qu'ils forment des groupes entre eux.

- **L'union des îles entre elles** :

Ce processus a lieu lorsque les petites îles partent vers les grandes et les petites grappes qui se déplacent au hasard sont avalées par les grandes [15]. Ces étapes peuvent être résumées dans la figure (II.8) ci-dessous Toutes les couches

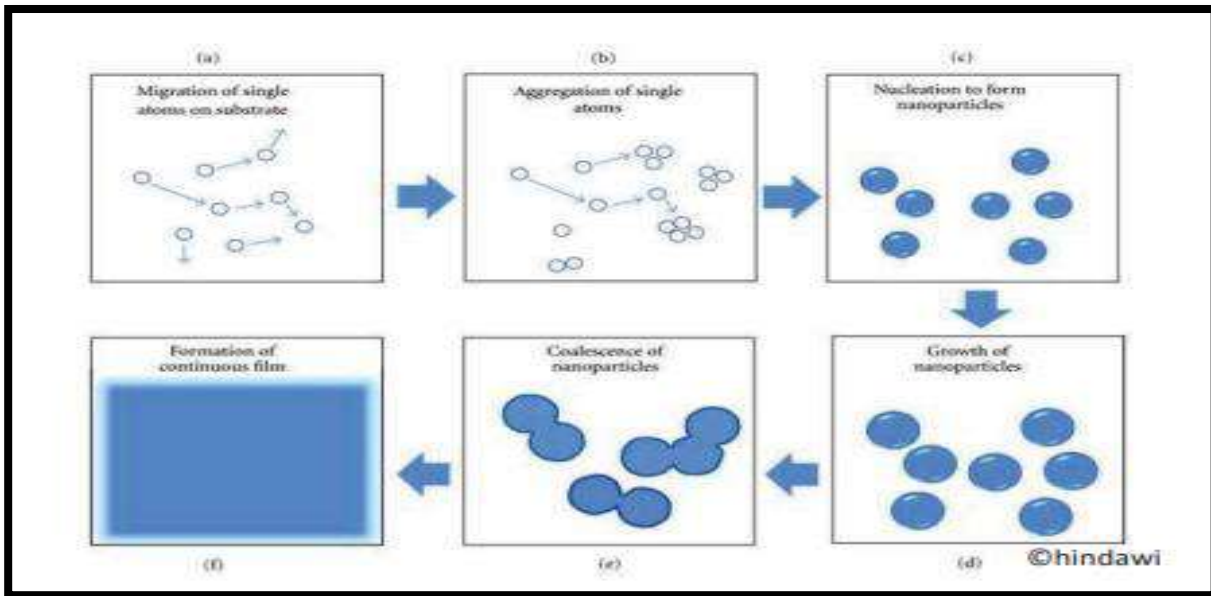


Figure II.8. Un schéma de principe montrant les étapes de formation des couches minces

II.9. Modèles de croissance en couche mince

Il a été observé expérimentalement que trois modèles de croissance de couches minces sont apparus, et ils sont les suivants:

A) La croissance en îlots mode Vollmer –Weber (3D)

Dans ce mode de croissance, de petits amas se forment par nucléation directement sur la surface du substrat et croissent en îlots sur celle-ci (Figure II.9.a). Cette croissance aura lieu lorsque les atomes ou molécules qui arrivent sur la surface du substrat ont plus tendance à se lier entre eux qu’avec le substrat. Un cas typique de cette croissance est celle des films métalliques sur des substrats isolants.

B) La croissance en couches mode Franck -Van der Merwe (2D)

Ce mode de croissance a lieu lorsque l’interaction atome-substrat est très forte. Les premiers atomes qui arrivent sur la surface du substrat se condensent et forment une monocouche recouvrant toute la surface (Figure II.9.b) : on a alors une croissance bidimensionnelle de noyaux pour former une couche, puis une croissance couche par couche

C) La croissance mixte mode Stranski –Krastanov

Ce mode de croissance est un cas intermédiaire : la croissance est d'abord bidimensionnelle pour former la ou les premières couches; cependant, comme l'énergie d'interaction atome-substrat diminue progressivement, la croissance tend à devenir tridimensionnelle avec la formation d'îlots (Figure II.9.c).

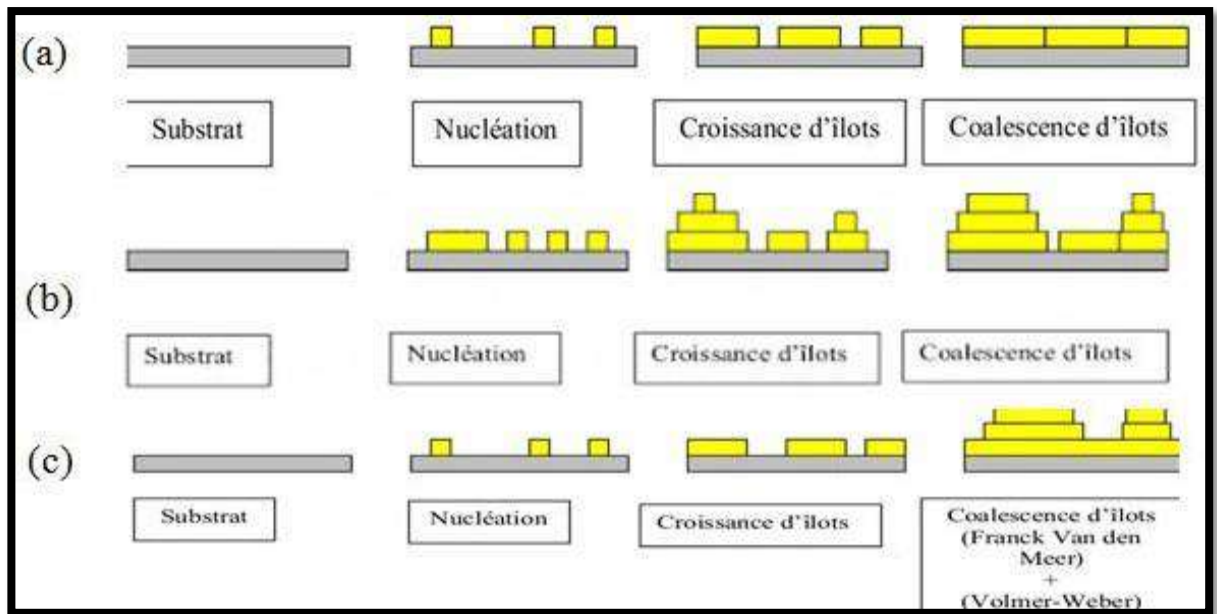


Figure II.9. Modes de croissance (a) îlots ou Vollmer-Weber, (b) couche par couche ou Franck-Van der Merwe, (c) mixte ou Stranski-Krastanov

II.10. Facteurs influant sur la formation de la couche mince

II.10.1. Structure cristalline du substrat

L'une des conditions à adopter pour choisir le substrat est que la compatibilité cristalline entre le matériau du substrat et le matériau de la membrane soit très grande pour qu'une réaction chimique ne se produise pas entre eux à des températures Haute [16].

II.10.2. Température du substrat

Les atomes à déposer sur la surface du substrat sont soumis à un certain nombre de processus cinétiques lorsqu'ils atteignent la surface du substrat, et parmi ces processus figurent la vibration, la volatilisation, la nucléation et la réévaporation, De plus, le chauffage de ce dernier assure une surface non lisse, ce qui permet d'obtenir des ,Cependant, à condition qu'il ne soit pas surchauffé,

cela peut provoquer une réévaporation du film après sa formation, mais si la température du substrat est suffisamment élevée, dans ce cas les atomes ont suffisamment d'énergie cinétique pour ajuster leurs positions sur la surface afin que leur répartition soit homogène

II.10.3. Effet de l'emplacement et de la surface du substrat

La présence du substrat directement au-dessus de la cible lui permet d'obtenir le dépôt le plus élevé, Cela rend la membrane épaisse et avec son éloignement de la cible, l'épaisseur de la membrane diminue progressivement, de plus, si la surface du substrat est grande, cela provoque un écart dans l'épaisseur du film, donc on découpe les substrats en petites zones afin d'obtenir des films d'épaisseur uniforme.

II.11 .Techniques d'échantillonnage en couches minces

Après avoir déterminé les propriétés physiques et chimiques, l'étape fondamentale et la plus importante se situe immédiatement après le dépôt des couches minces, dans le but d'extraire ce qui convient aux applications technologiques souhaitées. Les techniques utilisées pour connaître la totalité de ces caractéristiques sont nombreuses, parmi lesquelles les caractéristiques structurales et morphologiques, les propriétés optiques et électriques, dont certaines seront abordées dans les paragraphes immédiats [11].

II.11.1.Propriétés optiques

L'étude des propriétés optiques permet de décrire un grand nombre de constantes caractéristiques des couches minces, et les techniques optiques se distinguent des méthodes électriques car elles sont non destructives et sensibles, et pour cette raison, des méthodes ont été choisies qui analysent les propriétés optiques des couches minces, y compris: la transmittance et la réflectivité, de sorte que ces mesures spectroscopiques permettent de déterminer le coefficient d'absorption, l'intervalle d'énergie, l'épaisseur du film, etc [9].

II.11.2. La spectroscopie UV-Visible

La spectrophotométrie ultraviolet-visible est une technique d'analyse optique non destructive mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (100 nm - 400 nm), du visible (400 nm - 750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm - 1400 nm). Soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir des transitions électroniques [17]. Le principe du spectrophotomètre consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV- Visible (Figure II.10). Un monochromateur mobile permet de sélectionner des longueurs d'ondes et donc d'effectuer un balayage de la gamme spectrale. Le faisceau de photons à la longueur d'onde sélectionnée est réfléchi par un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur, puis le faisceau traverse l'échantillon et la référence. Enfin, un amplificateur permet de comparer l'intensité transmise par rapport à l'intensité d'émission [18]. À partir des spectres UV-Visible il est possible de déterminer la valeur de la largeur de la bande interdite (le gap optique).

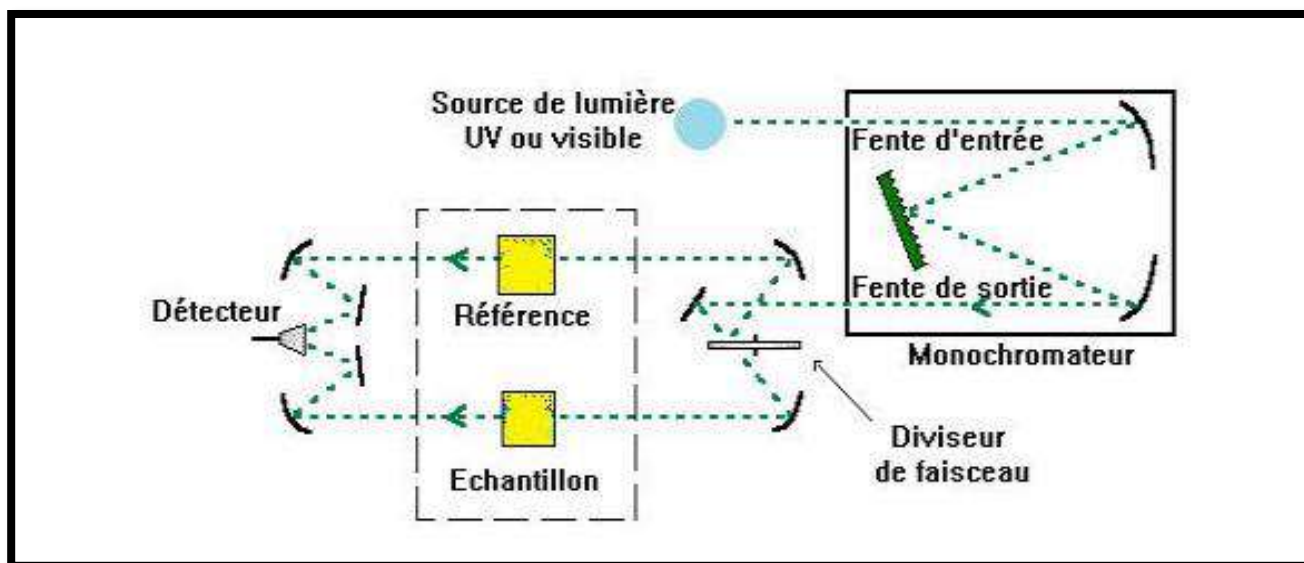


Figure II.10.Principe de mesure d'une spectroscopie UV-Visible

Nous avons réalisé la caractérisation optique et enregistré les courbes expérimentales de transmission et d'absorption optique à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible SHUMAZU (UV 3101PC) à double faisceau dans la gamme de longueur d'onde allant de 290 jusqu'à 900 nm. L'appareil est piloté par un micro-ordinateur doté d'un logiciel UVPC

II.11.3. Propriétés électriques

II.11.3.1. Effet Hall

Les propriétés électriques telles que la résistivité ρ , la mobilité μ et la concentration volumique des porteurs de charges n_v , ont été déterminées par des mesures d'Effet Hall. L'appareil employé est le modèle HMS 3000 de la société Microworld [19]. Ce dispositif permet d'une part de faire des mesures électriques selon la technique Van der Paw [20] comprenant quatre contacts électriques sur l'échantillon (figure II.11). D'autre part, des mesures similaires sont réalisées sous l'influence d'un champ magnétique pour les mesures par Effet Hall. Un courant est injecté entre deux contacts et une tension est mesurée aux deux autres bornes. Les mesures sont répétées entre les différentes bornes. La valeur de la résistance surfacique R_S résulte de ces mesures. Le schéma de la figure (II.11) représente la disposition des contacts utilisés pour nos mesures sur un échantillon de forme carré. Le dispositif permet également de faire des mesures courant-tension de manière à vérifier la qualité des contacts. Pour des contacts difficiles entre l'échantillon et les pointes métalliques, une goutte d'indium peut être déposée sur l'échantillon afin d'améliorer le contact.

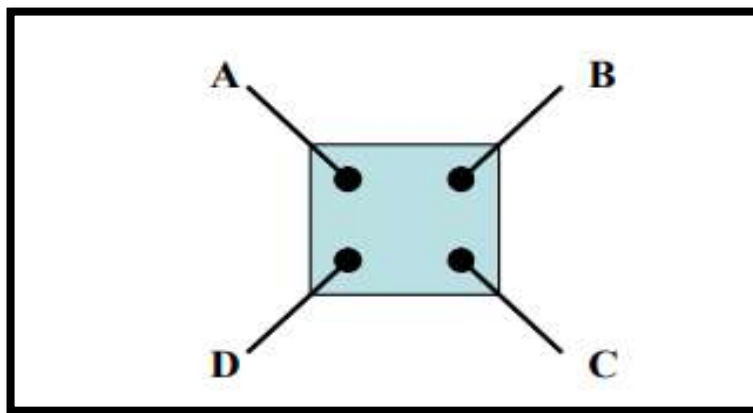


Figure II.11. Configuration d'une mesure Van der Paw et Effet Hall

La résistance dépendant des différentes bornes de chaque tension mesurée est calculée. Puis une résistance moyenne dépendant du point A (moyenne de la résistance de V_{ab} , V_{ac} et V_{da}) et du point B (V_{bc} , V_{cd} et V_{bd}) appelées R_A et R_B sont calculées. D'après la méthode Van der Paw, la résistance surfacique R_S se déduit de la résolution de l'équation (II.3) en injectant les valeurs de R_A et R_B [6]:

$$\text{Exp}(-\pi R_A/R_S) + \text{Exp}(-\pi R_B/R_S) = 1 \quad (\text{II.3})$$

En connaissant l'épaisseur e de notre dépôt, on en déduit la résistivité ρ selon la relation :

$$\rho = R_S \cdot e \quad (\text{II.4})$$

D'après la théorie de l'Effet Hall, la concentration surfacique des porteurs n_S (cm^{-2}) est calculée avec la relation (II.5). Des mesures tensions sont effectuées en appliquant un champ magnétique. Les mesures sont répétées en inversant la direction du champ pour connaître le type de porteurs : électrons ou trous.

$$n_S = \frac{I \cdot B}{q \cdot U_H \cdot y} \quad (\text{II.5})$$

où : I : courant injecté

B : champ magnétique

q : la charge électrique élémentaire de l'électron de 1.6×10^{-19} C

U_H : la tension de Hall mesurée

y : valeur géométrique de notre système

La concentration de porteurs volumique n_V (cm^{-3}) est le rapport de la concentration

S = surfacique par l'épaisseur : $n_S = n_V / e$. Finalement, avec les valeurs de n_S et R_S , la **mobilité** μ des porteurs est calculée suivant la relation (II.6) déduite de la formule (II.7) :

$$\sigma = q \cdot n_V \cdot \mu = \frac{1}{\rho} \quad (\text{II.6})$$

$$\mu = \frac{1}{q \cdot n_S \cdot R_S} \quad (\text{II.7})$$

Conclusion

La première partie de ce chapitre comprenait une étude introductive sur les couches minces quant à leur concept et leurs mécanismes de croissance ainsi que les différentes méthodes de leur dépôt. Une méthode spécifique. Quant à la deuxième partie, elle comprenait diverses méthodes et dispositifs de prélèvement à travers lesquels nous pouvons déterminer les propriétés des films déposés.

Références

1. بالطيب ، دراسة الخواص البنيوية ، المرفولوجية والضوئية لأغشية أكسيد الزنك المطعمة بالنيكل بتقنية رذاذ الانحلال الحراري ، مذكرة ماستر ، جامعة قاصدي مرباح ورقلة ، (2019) .
2. Y .Benkhetta , " Elaboration and characterization of thin layers of zinc oxide (ZnO) deposited by ultrasonic spray for photovoltaic and optoelectronic applications » , Thesis Doctorate , University Mohamed Khider of Biskra , (2019) .
3. ط.أرفيس ، الخصائص البنيوية والضوئية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك المطعم بذرات النيكل والمحضرة بطريقة الطرد المركزي ، مذكرة ماستر ، جامعة محمد بوضياف المسيلة ، (2018) .
4. R. R. Chamberlin, J. S. Skarman, J. Electrochem. Soc. 113 (1966) 86-89,
5. J. C. Viguié and J. Spitz, J. Electrochem. Soc. 122 (1975) 585-588
6. R. Smrutirekha , Synthesis and caracterisation of CuO /Graphene oxide composite, National Institute of Technology, Rourkela, India, these de doctorat (2013)
7. B.E. Yoldas, T.W. O'Keefe, Appl. Opt. 3133 (1979) 18.
8. ف.مناصري ، م . خلاوي ، دراسة بعض الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل (NiO) تحت تأثير حجم المذيب (ماء ثنائي التقطير) ، مذكرة ماستر أكاديمي ، جامعة قاصدي مرباح ورقلة ، (2017) .
9. م . براء الله ، ن . دبة ، تأثير درجة الحرارة على الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل (NiO) ، مذكرة ماستر ، جامعة قاصدي مرباح ورقلة ، (2017) .
10. و . بن علي ، ص . بوشول ، تحضير و دراسة الأغشية الرقيقة لكبريتيد الكاديوم (Cds) المرسبة بطريقة الحمام الكيميائي (CBD) ، مذكرة ماستر ، جامعة حمة لخضر الوادي ، (2018) .
11. ف . خلفاوي ، تحديد خصائص أفلام أكسيد القصدير (SnO2) المطعم بالكوبالت (Co) ، مذكرة ماستر ، جامعة حمة لخضر الوادي ، (2018) .
12. Y , KANG , C. G. VANDERWALL , mécanisme de compensation électrique en Fluor dopé (SnO2) , Appl . physique. Lett . 111, 152107, (2017).
13. س.رحماني ، ج.واسع ، تحضير و دراسة طبقات أحادية وثنائية لأكسيد الزنك و أكسيد النيكل بطريقة الرش الكيميائي الحراري ، مذكرة ماستر ، جامعة قاصدي مرباح ورقلة ، (2017) .
14. ف.بسع الله ، ح.صوالح احميمة ، تحضير و دراسة الأغشية الرقيقة لأغشية كبريتيد الرصاص (PbS) المحضرة بطريقة الحمام الكيميائي ، مذكرة ماستر ، جامعة حمة لخضر الوادي ، (2018) .
15. C. Kittel , " Introduction to Solid State Physics " , John Wiley and Sons , Inc. , 7th edition , (1997) .
16. E. Cetinorgu , S. Gold smith , R.L. Boxman , " Influences of Anncaling on the physical properties of filtered vacuum are deposited in the oxide thin film " , journal of noncrystalline solids , vol.353 , pp.25 , 5- 2602 , (2007) .
17. A. Gratien. Spectroscopie ultraviolet-visible et infrarouge de molécules clés atmosphériques. Sciences de la Terre. Université Paris-Est, 2008.

18. J.F. Nicoud , principes de spectroscopie UV-Visible , cours, Faculté de Chimie Université de Strasbourg, (2018).
19. <http://www.microworld.eu>
20. L.J. Van Der Pauw, A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape, Philips Technical Review, 1958, Vol. 26, N° 8.

Chapitre III : Résultats et discussions

Dans ce chapitre nous présentons les résultats de notre travail portant sur l'élaboration et la caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) et oxyde de cuivre (CuO) déposées par la technique de spray pyrolytique.

Les films obtenus ont été caractérisés par différentes techniques. La diffraction des rayons X pour l'étude de la structure, la taille des grains et les contraintes. La transmission optique par l'UV-visible pour la détermination des propriétés optiques fondamentales, en l'occurrence, le gap optique, enfin la technique des quatre pointes pour déterminer la conductivité électrique.

III.1.1.Préparation des substrats

Les substrats que nous avons choisis pour déposer nos films sont des lames de verre ordinaire commercialisées. Sachant que la qualité des couches obtenues dépend de la propreté et de l'état de la surface du substrat, alors son nettoyage s'avère être une opération très importante qui précède le dépôt. Cette étape a pour but d'éliminer toute trace de graisse et de poussière. Aussi, il est nécessaire de s'assurer que la surface ne comporte ni rayures ni autres défauts. Dans ce travail, les substrats ont été nettoyés selon le protocole suivant:

- Nettoyage dans un bain de mélange (Méthanol+Acétone) soumis à des ultra-sons pendant 15 min à la température ambiante
- Nettoyage dans un bain d'éthanol sous ultrasons pendant 5 min.
- Rinçage à l'eau distillée.
- Enfin, séchage avec du papier optique.

III.1.2.Conditions expérimentales

Le dépôt des couches minces de alliage ZnO-CuO nous avons utilisé deux Sources : Acétate de zinc ($C_4H_6O_8Zn \cdot 2H_2O$) avec une masse molaire 219.49g/mole, nous avons utilisé le précurseur de acétate de cuivre ($(CH_3.COO)_2 Cu.H_2O$) avec une masse molaire 199,65g/mol (**Figure III.1**).

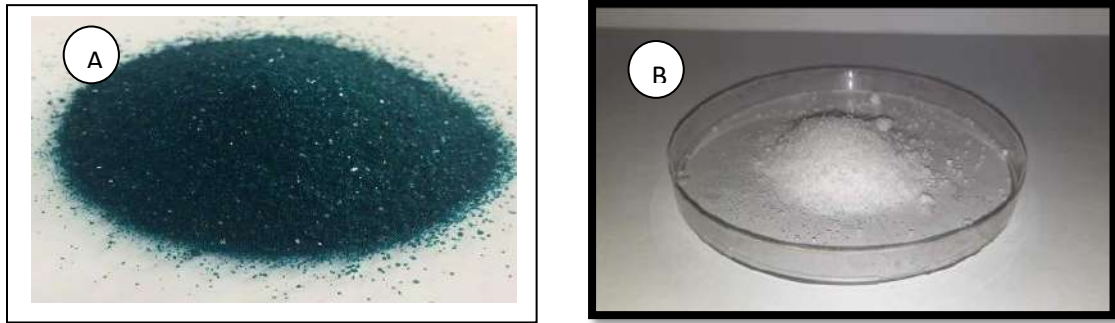


Figure III.1.A Acétate de cuivre ($(\text{CH}_3\text{COO})_2 \text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$), **B** Acétate de zinc ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_8\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

Les solutions utilisées dans le dépôt de couches minces de composés ZnO CuO sont préparées en mélangeant des solutions de ZnO et CuO dans le méthanol avec différentes pourcentages molaires (3% ,7%), en agitant le mélange pendant 1,5 heure.

$$\mathbf{m} = \mathbf{M} \cdot \mathbf{C} \cdot \mathbf{V} \quad (\text{III.1})$$

m : La masse de zinc (g).

M : La masse molaire (g/mol).

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

V : Volume de méthanol (ml).

1. On mélange pendant 30 minutes, et sous agitation à une température entre 70 et 80.
2. Après, on ajoute une masse pesée en utilisant la relation (III.2) de la masse de l'acétate de cuivre, et ajouté dans la solution (méthanol + acétate de zinc).

$$m_{NiO} = \frac{X}{100} \times \frac{m_{ZnO}}{M_{ZnO}} \times M_{NiO} \quad (\text{III.2})$$

X : Le pourcentage de cuivre.

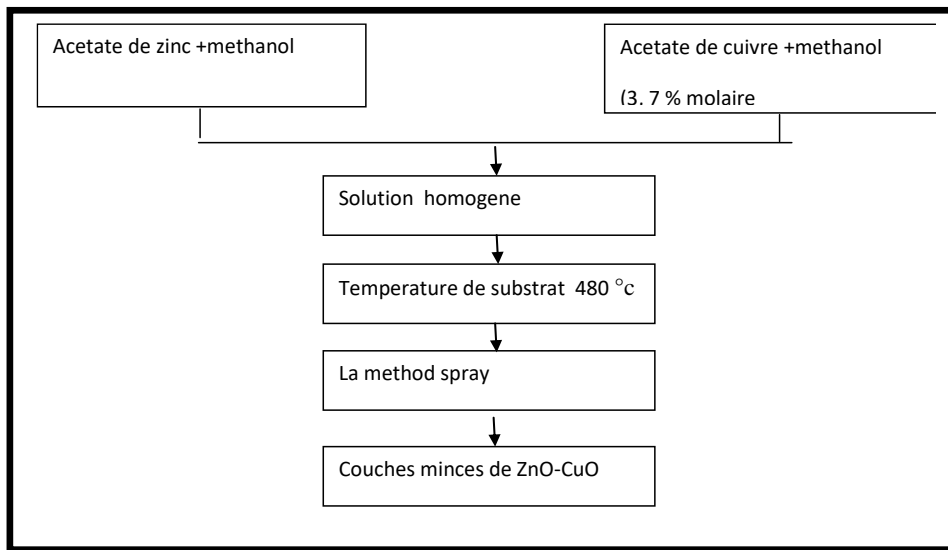
m_{ZnO} : La masse de zinc.

M_{ZnO} : La masse molaire de zinc.

M_{NiO} : La masse molaire de cuivre

Tableau III.1. Les pourcentages molaire des films ZC, ZC3 et ZC7

ZnO (molaire)	CuO (molaire)	Le nom d'échantillon
100%	0%	ZC
97%	03%	ZC3
93%	07%	ZC7

**Figure III.2. Protocole de synthèse des films minces de ZnO-CuO**

III.2. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique de caractérisation qui permet de déterminer les paramètres et l'orientation cristallographique des échantillons étudiés, la structure cristalline.

III.2.1.Principe d'analyse

Le principe d'analyse repose sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié (Figure II.3). La diffraction aura lieu Seulement dans les matériaux cristallisés et lorsque la relation de Bragg est vérifiée [1] :

$$2d_{hkl}.\text{Sin}\theta = n.\lambda \quad (\text{III.3})$$

Avec

d_{hkl} : Distance inter réticulaire, c'est-à-dire distance séparant les plans d'indice (hkl) ;

θ : Angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié ;

n : Ordre de la réflexion ;

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X

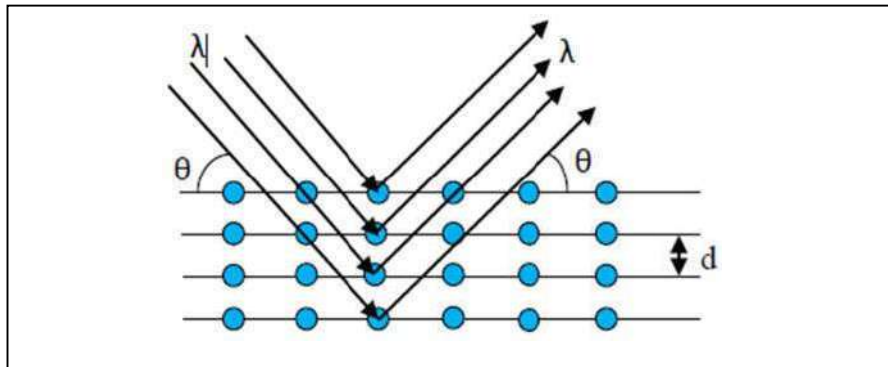


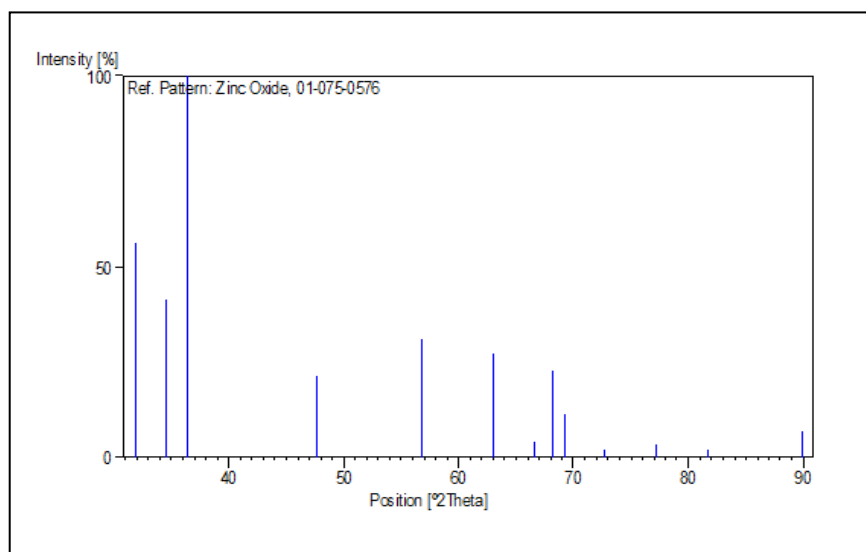
Figure III.3.famille de plans cristallin en condition de Bragg

❖ Fiche JCPDS de la phase ZnO :

Reference code:	01-075-0576
a (Å):	3,2427
b (Å):	3,2427
c (Å):	5,1948

❖ Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	0	2,80826	31,840	56,2
2	0	0	2	2,59740	34,503	41,2
3	1	0	1	2,47039	36,337	100,0
4	1	0	2	1,90683	47,653	21,5
5	1	1	0	1,62135	56,731	30,9
6	1	0	3	1,47393	63,016	27,2
7	2	0	0	1,40413	66,541	4,1
8	1	1	2	1,37538	68,120	22,7
9	2	0	1	1,35549	69,261	11,2
10	0	0	4	1,29870	72,759	1,8
11	2	0	2	1,23520	77,162	3,5
12	1	0	4	1,17875	81,610	1,8
13	2	0	3	1,09063	89,868	7,1

Stick Pattern

III.2.2. Qualité cristalline des films minces

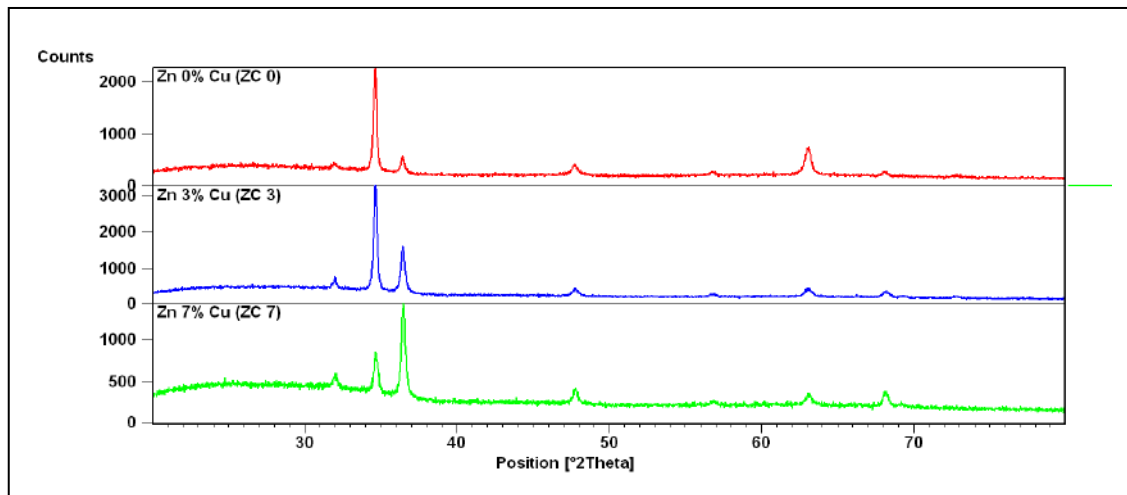


Figure III.4. Les spectres de DRX les trois films ZnO et ZC3, ZC7

Dans tous les spectres, nous observons la présence de pics pour des angles de diffraction 2θ de l'ordre de 31.94, 34.58, 36.40, 31.94, 34.61, 36.42, 31.98, 34.64 et 36.45° qui correspondent respectivement aux pics (100), (002), (101), (100),(002), (101), (100), (002) et (101) de la structure hexagonale wurtzite de ZnO (JCPDS N° 01-0750576) (figure III.1). Nous pouvons observer que toutes les couches minces ZnO déposées présentent une structure poly cristalline hexagonale de type würtzite [2]. Cette structure est confirmée par la présence d'une orientation préférentielle suivant la direction (002) qui est confondue avec l'axe cristallographique c perpendiculaire à la surface des substrats. Cette orientation préférentielle (002) est attribuée à l'énergie de surface minimale pour laquelle le plan c 'est le plan le plus dense. On remarque que l'intensité des pics (002) et (103) diminue avec l'augmentation de dopage de Cu. On remarque également que l'intensité des pics (100), (101), (102) et (110) augmente avec l'augmentation de dopage par Cu.

On observe aussi une forte diminution de l'intensité du pic (002) dans le cas du dopage. De plus, aucun pic associé à des phases secondaires, tels que Cuivre métallique Cu ou l'oxyde de Cuivre (CuO ou Cu₂O), n'a été remarqué dans les spectres des échantillons ZC3 et ZC7. On observe la disparition du pic de diffraction (004) dans le film ZC3 et ZC7.

Pour les films ZC0, ZC3 et ZC7 le pic (002) se positionne sur les diffractogrammes à 34.61, 34.55 et 34.89° respectivement. Le décalage angulaire vers les petites valeurs de θ est une conséquence de la augmentation du paramètre cristallin c de la maille. Donc à cause du dopage, la présence de contraintes dans les films déposés.

III.2.3. Les paramètres structuraux des films minces

Tableau III.2. Variation des paramètres de la structure des films minces ZnO et ZC3, ZC7

Cu (wt.%)	Phase	Ref. JCPDS	(%)	FWHM	$2\theta_{int.}$	hkl	d_{hkl}	D(nm)
0	ZnO	01-075-0576	100	0,5377	31,9455	100	2.79955	16.2
				0,2256	34,5879	002	2.59121	41.8
				0,2995	36,4063	101	2.46585	30.7
3	ZnO	01-070-2551	100	0,3898	31,9445	100	2.79934	22.8
				0,2353	34,6119	002	2.58946	40.0
				0,3012	36,4265	101	2.46453	30.5
7	ZnO	01-089-0510	100	0.5133	31,9860	100	2.79580	17.0
				0.3535	34,6474	002	2.58690	25.4
				0.2947	36,4501	101	2.46298	31.2

L'augmentation ou diminution du paramètre de maille est peut également être liée aux effets des contraintes exercées sur les cristallites de CuO

Tableau III.3. Paramètres de maille et les micro-contraintes des film ZnO et ZC3, ZC7

Cu (wt.%)	Phase	Structure	a_0 (Å)	c_0 (Å)	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)
0	ZnO	Hexagonal	3.2427	5.1948	3.2521	5.2081	55.0817
3	ZnO	Hexagonal	3.2490	5.2070	3.2516	5.2059	55.0415
7	ZnO	Hexagonal	3.2488	5.2054	3.2513	5.2035	55.0059

III.2.4. Détermination des contraintes

La déformation e_{zz} suivant l'axe c perpendiculaire au plan du substrat est calculée à partir du paramètre de maille c :

$$\mathbf{e}_{zz} = \frac{c_e - c_{fum}}{c_e} \quad (III.3)$$

La contrainte résiduelle σ parallèle à la surface de la couche est exprimée comme:

$$\sigma = 2C_{13} - \left(\frac{(C_{11} + C_{12})C_{33}^{couche}}{C_{13}} \right) e_{zz} \quad (III.4)$$

$$\text{Avec, } C_{33}^{couche} = \frac{0,99C_{33}^{cristal}}{(1 - e_{zz})} \quad (III.5)$$

Où Cij les constantes élastiques de ZnO ayant les valeurs suivantes : C11= 209.7 GPa,

C12 = 121.1GPa, C13 = 105.1 GPa, C33 = 210.9 GPa

III.3.1.Caractérisation par spectroscopie UV-visible

L'étude des propriétés optiques des films minces est basée sur l'analyse par spectroscopie UV-Visible, qui fournit des informations sur les applications technologiques dans lesquelles elles peuvent être utilisées. En effet, la spectroscopie utilisée dans notre étude va nous permettre de tracer les courbes de transmission des films ZC3, ZC7 et ZC. Les spectres expérimentaux de transmission obtenus sont réalisés dans la gamme de longueurs d'onde 800-350nm **Figure III.4**

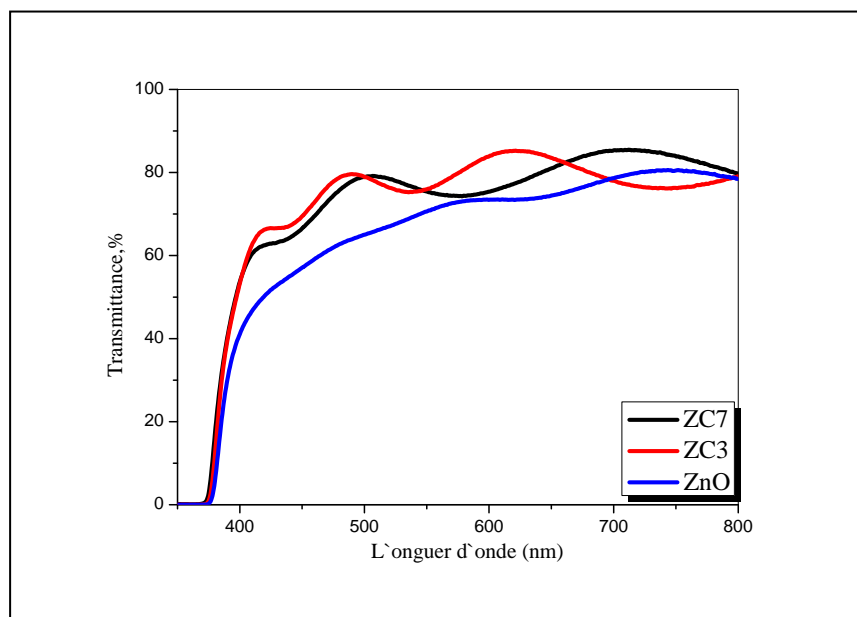


Figure III.5.Spectres de transmission optique des films ZnO, ZC3 et ZC7

La lecture des spectres de transmission met en évidence deux régions :

- Région visible $\lambda > 400$ nm: Se caractérise par des valeurs de transmittance les plus élevées variant entre 73-83%. avec une valeur maximale de T mesurée dans le film ZC7.
- Région $\lambda < 400$: Se caractérise par une forte absorption. Cette absorption est due à la transition électronique inter-bande, ce qui justifie son utilisation pour la détermination du gap optique des couches.

III.3.2.Détermination de gap optique

III.3.2.a.Modèle de Tauc

A partir du spectre de transmission d'une couche, on peut calculer le coefficient d'absorption α et le coefficient d'extinction k du matériau qui la constitue en utilisant la relation de Bouguer Lambert-Beer, ou souvent appelée tout simplement la loi de Beer :

$T = e^{-\alpha d}$, Si on exprime la transmittance T en (%), les coefficients d'absorption et d'extinction sont donnés par :

$$\alpha = \left(\frac{1}{D}\right) \ln\left(\frac{100}{T\%}\right) \quad (\text{III.6})$$

$$K = \alpha\lambda/4\pi \quad (\text{III.7})$$

d (cm) est l'épaisseur film et T la transmittance.

Le gap optique est déterminé en appliquant le modèle de Tauc dans la région de la haute absorption [3] :

$$\alpha h\nu = D(h\nu - E_g)^n h\nu \quad (\text{III.8})$$

est l'énergie photonique, E_g est le gap optique, et D est une constante. Pour un matériau à gap direct $n=1/2$ ou $2/3$ et la première valeur ($1/2$) a été trouvée la mieux appropriée pour les couches minces de ZnO vu qu'elle donne la meilleure courbe linéaire à la région du bord d'absorption maximale (bande-edge). Le gap optique est déduit de la courbe de carré du produit du coefficient d'absorption et de l'énergie photonique ($h\nu$) en fonction de l'énergie du photon $h\nu$ en extrapolant la courbe à l'axe des énergies [4].

En balayant tout le domaine d'énergie on a tracé $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon $E = h\nu$ (sachant que $h\nu$ (eV) = $hc/\lambda = 12400/\lambda(\text{Å})$), et que l'on prolonge la partie linéaire de αz jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $\alpha_2=0$), on obtient la valeur de E_g .

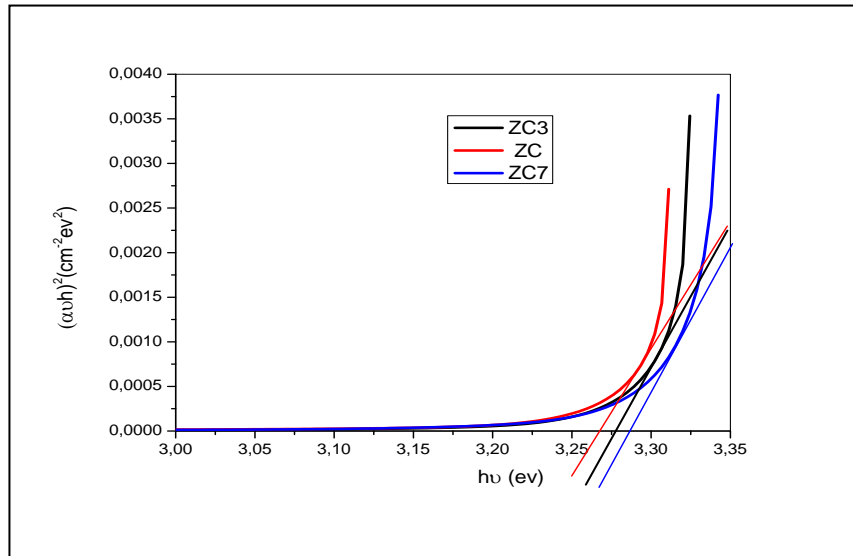


Figure III.6. Courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction $h\nu$ pour des films ZnO, ZC3 et ZC7

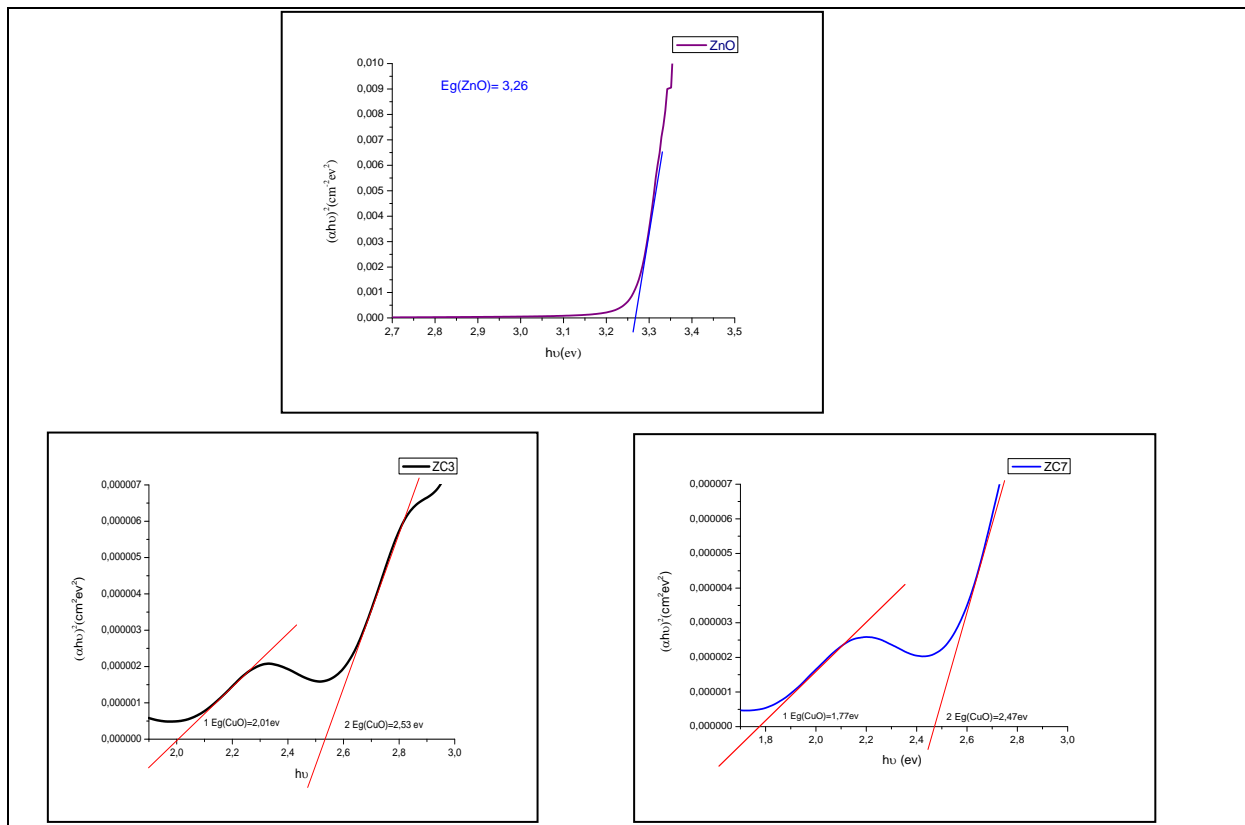


Figure III.7. Courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction $h\nu$ pour des films ZnO, ZC3 et ZC7

III.3.2.b. Méthode de dérivée de transmittance par rapport à l'énergie (dT/DE)

Dans le cas des semi-conducteurs gap direct ont été déterminées par la méthode de dérivée de transmittance par rapport à l'énergie (dT/DE), comme décrit dans nos travaux précédents de Chelouche et autre [5-6].

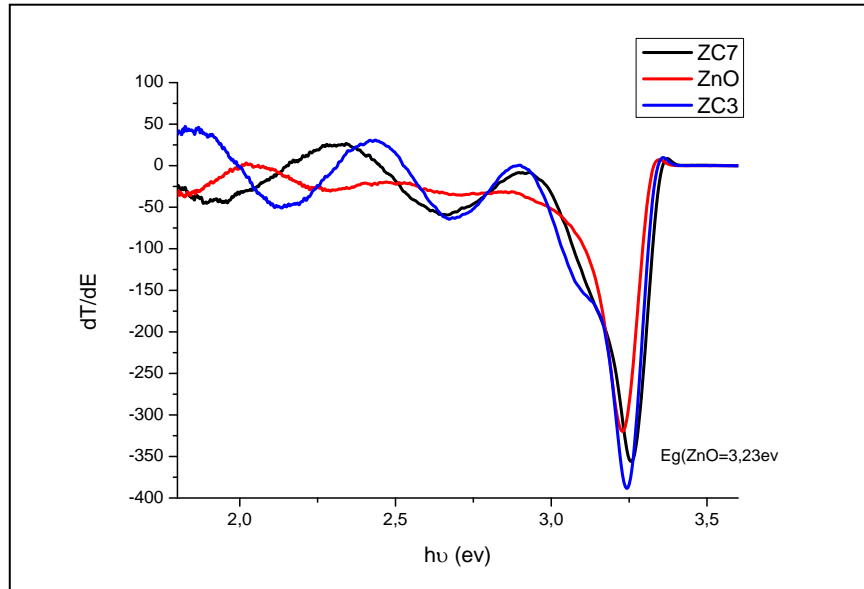


Figure III.8. Courbe de la dérivée de la transmittance par rapport à l'énergie des films minces ZnO , ZC3 et ZC7

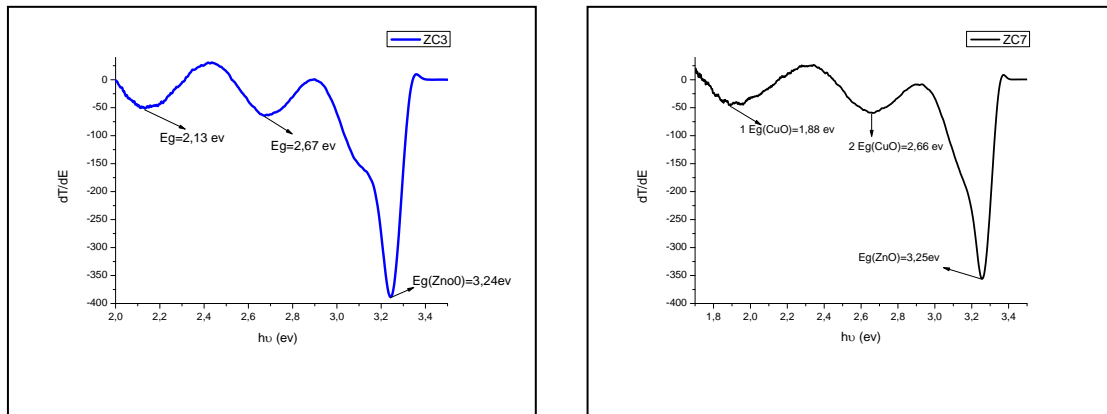


Figure III.9. Courbe de la dérivée de la transmittance par rapport à l'énergie des films minces ZC3 et ZC7

Tableau III.4. Valeurs du gap optique des échantillons ZC, ZC3 et ZC7

	Méthode 1 (Tauc) E_g	Méthode 2 (dérivé) E_g (ev)
ZC	3,26	3,23
ZC3	ZnO =3,27	ZnO =3,24
	Cu =2,53	Cu =2,67
	Cu =2,01	Cu =2,13
ZC7	ZnO =3,28	ZnO =3,25
	Cu =2,47	Cu =2,66
	Cu =1,78	Cu =1,88

On remarque l'énergie de gap de ZnO augment quand la concentration de CuO augment.

III.4. Caractérisation par Spectroscopie des lignes noires (m-lines)

Les films de ZnO, ZC3 et ZC7 ont été analysées par la spectroscopie M-lines afin de tester leurs performances dans le guidage de la lumière d'un côté et de déterminer leurs caractéristiques opto- géométriques de l'autre. Cette méthode de caractérisation optique est basée sur le couplage par prisme de la lumière dans le film guidant. Cette technique d'analyse nécessite la présence d'aux moins deux modes se propageant dans le guide pour faire des mesures exactes sur l'indice et l'épaisseur. A partir de la position angulaire de ces modes guidés, on détermine les indices effectifs par le calcul à partir des équations aux valeurs propres des modes TE et TM

L'observation des spectres obtenus en fonction des différentes pourcentages molaires dévoile que toutes les couches minces (ZnO, ZC3 et ZC7) sont deux modes pour les deux polarisations TE et TM (Figure III.4) Cela confirme que la technique de déposition de couches minces Spray pyrolyses permet de fabriquer des guides d'ondes de bon qualité à base de ZnO.

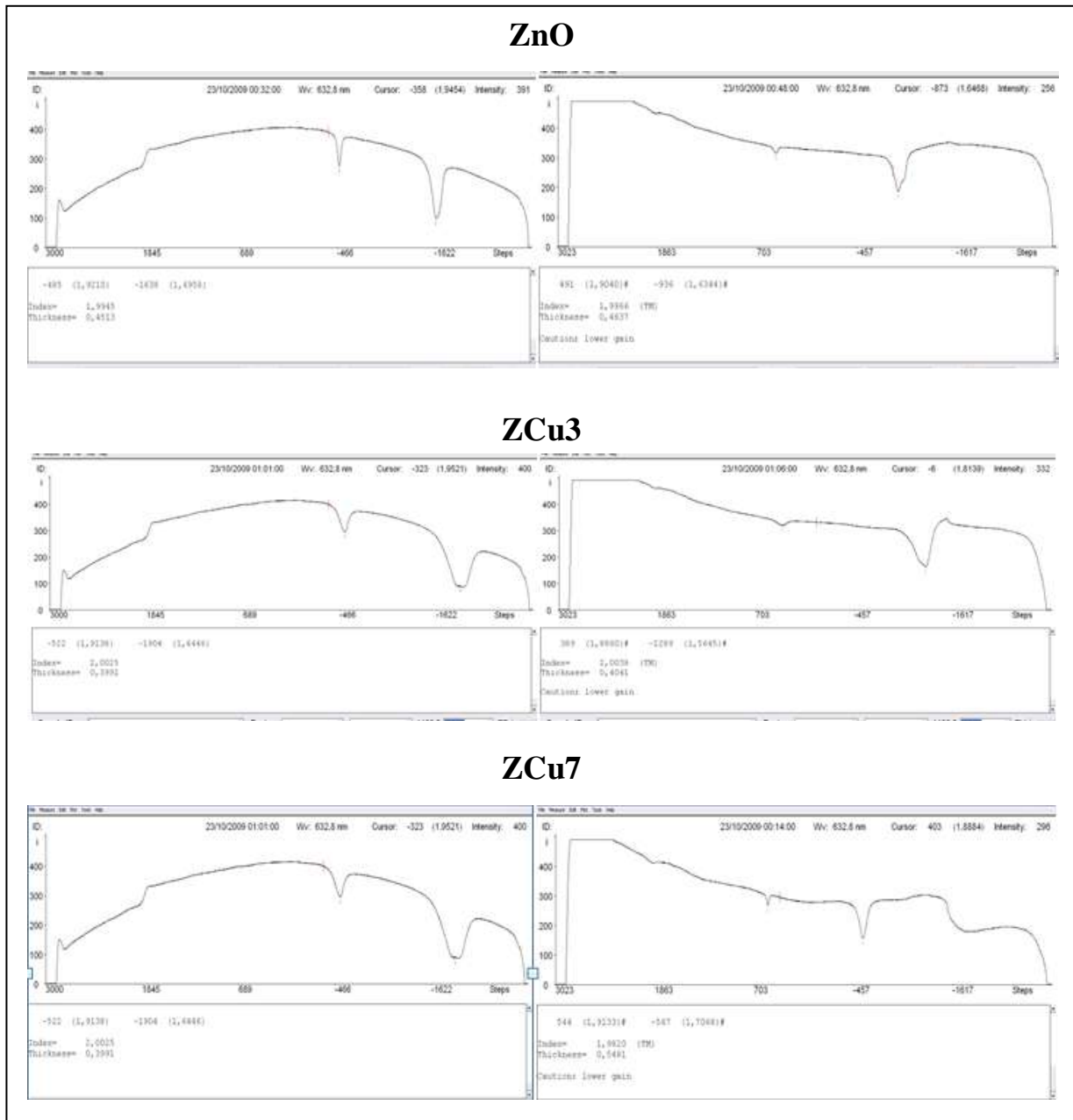


Figure III.10. Modes optiques guidés TE et TM dans les films minces ZnO, ZCu3 et ZCu7

Les résultats précédemment obtenus sont résumés dans le Tableau III.2

Tableau III.5. Paramètres opto-géométriques n et d, caractéristiques des films ZC, ZC3 et ZC7

L'échantillon	TE		TM		Moy	
	Indice de réfraction (n)	Epaisseur (d) (nm)	Indice de réfraction (n)	Epaisseur (d) (nm)	Indice de réfraction (n)	Epaisseur (d) (nm)
ZC	1,9752	532	1,9820	548	1,9786	540
ZC3	1,9945	451	1,9966	463	1,9955	457
ZC7	2,0025	399	2,0038	404	2,0031	401

Les épaisseurs d, mesurées par spectroscopie de lignes noires, sont environ 540, 457 et 401 nm pour ZC non dopé, ZC3 et ZC7 respectivement.

L'indice de réfraction des films soumis à l'étude est légèrement inférieur à l'indice de ZC massif. Les résultats montrent que l'indice de réfraction est augmenté avec l'augmentation du dopage de Cu. L'indice de réfraction de nos échantillons est globalement très proche de l'indice théorique de ZC ≈ 2 .

III.5. Caractérisation par Effet Hall

Les propriétés électriques sont déterminées dans cette recherche par la résistivité, conductivité, Mobilité et concentration des électrons libres ainsi que le type du semi-conducteur et cela grâce à l'effet Hall. Ce dernier utilise un dispositif à effet Hall (Ecopia HMS 3000) dont le principe de fonctionnement est basé sur la méthode Vander Paw. Au laboratoire, des contacts entre les surfaces des films ZnO, quatre pointes amovibles (ab, bc, cd et da) à température ambiante et sans champ magnétique sont réalisés.

Le tracé des courbes au niveau des bornes présente une forme linéaire ce qui signifie qu'il s'agit de contacts ohmiques qui permettent de mesurer la conductivité de chaque échantillon

Tableau III.6. Paramètres caractéristiques électriques des films ZC et ZC3 et ZC7

Échantillon	Concentration des électrons libres n (cm^{-3})	Mobilité Hall μ ($\text{cm}^2 / \text{V.s}$)	Résistivité ρ ($\Omega.\text{cm}$) $\times 10^{-02}$	Conductivité ($1/\Omega \text{ cm}$)
ZC	$-6,861 \times 10^{+15}$	9,152	$9,941 \times 10^{+1}$	$1,006 \times 10^{-2}$
ZC3	$1,198 \times 10^{11}$	$1,879 \times 10^3$	$2,773 \times 10^4$	$3,606 \times 10^{-5}$
ZC7	$-2,760 \times 10^{11}$	$9,238 \times 10$	$2,448 \times 10^5$	$4,0858 \times 10^{-6}$

Ces mesures indiquent que la conduction est de type n des films de ZC, ZC3, ZC7. La plupart des porteurs de charges dans les films de ZC, ZC3, ZC7 sont les électrons, ce qui confirme les films sont de type n. La concentration des porteurs de charges pour ZC peut être très élevée (de l'ordre de 10^{15} atomes/ cm^3), ce qui permet d'atteindre des résistivités de 99 $\Omega.\text{cm}$.

III.6. Microscopie Electronique à Balayage MEB-EDX

La Microscopie Electronique à Balayage associée à la Microanalyse par Energie Dispersive de rayons (MEB-EDX) permet à la fois d'effectuer des analyses de routine et de plus puissantes investigations. Elle possède l'avantage de pouvoir réaliser une analyse quantitative autant sur un échantillon de plusieurs centimètres carrés que sur des particules d'à peine quelques microns. Cette méthode est destinée à des matériaux non organiques.

L'utilisation d'un canon à effet de champ permet d'obtenir des images en très hautes résolution du fait du grandissement allant jusqu'à $\times 1\,000\,000$.

En couplant la spectrométrie à dispersion d'énergie au **MEB**, il est possible de déterminer la composition chimique de l'élément analysé. Il suffit d'observer les rayons X générés par l'échantillon, ces derniers sont retranscrits sous forme de spectre où apparaissent des pics d'intensité variable caractérisant les éléments métalliques ou minéraux présents.

Les résultats obtenus par **MEB-EDX** permettent entre autres de déterminer la nature des charges minérales ou métalliques ou d'étudier les surfaces des éléments (oxydation, traitement de nitruration, corrosion etc.).

L'observation morphologique par MEB de nos échantillons est rapportée dans la figure III.5.

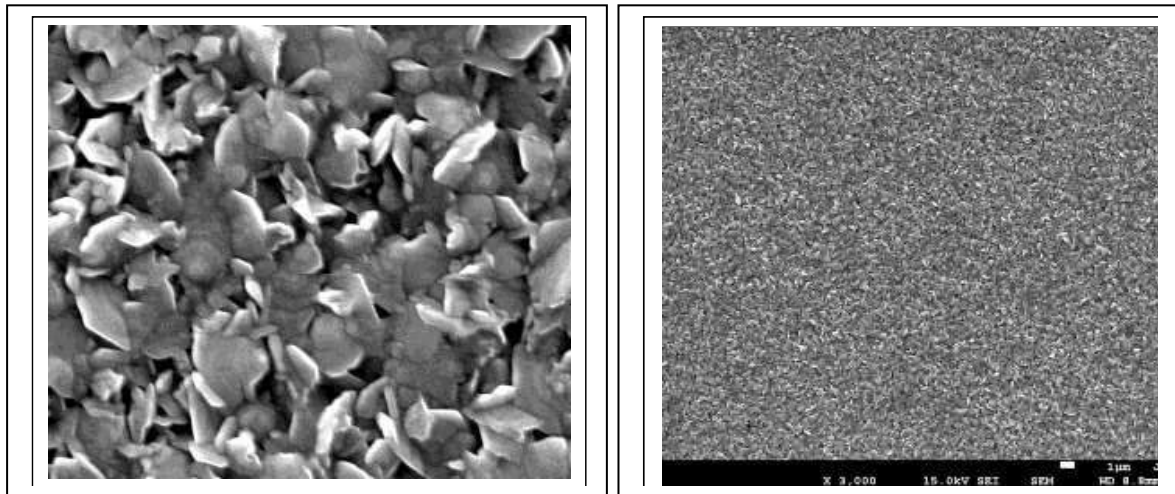


Figure III.11. Images MEB des couches minces ZnO (Spectres EDX de ZnO)

III.7. Le ZnO pour le photovoltaïque

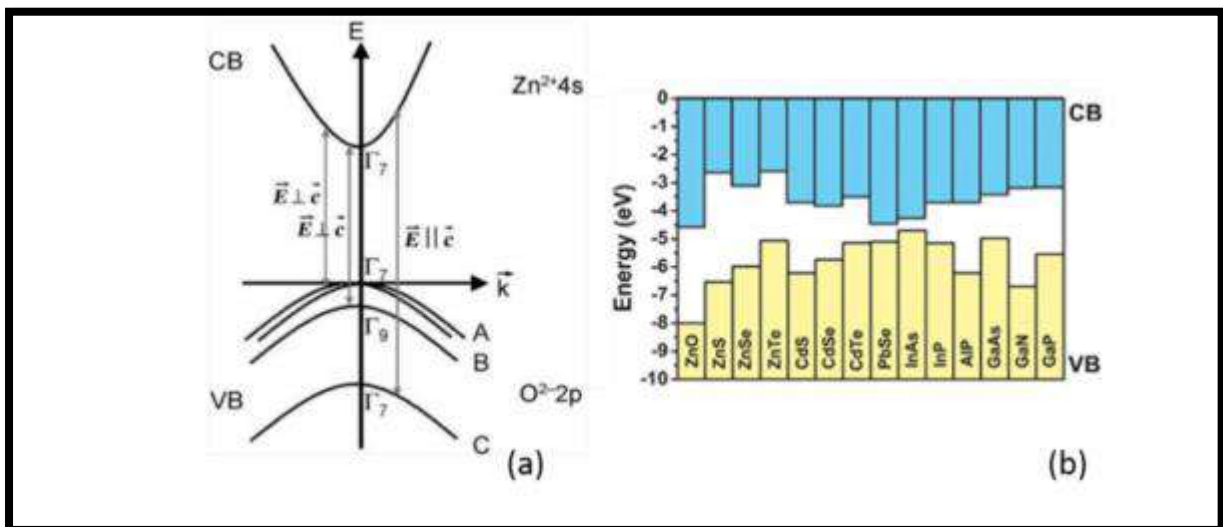


Figure III.12. (a) Structure de bande du ZnO [49] (b) Diagramme de bande à l'équilibre de différents matériaux

Le ZnO est un semi conducteur intrinsèquement de type n. En effet, une croissance de ZnO, non intentionnellement dopé, peut mener à la formation de couche avec une concentration de porteurs n allant jusqu'à 10^{21} cm^{-3} . Cette valeur peut être diminuée grâce à des croissances par épitaxie par jet moléculaire (Molecular Beam Epitaxy ou MBE en anglais) ou

hydrothermales. L'origine de ce dopage intrinsèque est encore largement discutée dans la littérature aujourd'hui, même si le ZnO est étudié depuis plus de 50 ans. Avant de détailler les différents défauts intrinsèques pouvant causer ce caractère n, il est important d'expliquer la classification des défauts élaborés par Zunger et al. en fonction de la position de leur niveau d'énergie ($E_{\text{d\acute{e}f}}$) par rapport aux bords de bande, calculés à l'aide de simulations basées sur la théorie fonctionnelle de la densité (ou DFT pour Density Functional Theory en anglais). Si le niveau d'énergie du défaut se situe dans la bande interdite du matériau (c'est-à-dire $E_c - E_{\text{d\acute{e}f}}$ ou $E_{\text{d\acute{e}f}} - E_v \gg kT$), son énergie d'ionisation est importante. Le défaut est donc dit profond et ne participe pas à la conductivité. Si au contraire le niveau d'énergie $E_{\text{d\acute{e}f}}$ est proche des bords de bande, les électrons (ou trous) peuvent passer dans la bande de conduction (ou valence), les défauts ont alors une faible énergie d'ionisation augmentant la concentration de porteurs du matériau. Le ZnO est un semi conducteur II-VI car il est composé d'un élément (Zn) de la colonne numéro II du tableau périodique et d'un élément (O) de la colonne numéro VI. La structure de bande du ZnO a été déterminée à l'aide de calculs ab-initio réalisés par Vogel et al. La figure I-17 (a) représente un diagramme de bande du ZnO au voisinage du centre de la zone de Brillouin (Γ). Les états de la bande de conduction sont construits par combinaison linéaire des orbitales atomiques de valence de type s du zinc. Les états de la bande de valence sont quant à eux construits par combinaison linéaire des orbitales atomiques de valence de type p de l'oxygène. Cette structure présente 3 bandes de valence différentes ayant des contributions électroniques différentes. La structure de bande du ZnO indique que c'est un semiconducteur à gap direct. Il possède un grand gap qui a été calculé théoriquement et mesuré expérimentalement autour de 3.3 eV. Grâce à cette large bande interdite, il n'absorbe pas de photons ayant une énergie correspondant à une longueur d'onde supérieure à 375 nm et il est donc transparent dans le domaine du visible. Il peut donc être utilisé, lorsqu'il est dopé, en tant que matériau transparent conducteur. Cependant, son gap lui permet d'absorber le rayonnement UV qui a une plus grande énergie (et donc une longueur d'onde plus petite que 375 nm), ceci le rend donc intéressant pour une utilisation dans les photodétecteurs UV. Son énergie de bande interdite ainsi que la position de ses niveaux d'énergie sont relativement similaires à ceux du TiO₂. Il peut donc être utilisé dans une cellule à colorant. En effet, l'alignement de bandes entre les différents constituants de la cellule est donc maintenu et favorable à la séparation des charges. De plus, l'énergie minimum de sa bande de conduction est assez basse, ce qui lui permet de former une hétérojonction de type II avec beaucoup de semiconducteurs. C'est le cas, par exemple, du CdSe ou du CdTe, comme il est possible d'observer sur la figure I-17(b) représentant le

diagramme de bandes du ZnO ainsi que celui d'autres matériaux avec lesquels il crée une hétérojonction de type II. Cette propriété est alors très utile pour les cellules ETA citées précédemment. D'autres propriétés électroniques intéressantes peuvent être citées concernant le ZnO, comme sa grande mobilité électronique ($200 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$), contrairement au TiO₂ ($2 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$). Les charges sont donc collectées par les électrodes plus rapidement et les recombinaisons sont moins probables. Enfin, sa forte liaison excitonique (60mV) favorise la recombinaison radiative de la paire électron-trou, rendant ce matériau intéressant pour des applications dans les LED

Références

1. K. Okuyama, I. WuledLenggorro, *Chemical Engineering Science* 58 (2003) 537.
2. B. Gharbi et al., "Spray pyrolysis synthesized and ZnO-NiO nanostructured thin films analysis with their nanocomposites for waveguiding applications," *J Semiconductors*, vol. 55, no 1, pp. 37-43, 2021.
3. Chelouche, T. Touam, F. Boudjouan, D. Djouadi, R. Mahiou, A. Bouloufa, G.Chadeyron, Z. Hadjoub, Na doping effects on the structural, conduction type and optical properties of sol-gel ZnO thin films, 28 (2) (2017) 1546.
4. Abdellah moustaghfir, *Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate. These de Doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, France 2004.*
5. Chelouche, T. Touam, M. Tazerout, F. Boudjouan, D. Djouadi, A. Doghmane, Low cerium doping investigation on structural and photoluminescence properties of sol-gel ZnO thin films, *Journal of Luminescence*, 181 (2017) 448.
6. Namoune, T. Touam, A. Chelouche, Thickness, annealing and substrate effects on structural, morphological, optical and waveguiding properties of RF sputtered ZnO thin films, *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, 151 (2017) 1-13.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce manuscrit, nous avons présenté nos travaux portant sur, d'une part l'élaboration de couches minces de ZnO non dopé, ZnO dopé par CuO 3 et 7 % (ZC1, ZC7) par la technique spray pyrolyse et d'autre part, l'étude de leurs propriétés physiques pour des applications opto-électroniques.

Les méthodes de caractérisation utilisées sont: La diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie Micro-Raman, la spectrophotométrie UV-Visible, la spectroscopie des lignes noires (M-lines) et l'effet Halle.

Les résultats d'analyse par diffraction de rayons X (DRX) montrent que les couches minces ZnO, ZC3 et ZC7 déposées par spray sur des substrats de verre, chauffés à 480°C, présentent globalement une structure hexagonale de type wurtzite avec une orientation préférentielle suivant la direction [002] parallèle à l'axe c perpendiculaire à la surface des substrats.

Les résultats de la spectroscopie des lignes noires: L'observation des spectres obtenus en fonction des différents pourcentages molaires dévoile que toutes les couches minces (ZnO, ZC3 et ZC7) ont deux modes pour les deux polarisations TE et TM. Cela confirme que la technique de dépôt de couches minces Spray pyrolyse permet de fabriquer des guides d'ondes de bonne qualité à base de ZnO.

Les films ZC sont caractérisés par une transmission optique moyenne de [73-83%] dans la région visible. Avec une valeur maximale de T mesurée dans le film ZC7.

Les valeurs des énergies interdites varient entre (3,23 et 3,25 eV) pour ZnO et entre 2,2 et 2,4 eV) pour CuO. On remarque l'énergie de gap de ZnO augmente quand la concentration de CuO augmente.

Alors

Le dopage de type p du ZnO n'est pas forcément indispensable pour toutes les applications. C'est notamment le cas lorsqu'il s'agit de former un dispositif à base d'une hétérojonction de type II comme les cellules solaires à colorant ou encore les cellules ETA.

Résumé

Dans ce travail de master, nous avons préparé des couches minces d'oxydes ZnO pure et ZnO dopé par CuO 3 et 7% at (ZC3, ZC7) par la méthode spray pyrolyse sur des substrats en verre chauffés à 480°C. Les couches préparées ont été analysées par les techniques de la diffraction X, la spectrométrie UV-visible, spectroscopy des lignes noires (m-lines) et effet halle.

La structure des couches minces de ZnO est hexagonale de type wurtzite et une orientation préférentielle suivant l'axe (002) confondue avec l'axe c perpendiculaire à la surface de substrats . Les couches obtenues ont une transmission optique variant de 73 à 83% dans la région visible du spectre. Les valeurs des énergies de la bande interdite, déterminées à partir des spectres de transmission pour les films déposés sur du verre, varient entre 3.23 et 3.25 eV pour ZnO non dopé et entre (3,23 et 3,25 eV) et (2.2 et 2,4 eV) pour ZnO dopé par CuO 3 et 7% at (ZC3, ZC7). On remarque l'énergie de gap de ZnO augment quand la concentration de CuO augment.

Les mesures de lignes noires montrent que toutes les couches minces (ZnO, ZC3 et ZC7) sont deux modes pour les deux polarisations TE et TM. Cela confirme que la technique de déposition de couches minces Spray pyrolyses permet de fabriquer des guides d'ondes de bon qualité à base de ZnO.

Ces mesures ont permis de déduire les valeurs des épaisseurs et des indices de réfraction sont 540 nm et 1,978 pour ZC et 457 nm et 1,995 pour ZC3, 401 et 2.003 nm pour ZC7.

Mots-clés: couches minces, ZnO, spray pyrolyse , DRX, UV-visible , M-lines.

ملخص

في هذا العمل ، قمنا بإعداد طبقات رقيقة من أكاسيد ZnO و ZnO النقية مخدرة بـ CuO 3% و 7% عند (ZC3 ، ZC7) بطريقة الانحلال الحراري بالرش على ركائز زجاجية مسخنة حتى 480 درجة مئوية. تم تحليل الطبقات المحضرة بتقنيات حيود الأشعة السينية ، قياس الطيف المرئي للأشعة فوق البنفسجية ، مطيافية الخط الأسود (خطوط م) وتأثير هال.

هيكال الطبقات الرقيقة ZnO سداسية من نوع wurtzite واتجاه تفضيلي على طول المحور (002) مدمج مع المحور c عمودياً على سطح الركائز. الطبقات التي تم الحصول عليها لها إرسال بصري يتراوح من 73 إلى 83% في المنطقة المرئية من الطيف. تختلف قيم طاقات فجوة النطاق ، المحددة من أطراف الإرسال للأغشية المودعة على الزجاج ، بين 3.23 و 3.25 فولتاً لـ ZnO غير المثبت وبين (3.23 و 3.25 eV) و (2.2 و 2.4 eV) لـ ZnO مخدر بـ CuO 3% و 7% عند (ZC3 ، ZC7). نلاحظ أن فجوة طاقة ZnO تزداد عندما يزيد تركيز CuO.

تُظهر قياسات الخط الأسود أن جميع الطبقات الرقيقة (ZnO و ZC3 و ZC7) عبارة عن وضعين لكل من استقطابات TE و TM. هذا يؤكد أن تقنية ترسيب الطبقات الرقيقة تحلل الرذاذ الحراري تجعل من الممكن تصنيع أدلة موجية عالية الجودة تعتمد على ZnO.

جعلت هذه القياسات من الممكن استنتاج قيم السماكة ومؤشرات الانكسار هي 540 نانومتر و 1.978 لـ ZC و 457 نانومتر و 1.995 لـ ZC3 و 401 و 2.003 نانومتر لـ ZC7.

الكلمات الرئيسية: طبقات رقيقة ، ZnO ، رذاذ الانحلال الحراري ، XRD ، الأشعة فوق البنفسجية المرئية ، خطوط M.