

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

*MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE*

**UNIVERSITE KASDI MERBAH - OUARGLA
FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
ET SCIENCES DE LA MATIERE
DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE**

N° d'ordre :

Série :

THESE

PRESENTEE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTORAT Es-Sciences

SPECIALITE : PHYSIQUE

OPTION

SCIENCES DES MATERIAUX

THEME

**ELABORATION ET CARACTERISATIONS DES COUCHES MINCES ZnO
PAR PYROLYSE-PULVERISATION PAR ULTRASONS ET APPLICATIONS**

PAR : BOUZID KHEDIDJA

Soutenu le : 23 / 02 / 2012

Devant le jury

Président :	M.T. MEFTAH	Prof	Université Kasdi Merbah	Ouargla
Rapporteur :	N. BOUZID	Prof.	Université Abbès Laghrour	Khenchela
Rapporteur :	A. DJELLOUL	Prof	Université Abbès Laghrour	Khenchela
Examineurs	F. Rahouma	Prof	Centre Universitaire	El Oued
	A. Boukraa	M.C.A	Université Kasdi Merbah	Ouargla

Remerciements

Au terme de ma thèse, je tiens à adresser mes remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.

J'exprime ainsi toute ma gratitude envers M. Bouzid Noureddine Professeur au centre Universitaire de Khenchela pour avoir accepté de diriger ce laborieux travail de recherche encadré par M. Abdelkader DJELLOUL, Professeur au Centre Universitaire de Khenchela. Que ces derniers soient ardemment remerciés pour leur support scientifique de qualité.

Encore merci au Professeur Abdelkader DJELLOUL pour m'avoir accueilli dans son laboratoire, pour son soutien et la confiance qu'il a manifesté tout au long de ce travail. Merci aussi pour son dynamisme et son efficacité ainsi que la bonne humeur qu'il fait régner autour de lui.

J'adresse mes respectueux remerciements à M. Meftah Mohamed Tayeb Professeur à l'université Kasdi Merbah Ouargla pour l'honneur qu'il me fait en présidant mon jury de thèse.

Je suis par ailleurs honorée d'avoir compté parmi M. Rahouma Farhat Professeur au Centre universitaire El Oued et M. Boukraa Aomar Maître de conférences à l'Université Kasdi Merbah Ouargla comme membres du jury. Je leurs adresse mes sincères remerciements pour tout l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail en acceptant de faire partie de mon jury de thèse.

Au cours de ces années de recherches, j'ai eu l'opportunité de côtoyer les membres du laboratoire Microstructures et défauts dans les Matériaux. Parmi ceux-ci, je remercie tout particulièrement Mme Pr. Roustila Hayet dont j'ai apprécié la disponibilité sans faille. Je suis très reconnaissante.

Je tiens également à remercier M. Pr. Omar Khelfallah Directeur du laboratoire de microstructures et défauts dans les Matériaux qui, de ses mains expertes, a su prolonger la durée de vie du microscope électronique à balayage jusqu'au terme de ma thèse.

Je n'oublie pas de remercier Mme. Pr. Kheghouche Nassira pour son aide à la préparation de pastilles pour des analyses en Spectroscopie infrarouge à

transformée de Fourier ainsi que pour ses nombreux conseils. Merci aussi à son équipe avec qui j'ai eu le plaisir de travailler.

Je tiens également à exprimer mes sincères remerciements à Mme. Pr Rouag Nadjat pour sa gentillesse et son support moral.

Mes plus sincères remerciements vont également à Mme .Pr. Larouk Zaghda pour les nombreux encouragements qu'elle m'a toujours prodigué.

Je tiens à remercier tout particulièrement M. Mohamed Salah Aida Professeur au département de Physique Université Mentouri - Constantine pour m'avoir soutenue et beaucoup aidé au début de ma thèse.

Je suis très reconnaissante envers Madame Guerrab pour tous les dépôts réalisés que je n'aurais jamais eu le temps de faire.

Je souhaite remercier chaleureusement l'ensemble du personnel du laboratoire Microstructure et défauts dans les Matériaux Université Mentouri – Constantine plus particulièrement Moidemoiselle Boukous Chahra pour l'amitié qu'ils ont su me témoigner en rendant ces années de thèse très agréables.

Je tiens également à remercier toute ma famille pour leur soutien permanent qu'ils n'ont cessé de m'apporter.

Je suis très reconnaissante envers M. Benachi Cherif pour son soutien et ses nombreux encouragements qu'il m'a prodigué. Merci Mohamed Rafik (B.M.R.), Yasmine, Hiba et Amani.

Enfin, je voudrais exprimer toute la reconnaissance que je dois à mes parents pour le soutien et la confiance qu'ils m'ont toujours témoignés.

Un profond merci à tous mes frères et sœurs avec qui j'ai passé tant de bon temps.

Pour tous ceux non-susnommés et qui m'en veulent, je m'en excuse et je leur adresse toute ma sollicitude.

SOMMAIRE

Remerciements

Introduction générale.....01

Chapitre I Généralités sur ZnO.....04

I.1 Introduction.....04

I.2 Historique..... 04

I.3 Aspect structural.....06

I.3.1 Propriétés de ZnO.....07

I.3.2 Structure électronique de ZnO.....09

I.4 Procédés d'élaborations des couches minces.....10

I.4.1 Croissance des monocristaux de ZnO.....10

I.4.2 Méthodes de dépôts de couches minces de ZnO11

I.4.2.1 Dépôt par pulvérisation cathodique par magnétron.....11

I.4.2.2 Epitaxie par jet moléculaire.....12

I.4.2.3 Dépôt chimique en phase vapeur.....12

I.4.2.4 Dépôt par ablation laser.....12

I.4.2.5 Dépôt par procédé pyrosol (spray pyrolyse à ultrason).....13

I.4.3 Préparations de nanostructures de ZnO.....13

I.5 Défauts chimiques dans ZnO..... 14

I.5.1 Introduction.....14

I.5.2 Différent types de défauts atomiques.....15

I.5.2.1 Description des populations de défauts ponctuels.....15

I.5.2.2 Expression des concentrations.....22

I.5.3 Energies de formation des défauts.....22

I.6 Applications de ZnO.....30

I.7 Etude Thermochimique du processus de pyrolyse du précurseur.....31

I.7.1 Introduction.....31

I.7.2 Décomposition thermique de d'acétate de zinc dihydraté.....31

I.7.2.1 TGA (Analyse Thermogravimétrique).....32

I.7.2.2 ATD et DSC (analyse Thermique différentielle).....32

I.7.2.3 Appareillage.....33

I.7.3 Processus thermique dans une atmosphère contrôlée de gaz sec..... 33

I.7.4 Processus thermique dans une atmosphère humide contrôlée.....34

Chapitre II : Techniques expérimentales	36
II.1 Introduction.....	36
II.2 Méthode d'élaboration.....	36
II.2.1 Elaboration des échantillons.....	36
II.2.2 Dispositif expérimental.....	38
II.3 Techniques de caractérisation.....	40
II.3.1 Diffraction de rayons X.....	40
II.3.2 Microscopie électronique à Balayage.....	40
II.3.3 Microscopie à Force Atomique : Mesure de rugosité.....	42
II.3.4 Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier.....	43
II.3.4.1 Elaboration des pastilles.....	44
II.3.5 Profilométrie.....	45
II.3.6 Mesures de résistivité par méthode quatre pointes.....	45
II.3.7 Spectroscopie UV visible.....	46
II.3.8 Photoluminescence.....	48
II.4 Conclusion du chapitre II.....	50
Chapitre III : Etude Thermochimique	52
III.1 Introduction.....	52
III.2 Etude thermochimique du processus de la décomposition thermique de l'acétate de Zinc	52
III.3 Vitesse de croissance des couches minces ZnO.....	61
Chapitre IV : Caractérisation des couches minces élaborées par USP	67
IV.1 Introduction.....	67
IV.2 Effet de la quantité d'eau dans la solution de départ sur les propriétés structurelles des films minces de ZnO.....	67
IV.2.1 Analyse par diffraction de rayon X.....	67
IV.2.2 Propriétés structurelles.....	68
IV.2.3 Analyse des spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR).....	71
IV.2.4 Variation du gap optique en fonction de la quantité d'eau dans la solution de départ.....	72

IV.2.5	Variation du paramètre d'Urbach avec la quantité d'eau dans la solution de départ.....	73
IV.3	Influence de la température.....	76
IV.3.1	Etude cristallographique.....	76
IV.3.2	Evolution des caractéristiques structurales.....	78
IV.3.3	Evolution de la porosité avec la température de dépôt.....	81
IV.3.4	Evolution des propriétés optiques des couches minces en fonction de la température du substrat.....	83
IV.3.4.1	Indice de réfraction.....	83
IV.3.4.2	Variation du gap optique en fonction de la température du substrat.....	86
IV.3.5	Propriétés électriques.....	87
IV.3.5.1	Résistivité.....	87
IV.6	Analyse des spectres infrarouges à transformée de Fourier.....	90
IV.6.1	Introduction.....	90
IV.6.2	Résultats et discussion.....	90
IV.6.3	Détermination des contraintes.....	93
IV.7	Analyse par spectroscopie de photoluminescence à température ambiante.....	94
IV.7.1	Introduction.....	94
IV.7.2	Description des échantillons.....	95
IV.7.3	Détails expérimentaux.....	95
IV.7.4	Résultats et discussion.....	96
IV.8	Conclusion du chapitre IV.....	104
Chapitre V : ZnO dopé au magnésium (Mg).....		106
V.1	Introduction.....	106
V.2	Détails expérimentaux.....	108
V.3	Propriétés structurales.....	109
V.4	Propriétés optiques	113
V.5	Analyse des dépôts de $Zn_{1-x}Mg_xO$ par spectroscopie infrarouge.....	117
V.6	Conclusion du chapitre V	120
Conclusion générale et perspectives.....		121
Références bibliographiques.....		123

Résumé

Mots clés

Abstract

Key words

Introduction générale

L'électronique occupe une place prépondérante dans la société contemporaine et ses multiples usages ont un impact considérable sur la vie quotidienne. En raison des avancées technologiques impressionnantes qui sont réalisées dans les secteurs de la microélectronique et de l'optoélectronique, les performances demandées aux matériaux deviennent chaque jour plus pointues. Par nature, l'industrie microélectronique est extrêmement exigeante sur le plan de la qualité des produits élaborés, puisque le moindre défaut de fabrication peut altérer considérablement les caractéristiques et donc les propriétés des produits finaux. L'étude détaillée du lien existant entre les conditions d'élaboration et les propriétés finales des couches minces présente un intérêt scientifique et technologique considérable.

Les semiconducteurs à large bande interdite ont suscité un grand intérêt à partir des années 1970. Leurs caractéristiques uniques les rendent très attractifs pour de nombreuses utilisations. Parmi ceux-ci, l'oxyde de zinc (ZnO) et ses alliages constituent des matériaux de choix en raison de leurs propriétés fondamentales attractives, des progrès techniques réalisés en matière de synthèse et d'épithaxie de films minces et des premiers résultats indiquant la possibilité de convertir la conductivité de ce semiconducteur du type *n* vers le type *p*. Le développement de la filière ZnO est actuellement circonscrit par un certain nombre de contraintes technologiques. Les difficultés rencontrées pour la synthèse d'un cristal de pureté électronique d'une part et l'incorporation des dopants d'autre part, freinent effectivement l'engouement pour ce matériau. Dans la dernière décennie, beaucoup d'efforts ont été entrepris, afin de préparer des semiconducteurs de type *p* par le dopage à l'azote, le phosphore et l'arsenic.

Les domaines d'intérêt pour les alliages à base de ZnO et les hétérostructures associées sont très variés. Pour l'électronique, ce matériau présente des propriétés électriques et optiques intéressantes.

L'atout fondamental de ZnO tient en sa très grande énergie de liaison excitonique (60 meV). Son importante largeur de bande interdite (3.3 eV) fait de lui un bon candidat pour des applications en optoélectronique comme la réalisation de détecteurs ultra violet ou de diodes laser émettant dans le bleu ou l'ultra violet.

Dans le cas de l'électronique de spin, une phase ferromagnétique est attendue dans les alliages magnétiques à base de ZnO. Des dispositifs exploitant non plus la charge de

l'électron mais son spin sont envisageables. Les premiers dispositifs sont déjà commercialisés.

Pour exploiter pleinement le potentiel de l'oxyde de zinc, il est impératif d'identifier les défauts structuraux générés durant la phase de croissance ou lors des étapes nécessaires à la fabrication des composants électroniques. Ceux-ci peuvent effectivement modifier sensiblement les propriétés électriques du matériau en piégeant des porteurs libres, en influant sur les taux de recombinaisons de ces derniers en agissant comme des centres diffusants pour limiter leur mobilité.

La caractérisation de ces défauts est, en outre, indispensable pour simuler et évaluer l'évolution de l'oxyde de Zinc sous rayonnement. De fait, une meilleure compréhension des effets d'irradiation est inévitable avant toute utilisation de ce matériau, surtout dans le domaine électronique.

La présence de défauts au sein de l'oxyde de zinc, alliée à la nature binaire de ce composé, implique l'existence d'une grande variété de défauts ponctuels pouvant être caractérisés par les techniques conventionnelles de spectroscopie.

Ce travail de thèse, réalisé au Laboratoire de microstructures et défauts dans les Matériaux, Université Mentouri Constantine et au Laboratoire des Structures, Propriétés et Interactions Inter Atomiques (LASPI²A), Université Abbès Laghrour Khenchela s'inscrit donc dans l'élaboration des couches minces par méthode de pulvérisation ultrasonique USP. La réalisation des films s'est déroulée en deux étapes. La première consiste à optimiser les conditions de dépôts pour comprendre l'influence des paramètres température et pression d'eau sur la croissance des couches minces.

La seconde a été d'utiliser le paramètre température avec le dopage au magnésium.

Nous avons ainsi caractérisé les films minces d'un point de vue structural, morphologique et physique pour acquérir l'influence de la croissance sur les propriétés des films.

Nous avons choisis donc d'associer à la microscopie électronique à balayage, la microscopie à force atomique, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et la photoluminescence à température ambiante. Cette dernière, particulièrement simple d'emploi et non destructive, permet l'analyse des défauts structuraux et la détection des inhomogénéités spatiales des propriétés électriques.

Le présent manuscrit est articulé comme suit :

– Le premier chapitre propose, tout d’abord, un bref historique de l’oxyde de zinc puis expose quelques-unes de ses propriétés physiques lui conférant des qualités remarquables pour beaucoup d’applications.

Nous dressons ensuite le bilan des principaux résultats de l’étude des défauts ponctuels entreprise dans ce matériau depuis quelques décennies d’intense activité scientifique.

Enfin une étude est consacrée à une présentation des travaux bibliographiques traitant du processus de pyrolyse du précurseur utilisé dans cette étude.

– Les outils expérimentaux employés pour caractériser les films ensuite les défauts ponctuels dans le ZnO sont exposés dans le second chapitre.

L’accent est porté sur la conception de notre dispositif de dépôt permettant l’élaboration de nos couches minces. Nous évoquant également les évolutions apportées sur le banc de pulvérisation qui consiste en l’atomiseur réalisé au laboratoire des Structures, Propriétés et Interactions Inter Atomiques (**LASPI²A**), Université Abbès Laghrour Khenchela.

Différentes techniques seront utilisées pour la caractérisation de nos couches minces afin de comprendre les propriétés de ces matériaux.

– Le troisième chapitre concerne une étude thermochimique du processus de la décomposition thermique de l’acétate de zinc dihydraté.

– Le quatrième chapitre est consacré à la caractérisation approfondie de nos couches minces. Cette étude préliminaire est primordiale pour permettre de déterminer les conditions optimales de dépôts.

Nous proposons également une étude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier des films minces de ZnO et tâchons enfin d’expliciter la nature des défauts responsables de la luminescence visible. Nous investiguons, pour ce faire, une gamme de température comprise entre 320°C et 420°C.

– Le cinquième chapitre est consacré à la caractérisation des films dopés au magnésium (Mg). Pour cela une série d’échantillons a été réalisée avec différentes concentrations en magnésium en fixant la température du substrat.

Chapitre I

Généralités sur ZnO

I.1 Introduction

Ce chapitre introductif se propose d'établir un bilan sur l'état des connaissances dans l'oxyde de zinc. Nous présenterons, dans une première partie, un bref historique de ce semiconducteur avant de décrire quelques unes de ses propriétés structurales, physiques et électroniques qui lui confèrent des aptitudes remarquables pour des utilisations très diversifiées. Nous expliciterons ensuite les différentes techniques de croissance employées pour l'élaboration de ce matériau et évoquerons enfin les principaux champs d'applications de l'oxyde de zinc, pour une utilisation dans les domaines de l'optoélectronique, la microélectronique et la spintronique.

Dans un second temps, nous traiterons des défauts ponctuels induits par irradiation dans l'oxyde de zinc.

Un rappel descriptif des populations de défauts ponctuels sera tout d'abord proposé. Nous introduirons ensuite les principales notions et grandeurs susceptibles d'être utilisées pour l'exploitation puis l'interprétation future de nos résultats.

Dans une troisième et dernière partie, nous dresserons le bilan des travaux expérimentaux traitant les processus de la décomposition thermique de l'acétate de zinc dihydraté entrepris au cours de recherches antérieures dans le ZnO.

I.2 Historique

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

L'amélioration technique de production du métal en grande quantité et la commercialisation effective fut entamée au 19^e siècle. C'est en 1834 que la maison

Wurson and Newton de Londres commercialisa le blanc de zinc sous le nom de blanc de chine.

L'oxyde de zinc s'obtient par voie sèche à partir de deux procédés industriels. Un procédé qui passe directement du minerai à l'oxyde et un autre indirect qui fait intervenir le zinc métallique. Les deux procédés fournissent des oxydes de zinc de pureté inégale dont les propriétés physiques et chimiques sont différentes. Aujourd'hui, la plus grande partie de la production mondiale de la poudre d'oxyde de zinc est utilisée dans les applications électriques pour l'industrie de caoutchouc, les produits chimiques, les peintures, dans l'agriculture et la céramique. La poudre pure est produite à partir de zinc métallique, produit sur terre. Les ressources en zinc dans le monde entier sont d'environ $1.9 \cdot 10^9$ tonnes [2]. Elles sont utilisées dans des procédés de galvanisations (55%) pour les protections contre la corrosion, 21% dans les alliages à base de zinc.

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

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

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

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

I.3 Aspect structural

L'oxyde de zinc est un composé d'origine naturelle comme la zincite. Il appartient à la classe cristalline 6mm (groupe d'espace P63mc). Il cristallise selon la structure hexagonale de type wurtzite [7] dans laquelle les ions d'oxygène 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.

La structure wurtzite (figure I.1) est constituée d'un empilement de type AB.AB.AB.....La maille élémentaire comprend deux cotés $a = b$ séparés par un angle de 120° . L'axe c est perpendiculaire au plan de a et b. Les coordonnées du premier atome de la base sont (0, 0, 0), et celles du deuxième atome sont ($2/3, 1/3, 1/2$).

Les cristaux d'oxyde de zinc présentent plusieurs types de plans d'orientations. Les plus importants sont les plans de base (0001) et ($000\bar{1}$), les plans prismatiques ($10\bar{1}0$) et (1120) et enfin le plan pyramidal (1121) [8].

Peu après la découverte de la diffraction de RX en 1914, Bragg a pu déterminer la structure cristalline type wurtzite de ZnO. Elle fut publiée en 1920. La maille hexagonale dont les paramètres ($a = 0.325 \text{nm}$, $c = 0.52066 \text{nm}$) de ZnO contient deux molécules est montrée dans la figure I.1. Les atomes de zinc sont entourés d'atomes d'oxygène suivant une configuration tétraédrique. Le long de l'axe c, la distance Zn-O est un peu plus faible que pour les trois autres atomes d'oxygène voisins. En plus de la structure hexagonale wurtzite, une autre phase cubique métastable est également connue.

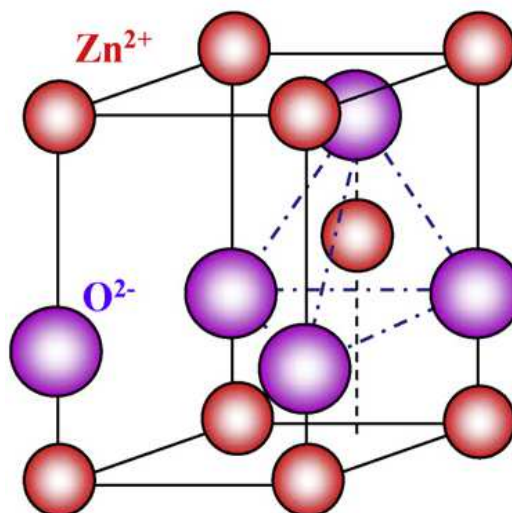


Figure I. 1 : Structure cristalline type wurtzite de l'oxyde de zinc.

I.3.1 Propriétés de ZnO

Dans le tableau 1 [9] on présente un récapitulatif des caractéristiques importantes de l'oxyde de zinc comparées à d'autres oxydes transparents conducteurs (TCO).

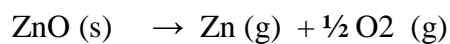
Aujourd'hui les plus importants TCO pour les applications d'électrodes transparentes en couches minces des cellules solaires sont respectivement le In_2O_3 , SnO_2 et le ZnO qui sont généralement dopés respectivement à l'étain, au fluor et à l'aluminium [10,11,12]. Parmi ces matériaux, l'oxyde de zinc a été jugé très important en raison de sa stabilité dans le plasma d'hydrogène.

Parmi les semiconducteurs du tableau 1 seul ZnO est un matériau piézo-électrique d'excellente qualité. Ceci est dû à sa polarité c à d à l'absence de symétrie d'inversion dans ce réseau cristallin.

Paramètre	unité	ZnO	In ₂ O ₃	SnO ₂	Si
Minerai		Zincite		Cassitérite	Silicium
E _g	ev	3.4(d)	3.6(d)	3.6(d)	1.12(i)
Maille		Hexagonale	cubique	Tétraгонаle	cubique
Structure		Wurtzite	Bixbyite	Rutile	Diamant
Groupe spatial		p6 ₃ mc	Ia3	P4 ₂ /nmm	Fd3m
a, c	nm	0.325 , 0.5207	1.012	0.474 , 0.319	0.5431
Densité	gcm ⁻³	5.67	7.12	6.99	2.33
e ₃₃ , e ₃₁ , e ₁₅	cm ⁻²	1.32 , -0.57 , -0.48			
d ₃₃ , d ₃₁ , d ₁₅	10 ⁻¹² CN ⁻¹	11.7 , -5.43 , -11.3			
ε(0)		8.75 , 7.8 _⊥	8.9	9.58 , 13.5 _⊥	
ε(∞)		3.75 , 3.70 _⊥	4.6	4.17 , 3.78 _⊥	
T _m	°C	1975	1910	1620	1410
T _m métal	°C	420	157	232	1410
T _{vp}	°C	208	670	882	
ΔH _f	eV	3.6	9.6	6.0	

Tableau 1 : caractéristiques importantes de l'oxyde de zinc comparées à d'autres oxydes transparents conducteurs (TCO) et au silicium.

Le diagramme de phase binaire Zinc – oxygène (figure I.2) [13] montre qu'au dessous de 200°C seul le composé ZnO est stable .Le point de fusion de ZnO est de 1975° C. La sublimation de l'oxyde se produit par décomposition des éléments gazeux.



L'énergie de formation de l'oxyde de zinc est de 3.6 eV. Sa pression de vapeur est élevée et se situe à environ 1400°C [14].La dépendance en température des paramètres de mailles a et c de ZnO ont été mesurés par Khan [15] et Reeber [16].

Pour les basses températures inférieures à 200°K, ZnO présente une faible dilatation thermique. Pour les températures supérieures à 300°K, l'expansion thermique de l'axe a et c est linéairement dépendant de la température.

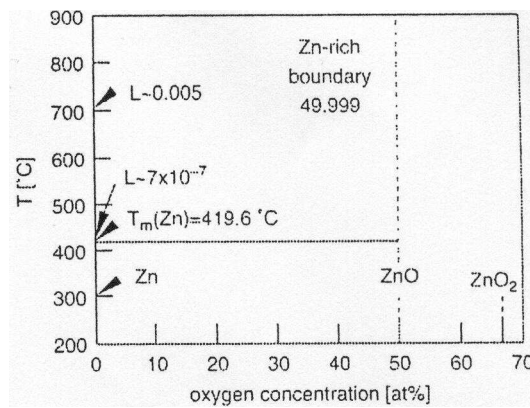
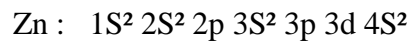
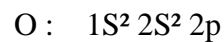


Figure I.2 : Diagramme de phase binaire Zn-O.

I.3.2 Structure électronique de ZnO

L'oxyde de zinc ZnO est un semi-conducteur à gap direct. Les structures de bandes de l'oxygène et du zinc sont



La bande de conduction est constituée principalement de l'orbitale 4s du zinc et appartient à la représentation a_1 du groupe de symétrie tétraédrique Td. La bande de valence est constituée de l'orbitale 2s de l'oxygène.

La figure I. 3 montre le diagramme de bande du composé ZnO de type wurtzite [29].

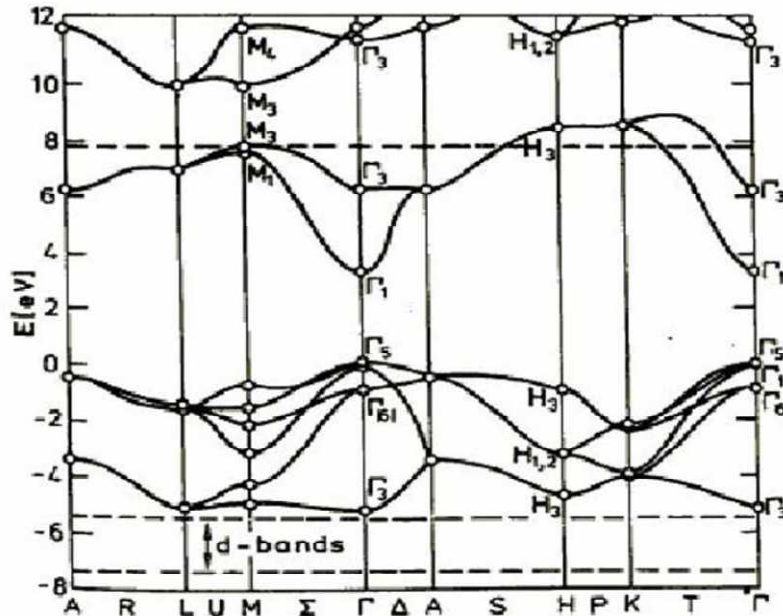


Figure I.3 : Diagramme de bande de la structure ZnO de type wurtzite.

I.4 Procédés d'élaborations des couches minces

I.4.1 Croissance des monocristaux de ZnO

Les monocristaux d'oxyde de zinc ont été réalisés en 1935 par Fritsch par méthode d'évaporation et de condensation de ZnO [16]. Ultérieurement d'autres techniques de croissance ont été élaborées :

- Croissance hydrothermale dans des autoclaves à des températures allant jusqu'à 450°C et à des pressions de 2500 bar [17, 18].
- croissance par oxydation de vapeurs de Zinc à des températures comprises entre 1100°C et 1400°C [19, 20].

Plus récemment une méthode nouvelle et prometteuse est mise en œuvre. L'idée est d'utiliser des creusets chauds en iridium [21]. Il devint alors possible de faire croître de véritables monocristaux de façon contrôlée. Les plaquettes monocristallines commercialisées déposées à des températures comprises entre 300°C et 200°C ont

des résistivités variant de $0.3 \text{ } \Omega\text{cm}$ à $1000 \text{ } \Omega\text{cm}$ et une mobilité de Hall de $200 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$.

I.4.2 Méthodes de dépôts de couches minces de ZnO

Les couches minces de ZnO peuvent être préparées par différentes techniques telles que la pulvérisation cathodique magnétron, dépôt chimique en phase vapeur, épitaxie par jet moléculaire, dépôt par ablation laser, Spray pyrolyse et l'électro-dépôt par synthèse électrochimique [22, 23].

Les trois premières méthodes conduisent à des films de ZnO d'une bonne conductivité et de transparence élevée. Les couches minces obtenues sont généralement orientées préférentiellement selon la direction (0001). Les axes-c des cristallites sont perpendiculaires à la surface du substrat. Les couches minces déposées sur des substrats de silicium amorphe sont polycristallines [22, 23].

Dans le cadre de cette thèse nous consacreront un développement plus approfondi au procédé de pulvérisation ultrasonique technique utilisée pour réaliser ce travail.

I.4.2.1 Dépôt par pulvérisation cathodique par magnétron

La pulvérisation cathodique magnétron est un procédé de dépôt physique en phase vapeur qui consiste à recouvrir la surface d'un substrat grâce à un bombardement d'atomes provenant de la cible située à la Cathode. Cette dernière, constituée du matériau à déposer est introduite dans un réacteur sous vide et sous pression comprise entre 1 et 100 Pa afin de polluer le moins possible le plasma ou le Substrat. Pour pouvoir pulvériser la cible, il faut créer un plasma, c'est-à-dire ioniser les atomes. On applique alors une différence de potentiel entre la Cathode et l'Anode ce qui excite le gaz et le rend conducteur. Le plasma est créé. Le gaz est alors constitué. Des électrons sont attirés par l'anode et les ions positifs, attirés par la cible (cathode)

L'intérêt de cette technique est que la couche déposée est homogène, faiblement poreuse, ce qui influe directement sur la qualité des composants électroniques.

I.4.2.2 Epitaxie par jet moléculaire

L'épitaxie par jet moléculaire nécessite des conditions de vide très poussées. Les atomes qui constituent les couches sont bombardés sur le substrat sous forme d'un flux gazeux à grande vitesse. Il se dépose de manière préférentielle d'où le terme épitaxie.

I.4.2.3 Dépôt chimique en phase vapeur

La technique de dépôt par voie chimique (CVD) permet de réaliser des dépôts sur un substrat chauffé, à partir de la décomposition de précurseurs gazeux le plus souvent hydrocarbures, hydrures mais aussi fluorures, iodures, organométalliques.

L'épaisseur des dépôts peut aller du micromètre à plus d'un centimètre avec des vitesses de dépôt pouvant varier de quelques micromètres à plusieurs dizaines de micromètres par heure. Les matériaux déposés sont denses, très adhérents sur les substrats, et peuvent recouvrir des pièces de formes complexes avec une bonne homogénéité en épaisseur. La structure granulaire et l'orientation cristallographique de croissance peuvent être contrôlées.

Cette technique possède cependant un inconvénient majeur, la limite de température que peut supporter un substrat. En effet, le substrat doit être chauffé à une température qui est en général comprise, selon les matériaux à déposer, entre 500°C et 2000°C, afin que les réactions chimiques voulues puissent avoir lieu. Or, de nombreux matériaux ne peuvent pas être chauffés à ces températures sans se détériorer ou subir des modifications de caractéristiques physiques. C'est pourquoi, le plus souvent, ce procédé de dépôt est assisté par plasma.

I.4.2.4 Dépôt par ablation laser

L'ablation laser (Pulsed Laser Deposition, PLD) est une technique de dépôt qui utilise un faisceau laser impulsionnel. Le faisceau est focalisé sur une cible placée dans une enceinte sous ultra-vide. Les impulsions lasers permettent la vaporisation de matériaux sous forme de plasma. La matière ainsi éjectée perpendiculairement à la cible vient se condenser sur un substrat placé en vis-à-vis pour former un revêtement.

L'ablation laser est un procédé de laboratoire qui permet le dépôt d'une multitude de composés de haute pureté allant des supraconducteurs à haute température aux

matériaux durs. Le principal avantage de cette technique est le dépôt à température ambiante permettant ainsi le revêtement sur tout type de substrats allant des semiconducteurs aux matériaux polymères.

I.4.2.5 Dépôt par procédé pyrosol (spray pyrolyse à ultrason)

Les couches minces utilisées dans cette étude ont été réalisées par spray pyrolyse. Cette technique intermédiaire entre la pulvérisation pneumatique et le dépôt chimique en phase vapeur semble être très simple et relativement rentable particulièrement en ce qui concerne le coût d'équipement qui se compose de :

1. Alimentation électrique de l'atomiseur à ultrasons
2. Transducteur piézoélectrique et sonde d'atomisation
3. Un porte substrat+ chauffage par effet joule + Régulateur de température
4. Bloc de mesure de la température
5. Chambre à compte-gouttes
6. Rampe à molette qui régule le débit
7. Flacon porte solution

La méthode de pulvérisation pyrolytique par ultrasons (USP) utilise des précurseurs organométalliques sur le substrat chauffé. Pour le ZnO, de l'acétate de zinc est dilué dans du méthanol, de l'éthanol et de l'eau désionisée. La croissance s'effectue à différentes températures. Cette technique conduit à l'obtention d'une couche mince homogène et de bonne qualité.

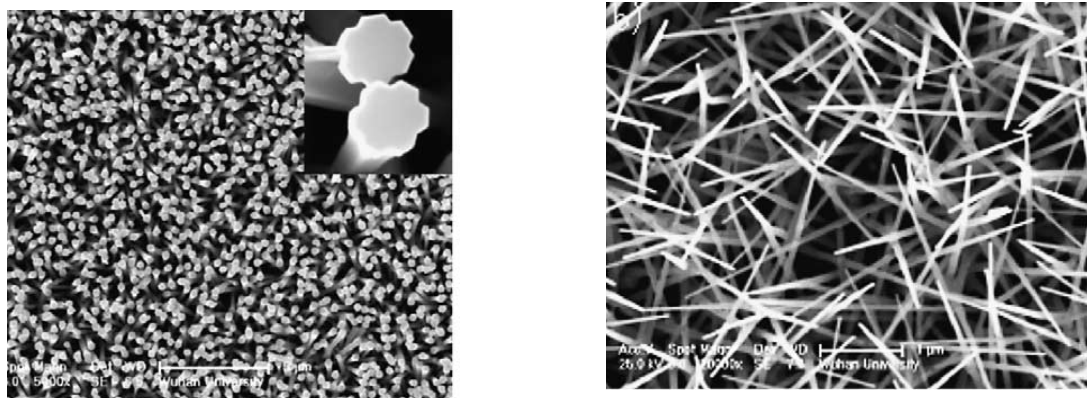
I.4.3 Préparations de nanostructures de ZnO

Les premières expériences sur la croissance de ZnO ont montré que la croissance se fait préférentiellement selon l'axe (0001) [24, 25] donnant lieu à une structure de grains en forme d'aiguilles. Plus tard, une grande variété de nanostructures de ZnO ont été synthétisés. Les recherches ont abouti à des structures cristallines de formes colonnaires, pyramidales ainsi qu'à des dendrides. Durant les dix dernières années d'autres techniques ont été utilisées pour faire croître des nanostructures de ZnO.

Celles élaborées par pulvérisation cathodique magnétron, ablation laser, méthode de dépôt chimique ont une qualité cristalline élevée.

Un exemple de nanofils de ZnO synthétisés par dépôt en phase vapeur [26] sur substrat de verre et observés par MEB est donné sur la figure I.4. Nous remarquons que les nanofils sont bien alignés verticalement. Selon les conditions de préparations, le diamètre et la longueur des nanofils peuvent être ajustés.

Les applications des nanostructures sont les lasers, les capteurs chimiques, des substrats transparents pour les cellules solaires en couches minces.



(a)

(b)

Figure I. 4 : Images MEB de nanostructures de ZnO :

(a) nanofils de ZnO par croissance épitaxiale sur Si(100) à 480°C.

(b) nanofils de ZnO sur Si(100) à 570°C.

I.5 Défauts chimiques dans ZnO

I.5.1 Introduction

La notion de défaut est fondamentale pour expliquer les différents comportements des oxydes. Ainsi, la diffusion chimique et la conduction ionique ne peuvent s'expliquer que par la présence de défauts intrinsèques, tandis que la conductivité électronique

peut varier dans de larges mesures en fonction des défauts extrinsèques créés par dopage.

De nombreux oxydes ont été étudiés en vue des applications. Le trait commun à tous ces oxydes est la présence de défauts ponctuels liés à un désordre atomique d'origine thermique ou aux écarts à la stœchiométrie. Un traitement thermodynamique des défauts ponctuels dans les oxydes s'est développé, il permet d'interpréter notamment les propriétés de transport atomique et électronique lorsque les oxydes présentent de faibles écarts à la stœchiométrie mais de gros problèmes subsistent pour les oxydes présentant de forts écarts.

I.5.2 Différent types de défauts atomiques

I.5.2.1 Description des populations de défauts ponctuels

La nature binaire du composé ZnO implique l'existence d'une grande variété de défauts ponctuels dont les espèces élémentaires peuvent être classées comme suit :

- Les lacunes, lorsqu'un atome est éjecté de son site cristallin. Il existe ainsi la lacune d'oxygène (V_O) et la lacune de zinc (V_{Zn}).
- Les interstitiels, quand un atome occupe un site différent de celui attribué originalement.

Pour illustration, nous représentons en figure I.5 un arrangement atomique de défauts avec la structure de maille idéale et le défaut interstitiel octaédrique d'oxygène [27].

- Les paires de Frenkel, formées lorsqu'une lacune est localisée à proximité d'un auto-interstitiel.
- Les antisites, si un atome d'oxygène (resp. Zinc) occupe l'emplacement d'un atome de Zinc (resp. oxygène) et désigné par Zn_O (resp. O_{Zn}).

Les défauts impliquant des atomes du motif cristallin sont appelés défauts intrinsèques. Ceux formés à partir d'atomes étrangers sont, quant à eux, appelés défauts extrinsèques.

Ces défauts occupent différents états situés dans la bande interdite et peuvent être détectés par les techniques spectroscopiques de photoluminescence (PL) ou de résonance paramagnétique électronique (RPE).

Notons enfin que la création de défaut est d'ordinaire accompagnée d'une relaxation de l'environnement atomique proche conduisant à une distorsion localisée du réseau dans le but d'atteindre une configuration électronique de moindre énergie.

Au-delà de la classification donnée ci-dessus, il est commun d'associer les défauts selon leurs niveaux de localisation dans la bande interdite. Les états d'énergie proche de la bande de valence (E_V) ou de la bande de conduction (E_C) sont appelés niveaux peu profonds, et se distinguent des niveaux profonds situés loin des bandes. L'exemple classique de défauts peu profonds est celui des impuretés ayant des états donneurs ou accepteurs près des bandes car faiblement liées aux électrons ou aux trous environnants.

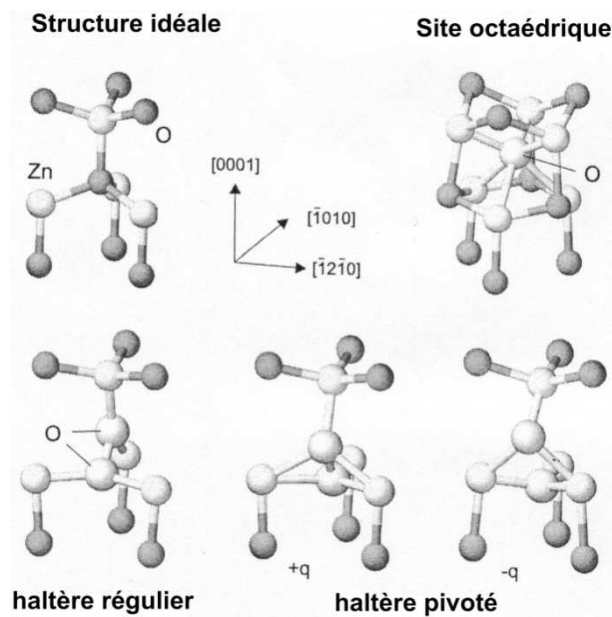


Figure I. 5. – Modèle de l'interstitiel d'oxygène haltère dans ZnO en comparaison avec la structure idéale et l'oxygène interstitiel octaédrique. L'interstitiel de la structure haltère pivoté dépend de l'état de charge.

Parallèlement à l'étude des défauts ponctuels donnée ci-dessus, nous devons aussi tenir compte des impuretés présentes dans le cristal, soit qu'on n'ait pu les éliminer soit qu'on les ait ajoutées volontairement par dopage. Elles peuvent être en substitution sur le sous-réseau métallique ou sur le sous-réseau oxygène, ou être en insertion.

L'introduction de ces éléments étrangers peut se faire sur :

- des sites normaux du cristal.
- des sites normalement inoccupés.

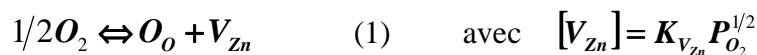
- des sites inoccupés dans la structure hôte, mais occupés dans d'autres structures.

Dans les deux derniers cas, il y a addition d'éléments étrangers au cristal initial.

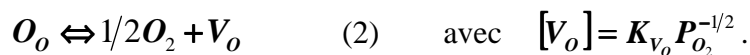
De manière générale, l'adjonction, en quantité non négligeable (>0,5 %), d'éléments étrangers à un cristal qui sera le réseau hôte, à plusieurs conséquences importantes :

- modification des propriétés structurales.
- modification des propriétés mécaniques.
- modification des propriétés de conduction électrique (ionique et/ou électronique).

La formation des défauts ponctuels dans les oxydes est liée à des échanges entre le solide et sa vapeur. Elle peut être considérée comme le résultat de l'entrée ou du départ d'atomes d'oxygène du volume. Ainsi dans l'oxyde de zinc (ZnO) la formation de la lacune métallique V_{Zn} peut être considérée comme le résultat de la réaction :



On peut écrire de même pour la lacune anionique V_o



Avec par exemple $K_{V_{Zn}} = \exp(-\Delta G_{V_{Zn}}/kT)$ où les crochets désignent la concentration, les constantes $K_{V_{Zn}}$ et K_{V_o} de ces réactions définissent l'enthalpie libre de formation des défauts considérés.

Les équations (1) et (2) obéissent aux règles suivantes :

- conservation de la masse : la masse totale des constituants est la même avant et après réaction.
- conservation du nombre de sites : la proportion du nombre de sites de type Zn au nombre de sites de type O ne doit pas changer avec l'apparition du défaut.
- conservation de la charge : si les défauts sont chargés, leur formation doit laisser le cristal électriquement neutre.

Cette dernière condition est utilisée pour décrire l'ionisation des défauts. Un défaut neutre peut en effet libérer un électron ou un trou suivant une réaction que l'on peut écrire, par exemple pour une lacune V_{Zn} :



p désigne la concentration des trous h (holes). On désigne par n la concentration en électrons e' . On repère la charge des défauts par rapport au réseau à l'aide d'un indice supérieur : un point pour une charge positive, un prime pour une charge négative, une croix pour un défaut neutre. Par exemple, si on enlève un oxygène de son site

sous la forme O^{2-} , la lacune formée aura une charge $2 +$ par rapport au réseau, on notera cette lacune V_o^{**} (figure I.6).

La formation des composés non-stœchiométriques déficitaires en anions relève de deux possibilités :

- tous les sites cationiques sont occupés et des sites anioniques sont vides.
- tous les sites cationiques et anioniques sont occupés, avec un excès de cations sur les sites interstitiels.

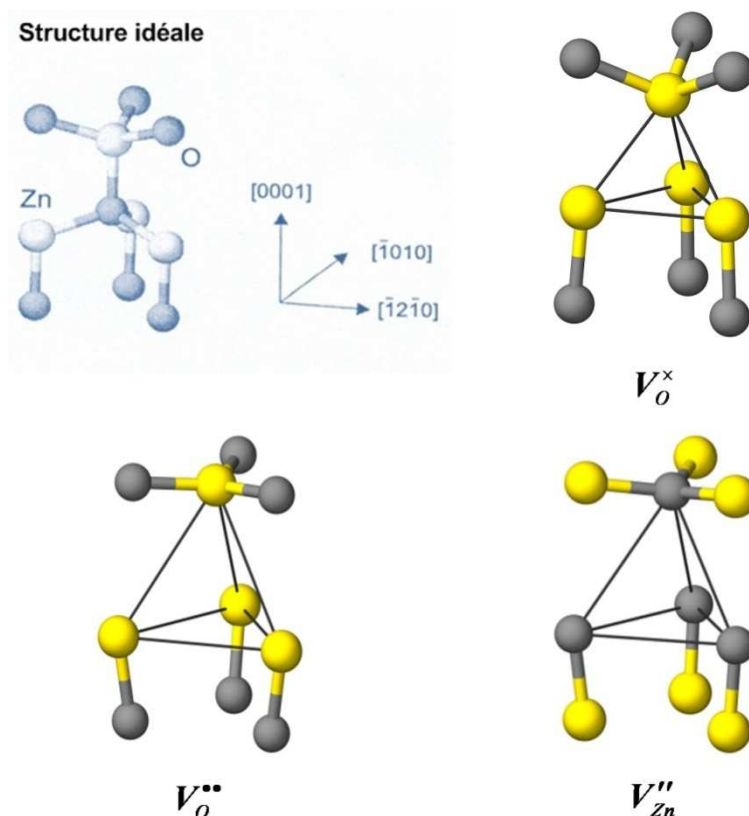


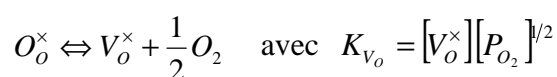
Figure I.6 : La structure wurtzite idéale, la lacune neutre d'oxygène, la lacune d'oxygène chargée et enfin la lacune de zinc avec une double charge négative. Sphères jaunes et grises représentent respectivement les atomes de zinc et d'oxygène.

a) Lacunes anioniques prépondérantes

Pour décrire le mécanisme de formation de ces défauts, prenons le cas de ZnO_{1-x} .

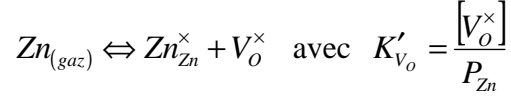
On peut imaginer deux processus :

- processus sans disparition de sites, donc valable quel que soit l'oxyde considéré :



Une lacune d'oxygène neutre $[V_o^\times]$ possède 2 électrons piégés sur son site puisque, initialement, le site était occupé par un ion O^{2-} . Le départ d'oxygène du réseau, sous forme d'une molécule de dioxygène, laisse les deux électrons de l'ion dans le solide.

- processus avec création de sites, donc dépendant de la structure :



donc $[V_o^\times]$ augmente si la pression d'oxygène diminue ou si la pression de vapeur du zinc augmente. Ce dernier processus est très rarement possible et peu pris en considération ; attachons-nous donc au premier processus.

La formation d'une lacune d'oxygène neutre correspond à une charge effective nulle, c'est-à-dire à deux électrons piégés sur ce site. Au point de vue physico-chimique, cela est difficilement concevable à haute température et, en réalité, ces électrons sont des électrons susceptibles de se déplacer dans la bande de conduction. Nous parlerons donc d'ionisation des lacunes ; les réactions correspondantes sont :

Ionisation des lacunes	Formation directe lors du départ de O_2
$V_o^\times \Leftrightarrow V_o^\bullet + e' \quad K_a$	$O_o^\times \Leftrightarrow V_o^\bullet + e' + 1/2 O_2 \quad K_{II}$
$V_o^\bullet \Leftrightarrow V_o^{\bullet\bullet} + e' \quad K_b$	$O_o^\times \Leftrightarrow V_o^{\bullet\bullet} + 2e' + 1/2 O_2 \quad K_I$

L'activité des atomes d'oxygène est prise égale à l'unité car leur concentration est peu modifiée par la formation des lacunes (faibles écarts à la stœchiométrie). Les K sont les différentes constantes liées aux équilibres considérés.

Nous avons alors, en posant $[e'] = n$:

$$K_{II} = K_{V_o} K_a = [V_o^\bullet] n P_{O_2}^{1/2} \quad \text{et} \quad K_I = K_{V_o} K_a K_b = [V_o^{\bullet\bullet}] n^2 P_{O_2}^{1/2},$$

d'où l'expression de chacune des concentrations de lacunes :

$$[V_o^\bullet] = \frac{K_{V_o} K_a}{n P_{O_2}^{1/2}} = \frac{K_{II}}{n P_{O_2}^{1/2}} \quad \text{et} \quad [V_o^{\bullet\bullet}] = \frac{K_{V_o} K_a K_b}{n^2 P_{O_2}^{1/2}} = \frac{K_I}{n^2 P_{O_2}^{1/2}}.$$

La condition d'électroneutralité s'écrit :

$$n = [V_o^\bullet] + 2[V_o^{\bullet\bullet}] = \frac{K_{V_o} K_a}{n P_{O_2}^{1/2}} \left(1 + \frac{2K_b}{n} \right) \quad \text{où} \quad n^3 = \frac{K_{V_o} K_a}{P_{O_2}^{1/2}} (n + 2K_b).$$

D'autre part, l'écart à la stœchiométrie est : $x = [V_o^\times] + [V_o^\bullet] + [V_o^{\bullet\bullet}]$.

Si $n \ll K_b$ et lorsqu'on diminue la pression d'oxygène, le processus de formation des lacunes se produit ; la condition d'électroneutralité se réduit alors à :

$$n^3 = \frac{2K_b K_{V_o} K_a}{P_{O_2}^{1/2}} = 2K_I P_{O_2}^{-1/2}.$$

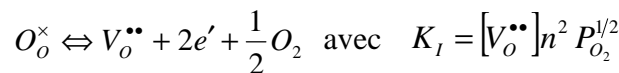
La concentration en électrons est :

$$n = (2K_I)^{1/3} P_{O_2}^{-1/6} \text{ d'où } n \propto P_{O_2}^{-1/6}.$$

Cette concentration, petite devant K_b , l'est aussi devant K_a , si bien que, dans l'expression de chacune des constantes K_a et K_b , les rapports $V_o^{\bullet\bullet}/V_o^\bullet$ et V_o^\bullet/V_o^\times peuvent être considérés comme grands. Dans ce domaine de pression d'oxygène, on a donc : $V_o^{\bullet\bullet} \gg V_o^\bullet \gg V_o^\times$.

Au voisinage de la stœchiométrie, les lacunes d'oxygène doublement ionisées sont les défauts prépondérants.

On peut aussi écrire directement la réaction de formation de ces lacunes :



L'écart à la stœchiométrie est alors : $x = [V_o^{\bullet\bullet}]$. La condition d'électroneutralité se réduit à $[V_o^{\bullet\bullet}] = \frac{n}{2}$ et l'on a, à la fois, l'écart à la stœchiométrie x et la concentration en électrons $n \propto P_{O_2}^{-1/6}$. Puis, lorsque la pression d'oxygène devient suffisamment basse, la quantité d'électrons produits est telle que leur concentration devient tout d'abord égale à K_b , puis beaucoup plus grande. Dans ce cas, la relation d'électroneutralité peut s'écrire :

$$n^2 = K_{V_o} K_a P_{O_2}^{-1/2} = K_{II} P_{O_2}^{-1/2}.$$

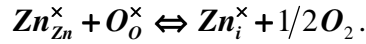
Il y a maintenant suffisamment d'électrons pour que le rapport $V_o^{\bullet\bullet}/V_o^\bullet$ soit petit, mais pas assez pour que le rapport V_o^\bullet/V_o^\times le soit aussi. Dans ce domaine de pression d'oxygène, les lacunes, une fois ionisées, sont les défauts prépondérants. La concentration électronique est:

$$n = K_{II}^{1/2} P_{O_2}^{-1/4} \text{ d'où } n \propto P_{O_2}^{-1/4}.$$

La condition d'électroneutralité $n = [V_o^\bullet]$ permet d'écrire : $x = [V_o^\bullet] \propto P_{O_2}^{-1/4}$.

b) interstitiels cationiques prépondérants

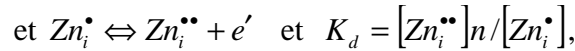
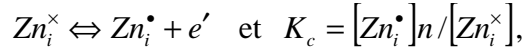
La réaction de formation d'un tel défaut s'écrit:



Il y a disparition simultanée des sites Zn et O pour respecter la règle de conservation des sites ; la constante d'équilibre est :

$$K_{Zn_i} = [Zn_i^{\times}] P_{O_2}^{1/2}.$$

Un interstitiel neutre correspond à une entité sans charge réelle. Il ne faut donc considérer que des interstitiels chargés. Dans ce cas, la charge effective est égale à la charge réelle et, comme pour les lacunes, il faut examiner les ionisations successives de ces interstitiels neutres :



$$\text{avec} \quad n = [Zn_i^{\bullet}] + 2[Zn_i^{\bullet\bullet}] \quad \text{et} \quad x = [Zn_i^{\times}] + [Zn_i^{\bullet}] + [Zn_i^{\bullet\bullet}].$$

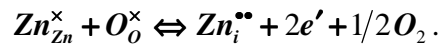
Comme dans le cas des lacunes, on exprime la concentration de chacun des défauts en fonction de n , des constantes d'équilibre et de la pression d'oxygène :

$$n = [Zn_i^{\bullet}] + 2[Zn_i^{\bullet\bullet}] = \frac{K_{Zn_i} K_c}{n P_{O_2}^{1/2}} \left(1 + \frac{2K_d}{n} \right) \quad \text{où} \quad n^3 = K_{Zn_i} K_c (n + 2K_d) P_{O_2}^{-1/2}.$$

Au voisinage de la stœchiométrie, $n \ll K_d$, donc :

$$n^3 = [2K_{Zn_i} K_c K_d]^{1/3} P_{O_2}^{-1/6} \quad \text{d'où} \quad n \propto P_{O_2}^{-1/6}.$$

Ceci correspond à la formation des défauts ionisés au maximum :



La condition d'électroneutralité s'écrit :

$$n = 2[Zn_i^{\bullet\bullet}] \quad \text{d'où} \quad x = [Zn_i^{\bullet\bullet}] \propto P_{O_2}^{-1/6}.$$

Puis, lorsque la pression d'oxygène diminue, l'écart à la stœchiométrie augmente et le degré d'ionisation de l'interstitiel doit diminuer. La sous-stœchiométrie anionique se traduit, au voisinage de la stœchiométrie, par l'apparition de lacunes anioniques ou de cations interstitiels. Ces deux types de défauts apparaissent dans leur état d'ionisation maximum. Cela correspond au fait que les deux électrons de l'ion oxygène parti dans l'atmosphère sous forme de dioxygène gazeux sont restés dans le solide, mais délocalisés dans la bande de conduction, qui est la bande t_{2g} des cations de transition.

I.5.2.2 Expression des concentrations

Nous nous limiterons au cas des oxydes déficitaires en oxygène.

a) Cas des lacunes d'oxygène

Il faut trouver la relation entre la formule chimique du composé et la concentration des défauts utilisée en substitution des activités. Cette concentration peut être exprimée en fraction de sites ou en fraction molaire.

- Fraction de sites

C'est le rapport du nombre de défauts n_i sur le nombre de sites disponibles N_i .

$[V_O] = \frac{n_{V_O}}{N_O}$ où n_{V_O} est le nombre de lacunes et N_O le nombre total de sites (occupés ou vacants).

Pour ZnO_{1-x}

$$1 - x = \frac{\text{nombre d'atomes O}}{\text{nombre d'atomes Zn}} = \frac{n_O}{n_{Zn}},$$

n_O est le nombre d'atomes d'oxygène et n_{Zn} le nombre d'atomes de Zn :

$$1 - x = \frac{N_O - n_{V_O}}{n_{Zn}}$$

or N_O est égal au nombre total de sites O diminué du nombre de lacunes ; d'ou, en divisant par $N_O = n_{Zn}$

$$1 - x = \frac{\frac{N_O}{n_{Zn}} - \frac{n_{V_O}}{n_{Zn}}}{\frac{N_O}{n_{Zn}}} = \frac{1 - [V_O]}{\frac{n_{Zn}}{N_{Zn}}} = 1 - [V_O] \text{ car } \frac{n_{Zn}}{N_{Zn}} = 1,$$

puisque tous les sites Zn (N_{Zn}) sont occupés d'ou : $x = [V_O]$.

I.5.3 Energies de formation des défauts

Les défauts dans les solides sont d'autant plus nombreux que leur énergie de formation est faible. La concentration des défauts est reliée à leur énergie de formation ΔH_d , et à la température, par la relation de Boltzmann :

$$[\text{défauts}] = \exp(-\Delta H_d / k_B T)$$

Suivant la nature de ces défauts (intrinsèques, de non-stœchiométrie ou extrinsèques) il est possible de calculer cette énergie de formation à partir de modèles ou de grandeurs expérimentales.

En règle générale, l'énergie nécessaire pour créer un défaut dépend de la différence de charge entre le défaut et le site dans la maille occupé par le défaut, par exemple, dans ZnO une lacune ou un interstitiel peut porter une charge de ± 2 tandis qu'un antisite peut avoir une charge de ± 4 . Cela rend donc les lacunes et les interstitiels plus probables dans les composés binaires, les antisites quant à eux deviennent moins importants [28-30].

La formation d'une mole d'un défaut nécessite une énergie ΔH_d . La répartition des défauts créés sur les N sites disponibles augmente l'entropie S du système. La variation d'énergie libre d'un cristal par la formation de défauts $\Delta G_d = \Delta H_d - T\Delta S_d$ a une concentration minimale à défaut, $N_d = N \exp(-\Delta H_d / k_B T)$, qui définit le nombre de défauts à l'équilibre thermodynamique.

Les constantes d'équilibre pour la première et la deuxième ionisation des donneurs sont :

$$K_{d1} = \frac{1}{\beta_d} N_c \exp\left(-\frac{\epsilon_{d1}}{kT}\right) \quad \text{et} \quad K_{d2} = \beta_d N_c \exp\left(-\frac{\epsilon_{d2}}{kT}\right)$$

où β_d est le facteur (spin) de dégénérescence du donneur, la densité des états de la bande de conduction est $N_c = 4.83 \times 10^{15} \left((m_e^* / m_0) T \right)^{3/2}$, m_e^* la masse effective (densité d'état) de l'électron; m_0 la masse de l'électron libre; et ϵ_d est le niveau donneur.

L'expression similaire peut être écrite pour l'accepteur

$$K_{a1} = \frac{1}{\beta_a} N_v \exp\left(-\frac{\epsilon_{a1}}{kT}\right) \quad \text{et} \quad K_{a2} = \beta_a N_v \exp\left(-\frac{\epsilon_{a2}}{kT}\right),$$

où les symboles ont le même sens à l'exception qu'elles sont appliquées aux trous ionisés dans la bande de valence.

Pour un donneur (accepteur) avec deux électrons (trous) : $\beta_d = \beta_a = 0.5$, les valeurs de Kröger $\epsilon_{a1} = 0.8 eV$, $\epsilon_{a2} = 2.8 eV$, $\epsilon_{d1} = 0.05 eV$ [31], $\epsilon_{d1} = 0.15 eV$ [32], $m_e^* = 0.3 m_0$ et $m_h^* = 1.8 m_0$ [33] sont utilisées dans le calcul.

La constante d'équilibre K_i est liée à l'excitation de l'électron de la bande de valence vers la bande de conduction

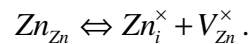
$$K_i = N_c N_v \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right)$$

où la bande interdite de ZnO [34] $E_g = 3.343 - 8 \times 10^{-4} T$. Les valeurs de $a = N_c N_v$ et $b = E_g$ sont donnés dans Tab. 2.

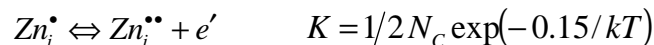
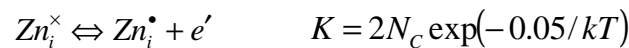
Dans tout le calcul l'expression $T^3 = 5 \times 10^{10} \exp\left(-\frac{0.34}{kT}\right)$ suggérer par Kröger [31]

est utilisée.

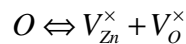
Les interstitiels de zinc viennent de la réaction de Frenkel:



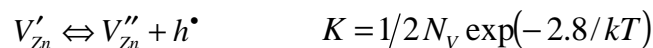
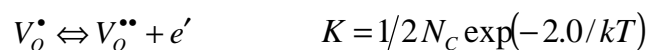
Autres réactions d'ionisation et constantes d'équilibre:



Les lacunes d'oxygène résultent de la réaction de Schottky:



Autres réactions d'ionisation et constantes d'équilibre:



Les tableaux 1, 2 et 3 résument les équilibres chimiques, les relations d'action de masse et les constantes d'équilibres correspondantes d'après les modèles de Kröger et Hagemark [35, 36].

Tab. 1. Equilibre chimique et relations d'action de masse correspondantes.

	Equilibre	Relation d'action de masse
I.1	$Zn_{Zn} + O_o \Leftrightarrow Zn_{(g)} + 1/2O_{2(g)}$	$p_{Zn}p_{O_2}^{1/2} = K_{ZnO}$
I.2	$Zn_{Zn} \Leftrightarrow Zn_{(g)} + V_{Zn}^\times$	$p_{Zn}[V_{Zn}^\times] = K_{Zn}$
I.3	$Zn_{(g)} \Leftrightarrow Zn_i$	$[V_i]/p_{Zn} = K_{Zn_i}$
I.4	$O \Leftrightarrow e' + h^\bullet$	$[e][h] = K_i$
I.5	$V_{Zn}^\times \Leftrightarrow V'_{Zn} + h^\bullet$	$[V'_{Zn}][h]/[V_{Zn}^\times] = K_{a1}$
I.6	$V'_{Zn} \Leftrightarrow V''_{Zn} + h^\bullet$	$[V''_{Zn}][h]/[V'_{Zn}] = K_{a2}$
I.7	$Zn_i^\times \Leftrightarrow Zn_i^\bullet + e'$	$[Zn_i^\bullet][e]/[Zn_i^\times] = K_{Zn_i1}$
I.8	$Zn_i^\bullet \Leftrightarrow Zn_i^{\bullet\bullet} + e'$	$[Zn_i^{\bullet\bullet}][e]/[Zn_i^\bullet] = K_{Zn_i2}$
I.9	$V_o^\times \Leftrightarrow V_o^\bullet + e'$	$[V_o^\bullet][e]/[V_o^\times] = K_{Vo1}$
I.10	$V_o^\bullet \Leftrightarrow V_o^{\bullet\bullet} + e'$	$[V_o^{\bullet\bullet}][e]/[V_o^\bullet] = K_{Vo2}$

Tab. 2. La constante d'équilibre $K = a \exp(-b/kT)$

	a	$b(eV)$	
I.1	K_{ZnO}	$1.5 \times 10^{10} \text{ (atm)}^{3/2}$	4.89
I.2	K_{Zn}	$1.33 \times 10^{30} \text{ (cm}^{-3}, \text{ atm)}$	6.75
I.3	K_{Zni}	$1.04 \times 10^{19} \text{ (cm}^{-3}, \text{ atm}^{-1})$	0.68
I.4	K_i	$9.26 \times 10^{30} T^3 \text{ (cm}^{-6})$	$3.343-8 \times 10^{-4} T$
I.5	K_{a1}	$2.33 \times 10^{16} T^{3/2} \text{ (cm}^{-3})$	0.8
I.6	K_{a2}	$5.83 \times 10^{15} T^{3/2} \text{ (cm}^{-3})$	2.8
I.7	K_{Zni1}	$1.59 \times 10^{15} T^{3/2} \text{ (cm}^{-3})$	0.05
I.8	K_{Zni2}	$3.97 \times 10^{14} T^{3/2} \text{ (cm}^{-3})$	0.15
I.9	K_{Vo1}	$1.59 \times 10^{15} T^{3/2} \text{ (cm}^{-3})$	0.05
I.10	K_{Vo2}	$3.97 \times 10^{14} T^{3/2} \text{ (cm}^{-3})$	2.0

Tab. 3: Equilibre chimique, constante d'équilibre et relations d'action de masse correspondantes [36, 37].

Réaction	constante	Model de Sukker et Tuller ⁱ	Jiaping Han et al. [36]
$ZnO \Leftrightarrow Zn_{(g)} + 1/2O_2(g)$	$K_{ZnO} = p_{Zn} p_{O_2}^{1/2b}$	$1.50 \times 10^{10} \exp(-4.89/kT)$	$1.50 \times 10^{10} \exp(-4.89/kT)$
$1/2O_2 \Leftrightarrow O_O + V_{Zn}^{\times}$	$K_O = [V_{Zn}^{\times}] p_{O_2}^{-1/2}$	$1.2 \times 10^{17} \exp(-1.9/kT)$	$1.15 \times 10^{16} \exp(-1.86/kT)$
$ZnO \Leftrightarrow Zn_i^{\times} + 1/2O_2(g)$	$K_R = [Zn_i^{\times}] p_{O_2}^{1/2}$	$1.6 \times 10^{28} \exp(-5.57/kT)$	$1.56 \times 10^{29} \exp(-5.57/kT)$
$Zn_{Zn} \Leftrightarrow Zn_i^{\times} + V_{Zn}^{\times}$	$K_F = K_O K_R$	$1.8 \times 10^{45} \exp(-7.47/kT)$	$1.8 \times 10^{45} \exp(-7.43/kT)$
$O_O^{\times} \Leftrightarrow V_O^{\times} + 1/2O_2(g)$	$K_{O_2} = [V_O^{\times}] p_{O_2}^{1/2}$	-	-
$0 \Leftrightarrow V_{Zn}^{\times} + V_O^{\times}$	$K_S = K_O K_{O_2}$	-	-
$Zn_i^{\times} \Leftrightarrow Zn_i^{\bullet} + e'$	$K_1 = [Zn_i^{\bullet}]_n [Zn_i^{\times}]$	$2N_C \exp(-0.05/kT)$	$2N_C \exp(-(0.05 - 5.5 \times 10^{-6}T)/kT)$
$Zn_i^{\bullet} \Leftrightarrow Zn_i^{\bullet\bullet} + e'$	$K_2 = [Zn_i^{\bullet\bullet}]_n [Zn_i^{\bullet}]^C$	$1/2 N_C \exp(-0.20/kT)$	$1/2 N_C \exp(-(0.207 - 2.2 \times 10^{-5}T)/kT)$
$V_O^{\times} \Leftrightarrow V_O^{\bullet} + e'$	$K_3 = [V_O^{\bullet}]_n [V_O^{\times}]$	$2N_C \exp(-0.50/kT)^f$	$2N_C \exp(-(0.331 - 3.5 \times 10^{-5}T)/kT)$
$V_O^{\bullet} \Leftrightarrow V_O^{\bullet\bullet} + e'$	$K_4 = [V_O^{\bullet\bullet}]_n [V_O^{\bullet}]$	$1/2 N_C \exp(-2.0/kT)$	$1/2 N_C \exp(-(2.066 - 2.2 \times 10^{-4}T)/kT)$
$V_{Zn}^{\times} \Leftrightarrow V'_{Zn} + h^{\bullet}$	$K_5 = [V'_{Zn}]_p [V_{Zn}^{\times}]$	$2N_V \exp(- (0.9 \approx 1.0)/kT)^f$	$2N_V \exp(-(1.033 - 1.1 \times 10^{-4}T)/kT)$
$V'_{Zn} \Leftrightarrow V''_{Zn} + h^{\bullet}$	$K_6 = [V''_{Zn}]_p [V_{Zn}^{\times}]$	$1/2 N_V \exp(- (> 2.0)/kT)$	$1/2 N_V \exp(-(2.892 - 3.1 \times 10^{-4}T)/kT)$
$0 \Leftrightarrow e' + h^{\bullet}$	$K_i = n p$	$N_V N_C \exp(-E_g/kT)^g$	$N_V N_C \exp(-E_g/kT)$
	m_e^{*d}	$0.28 m_0^e$	$0.28 m_0$
	m_h^{*d}	$0.60 m_0$	$0.60 m_0$
	$N_c = 2(2\pi m_e^* k/h^2)^{3/2}$	$7.15 \times 10^{14} T^{3/2}$	$7.15 \times 10^{14} T^{3/2}$
	$N_v = 2(2\pi m_h^* k/h^2)^{3/2}$	$2.24 \times 10^{15} T^{3/2}$	$2.24 \times 10^{15} T^{3/2}$
	$E_g = E_g(0) - \beta_g T$	$3.45 - 3.7 \times 10^{-4} T$	$3.45 - 3.7 \times 10^{-4} T$

^a Pour les défauts, la notation de Kröger-Vink est utilisée;

^b P_{O_2} et P_{Zn} sont les pressions partielles de l'oxygène et du zinc;

^c n et p sont les concentrations des électrons et des trous;

^d m_e^* et m_h^* sont les masses effectives des électrons et des trous;

^e m_0 est la masse de l'électron libre;

^f N_C et N_V sont les densités d'états des bandes de conduction et de valence;

^g E_g la bande d'énergie interdite;

^h k et h sont les constantes de Boltzman et Planck;

ⁱ les unités sont les même que dans le tab. 2.

Un aspect important des défauts intrinsèques, est la dépendance de leur énergie de formation du potentiel chimique et de la position du niveau de Fermi dans la bande interdite [38].

Ces dernières années, il y a eu des efforts considérables pour obtenir les enthalpies de formation des défauts intrinsèques de ZnO [28 -30, 39,40].

La variation de l'enthalpie de formation avec le potentiel chimique et le niveau de Fermi a été calculée en utilisant le formalisme thermodynamique créé en Réf [38]. L'enthalpie de formation d'un défaut de charge d'état q est calculée selon la relation:

$$H_D^f = E_D - 1/2(n_{Zn} + n_O)\mu_{ZnO}^{vol} - 1/2(n_{Zn} - n_O)(\mu_{Zn}^{vol} - \mu_O^{vol}) - q(E_{BVM} + \mu_e) - 1/2(n_{Zn} - n_O)\Delta\mu$$

où E_D est l'énergie totale du système en présence du défaut, n_i le nombre d'atomes de l'atome de type i , et μ_i^{vol} est le potentiel chimique du constituant pur i à l'état de référence. Le maximum de la bande de valence (MBV) et le potentiel chimique des électrons (énergie de Fermi) sont désignés par E_{VBM} et μ_e , respectivement. Le dernier terme décrit l'intervalle dans lequel le potentiel chimique peut varier. La quantité $\Delta\mu$ est limitée par l'enthalpie de formation ΔH_f de l'oxyde de zinc wurtzite par $|\Delta\mu| \leq |\Delta H_f|$; conditions riche en zinc et en oxygène correspond à $\Delta\mu = -\Delta H_f$ et $\Delta\mu = \Delta H_f$, respectivement. Dans la limite de température zéro, le potentiel chimique d'oxygène gazeux, de zinc solide, et l'oxyde de zinc sont donnés par les énergies de cohésion.

La connaissance des enthalpies de formation des défauts totalement relaxés nous permet de tirer le niveau de transition thermique (équilibre) entre états de charge q_1 et q_2 selon la relation

$$\varepsilon = -\frac{H_D^f(q_1) - H_D^f(q_2)}{q_1 - q_2}$$

où $H_D^f(q_1)$ et $H_D^f(q_2)$ désignent les enthalpies de formation au maximum de la bande de valence pour les états de charge q_1 et q_2 .

Un exemple est montré en figure I.7 [34]. Les courbes horizontales appartiennent à des défauts neutres, celles avec des pentes positives ou négatives aux donneurs ou accepteurs chargés, respectivement.

Le donneur ayant la plus faible enthalpie de formation est la lacune d'oxygène V_O , l'accepteur avec la plus faible enthalpie de formation est la lacune du zinc V_{Zn} .

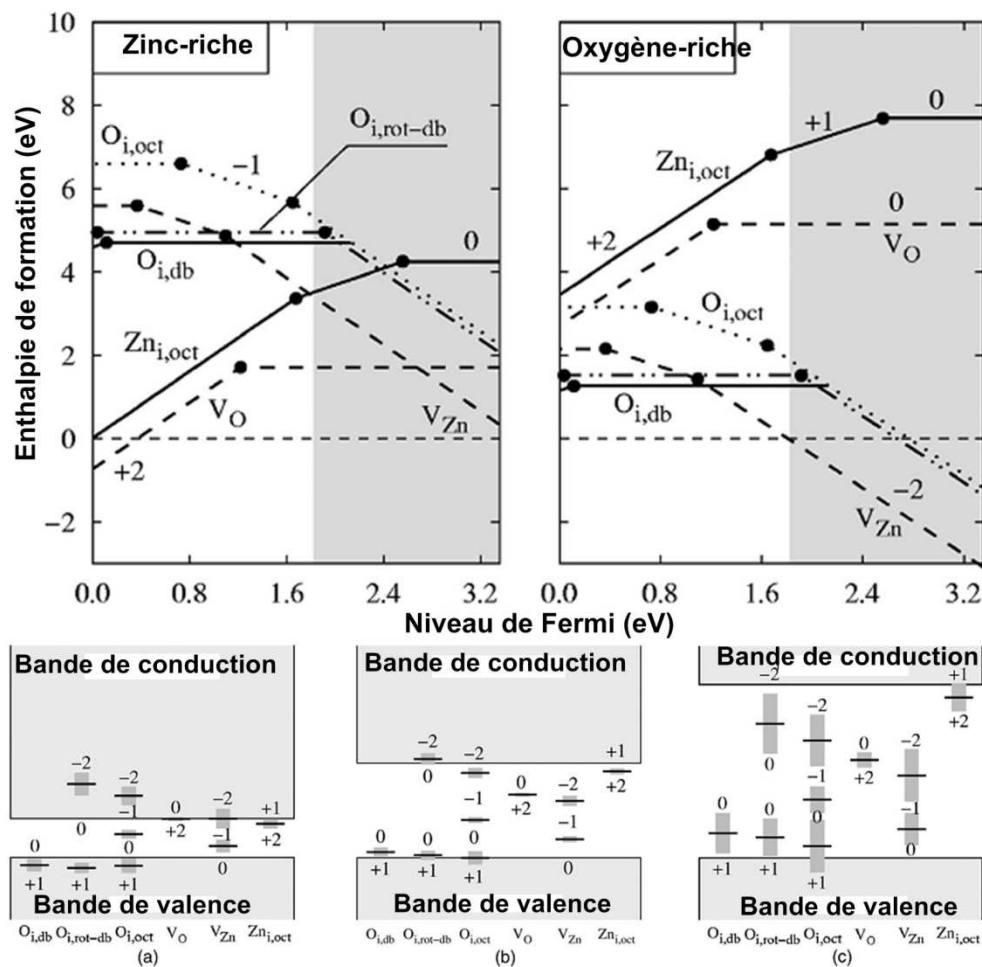


Figure I. 7: Variation des enthalpies de formation des défauts avec le niveau de Fermi dans les conditions riches en zinc (à gauche) et riches en oxygène (à droite) obtenues à partir des calculs GGA + U (Approximation du Gradient Généralisé (GGA) avec des corrections d'auto-interaction empiriques (U)). Les zones en gris indiquent la différence entre le gap calculé et la bande interdite expérimentale. Les chiffres dans la parcelle indiquent l'état de charge du défaut; les lignes parallèles impliquent des états de charges égales. Bas : les niveaux de transition dans la bande interdite calculé selon GGA (a), GGA + U (b) [34] et la formule d'extrapolation (c) appliquée par Janotti et Van de Walle [41]. Le gris foncé des zones ombragées indique les barres d'erreur.

En accord avec les calculs [27], trois défauts se sont avérés être les plus abondants:

- Dans des conditions riches en zinc, la lacune d'oxygène est le défaut le plus probable pour tous les niveaux de Fermi.
- Dans des conditions riches en oxygène, la lacune de zinc et l'interstitiel d'oxygène sont les types de défauts dominants (figure I. 8).

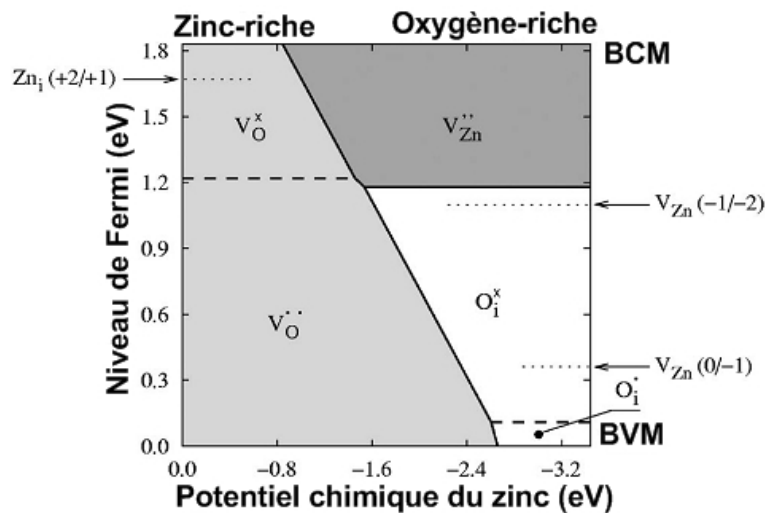


Figure I. 8 Variation des défauts dominants en fonction du potentiel chimique et du niveau de Fermi obtenus à partir des calculs GGA + U. Dans les régions où le défaut le plus stable est neutre, les transitions pour les défauts de charge les plus stables sont indiquées par des flèches et des lignes pointillées.

La vacance d'oxygène montre une transition +2 / 0 à 0.61 eV en dessous de la bande de conduction minimum (BCM) calculée. Ceci est en accord qualitatif avec Zhang et al. [29] et Oba et al. [30], mais contredit le résultat de Kohan et al. qui avait prédit la transition +2 / 0 de la vacance d'oxygène dans les environs de la bande de valence maximum (BVM) [28]. Le caractère du niveau profond (localisation forte des électrons des défauts) est corrélé avec la charge importante dépendant des changements structurels.

Pour le zinc interstitiel les calculs situent le niveau de transition +2 / +1 à 0.15 eV en dessous de la BCM. Dans ce cas, les données de Kohan et al. montrent la même charge de transition, tandis que Zhang et al. et Oba et al. [29,30] ne prédisent pas de transition de l'état de charge +2 sur la largeur de la bande entière. La structure de

l'interstitiel de zinc est similaire dans tous les états de charge, ce qui indique un niveau de défauts peu profonds en accord avec les observations expérimentales [42].

I.6 Applications de ZnO

L'étude et la croissance de l'oxyde de zinc reconnaît un engouement très important depuis une dizaine d'années en raison de ses propriétés fondamentales attractives et des progrès techniques réalisés en matière de synthèse des couches minces. Les applications de l'oxyde de zinc sont multiples. Pendant de nombreuses années elles se sont situées dans l'industrie chimique et pharmaceutique. Actuellement de nouvelles voies de recherches en optoélectroniques et en électronique de spin suscitent un très vif intérêt pour ce matériau.

Son utilisation s'est en revanche accrue dans certains domaines d'applications tels les transducteurs piézo-électriques, les guides d'onde optiques, les media acousto-optiques, les senseurs de gaz conducteurs, les varistances.

Les couches de ZnO sont aussi utilisées en tant qu'électrodes transparentes dans les cellules solaires en couches minces de silicium amorphe et/ou microcristallin.

Les couches minces de ZnO ont montré de très bonnes propriétés piézo-électriques qui leur permettent d'être utilisées dans les dispositifs SAW [43- 45], des capteurs et micro capteurs à couplage thermomécaniques.

Récemment, des transistors à base d'oxyde de zinc ont été signalés, en ouvrant la possibilité de concevoir des dispositifs microélectroniques qui sont transparents et travaillant à des températures élevées.

Les propriétés physiques de ZnO (large bande interdite et grande énergie de liaison (60 meV) en font aussi un candidat idéal pour la réalisation de diodes électroluminescentes émettant jusque dans l'UV à température ambiante.

Une autre application prometteuse de l'oxyde de zinc est l'alliage avec des atomes magnétiques comme le manganèse, le cobalt, ou le nickel pour préparer des semiconducteurs magnétiques dilués. Ces derniers associent les propriétés des semiconducteurs avec le spin de l'électron pour de nouvelles fonctionnalités [46].

Il a été montré récemment que les nanostructures à base de ZnO, sont des émetteurs de lumière très intéressants dans l'ultra-violet, car ils peuvent conserver des propriétés quantiques jusqu'à température ambiante.

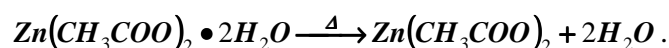
I.7 Etude thermochimique du processus de pyrolyse du précurseur

I.7.1 introduction

L'acétate de zinc $[Zn(CH_3COO)_2]$ a été proposé comme source potentiel unique, par Tammenmaa et al. [47], pour la croissance des couches minces de ZnO par la technique d'épitaxie par couche atomique (ALE).

Les couches minces de ZnO nettement orientées ont été obtenues en utilisant l'acétate de zinc et de l'eau par la méthode MOCVD (à basse pression) sur substrat de verre [48]. Seul l'eau a entièrement oxydé l'acétate de zinc aux températures de substrat inférieures à 500°C et a donné naissance à des couches minces de ZnO orientées préférentiellement selon l'axe c .

N. Koga *et al.* [49] ont étudié la cinétique globale de la déshydratation thermique de l'acétate de zinc dihydraté par des mesures de changement de masses complétées par observations microscopiques de la géométrie de la réaction et le changement morphologique pendant la réaction dans les conditions isothermes. La conclusion des auteurs [49] est que l'acétate de zinc dihydraté perd son eau de cristallisation en une seule étape:



L'acétate de zinc anhydre apparaît aux environs de 130°C [50].

I.7.2 Décomposition thermique de d'acétate de zinc dihydraté

T. Arii et al. [51] ont étudié avec succès la décomposition thermique de l'acétate de zinc dihydraté $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ dans des atmosphères humides contrôlées par des analyses thermiques, qui sont la thermogravimétrie d'échantillon-programmée (SCTG), la thermogravimétrie combinée avec l'analyse des gaz en utilisant la spectrométrie de masse (TG-MS), mesure simultanée de calorimétrie à balayage différentiel et diffractométrie rayon X (XRD-DSC).

Les processus thermiques de l'acétate de zinc anhydre en atmosphère de gaz sec par l'expérience linéaire conventionnelle de chauffage commencent avec la sublimation autour de 180°C , suivi de la fusion et de la décomposition au delà de 250°C . Les SCTG étaient utiles pour interpréter clairement la successivité de la réaction parce que les décompositions parallèles à hautes températures ont été efficacement empêchées. Le comportement thermique a nettement changé en présence de la vapeur

d'eau dans l'atmosphère et le processus thermique était tout à fait différent de celui en atmosphère de gaz sec. L'oxyde de zinc (ZnO) a été formé seulement dans une atmosphère humide contrôlée, et pourrait être facilement synthétisé aux températures en dessous de 300°C. XRD-DSC équipée d'un générateur d'humidité a directement indiqué le changement cristallin du $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ en ZnO.

I.7.2.1 TGA (Analyse Thermogravimétrique)

La thermogravimétrie est une technique mesurant la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée. Cette variation peut être une perte de masse (émission de vapeur) ou un gain de masse (fixation de gaz, oxydation...).

1. L'échantillon est pesé et la ligne de base est établie
2. L'échantillon est soumis à la montée en température
3. A différentes températures, des réactions chimiques peuvent libérer des espèces gazeuses ou former des oxydes entraînant une variation de masse de l'échantillon
4. Ce changement de masse est enregistré en fonction de la température.

I.7.2.2 ATD et DSC (analyse thermique différentielle)

Un grand nombre de transitions (fusion, cristallisation, transition vitreuse...) ne s'accompagnent pas d'une variation de masse. Ces transitions qui ne sont pas détectées par l'analyse thermogravimétrique le sont par les analyses thermiques et enthalpiques différentielles.

L'analyse thermique différentielle est une technique mesurant la différence de température entre un échantillon et une référence (matériau inerte thermiquement) en fonction du temps ou de la température, lorsqu'ils sont soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée. Avec la méthode ATD, toute transformation est détectable pour toutes les catégories de matériaux.

1. L'échantillon et la référence sont soumis à la montée en température.
2. Quand l'échantillon subit un changement de phase, sa réponse en température va varier par rapport à la référence.
3. Le thermocouple va mesurer cette variation. Celle-ci va être enregistrée $\Delta T = f(T)$.
4. Le type de réaction (exo ou endothermique) va produire un pic.

I.7.2.3 Appareillage

La poudre d'acétate de zinc dihydraté $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ de pureté 99.9% utilisée est le réactif disponible dans le commerce sans toute autre purification.

L'analyse thermique de thermogravimétrie différentielle, TG-ATD, a été réalisée en utilisant le système Rigaku thermo plus 8120D équipé du mode de SCTG [52, 53]. L'enchaînement des expériences a été effectué avec un système de SCTG entièrement automatisé, et le taux de perte de masse a été maintenu à une valeur constante arbitraire. Les spécimens (approximativement 5 mg) ont été chauffés jusqu'à 500 °C en hélium sec de grande pureté (99.99%) et en atmosphère contrôlée de gaz humide, avec un débit de 200 ml/min. Les spectres des produits gazeux émanant du spécimen dans TG-ATD sont simultanément enregistrés par un spectromètre de masse quadripolaire (Q-MS; Model Thermo Mass, Rigaku).

Ce type d'appareillage modifié de TG-DTA a été couplé à un générateur d'humidité (Model HUM-1, Rigaku Co., Tokyo, Japan) qui peut fournir des gaz humides dans l'intervalle de 25 °C-5%RH à 60 °C-90%RH. Le calibrage de la température de TG-ATD et de DSC a été effectué en utilisant les métaux purs de In, Sn et Pb.

1.7.3 Processus thermique dans une atmosphère contrôlée de gaz sec

Les courbes typiques de TG-ATD de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à une vitesse de chauffage de 5 °C/min dans l'écoulement d'hélium sec sont montrées sur la figure I. 9. [51]. Le processus thermique a montré plusieurs étapes ; on n'a observé aucun résidu dans le creuset après l'analyse thermique. La première perte de masse est de 16.2% jusqu'à 150°C. Elle a été accompagnée d'une crête endothermique d'ATD à 76°C. Sa perte de masse était conforme approximativement à la valeur théorique correspondant à la déshydratation thermique de deux molécules d'eau (16.41%). Après déshydratation, la perte de masse a été divisée en 18.8 et 65.0% par un point d'inflexion (240°C) produit par le minimum entre deux crêtes de DTG. La perte totale de masse est plus de 99.9% à son point final (310°C) et donc aucune formation d'oxyde de zinc n'a été trouvée comme résidu. D'autre part, la courbe d'ATD a indiqué trois crêtes endothermiques respectivement de 223°C, 253°C et 292°C. La première et la troisième crête d'ATD ont montré ce qui semble être une perte de masse dans chaque étape, tandis que, la deuxième ATD a la crête très pointue et est apparu pendant la troisième large crête de l'ATD. La forme de la deuxième crête de

l'ATD semble être typique de la fusion du spécimen, mais le début de température extrapolée (251.2°C) était plus haut que celle du point de fusion rapporté (242°C) [54] de l'acétate de zinc anhydre.

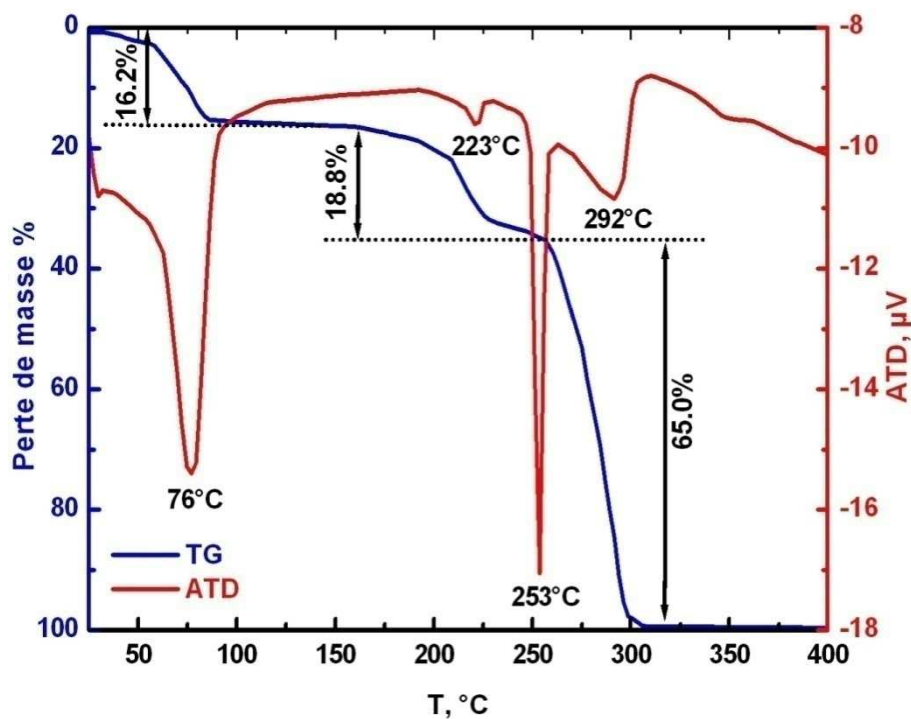


Figure I.9 : Courbes typiques de TG–ATD de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à une vitesse de chauffage de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ dans un écoulement d'hélium sec.

I.7.4 Processus thermique dans une atmosphère humide contrôlée

La figure I. 10 [51] illustre la comparaison de courbes TG–ATD de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ à $10^\circ\text{C}/\text{min}$ sous pression partielle de la vapeur d'eau ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 6, 12 \text{ et } 18 \text{ kPa}$) dans une atmosphère contrôlée d'azote humide, où les échantillons utilisés ont été préparés par extinction immédiate de TG–ATD à 150°C . Le processus thermique était tout à fait différent de celui en atmosphère de gaz sec. La perte de masse était une étape simple accompagnée d'une courbe endothermique de l'ATD. La crête pointue endothermique, montrant la fusion du spécimen, a été observée uniquement dans l'atmosphère humide en utilisant la plus basse pression partielle de la vapeur d'eau (6 kPa). Il était remarquable que les processus thermiques dans l'atmosphère humide contrôlée aient été presque terminés avant le processus de fonte de l'acétate de zinc anhydre. La perte de masse bien définie 55.3% était conforme d'une manière

satisfaisante à la perte de masse théorique pour former l'oxyde de zinc (55.63%). Ces résultats suggèrent que l'humidité en atmosphère contrôlée est capable d'empêcher efficacement la sublimation de l'acétate de zinc anhydre. La similitude des courbes apparentes de TG est évidente, excepté les températures de réaction ; les courbes de TG ont décalé aux côtés des basses températures avec l'augmentation de la pression partielle de la vapeur. Le processus thermique a été remarquablement influencé par la présence de la vapeur d'eau et la formation de ZnO a été efficacement favorisée par l'augmentation de la pression partielle de la vapeur. Vraisemblablement, la formation de ZnO a été spéculée en permettant à l'acétate de zinc anhydre de réagir avec de la vapeur d'eau selon la réaction :



où CH_3COOH représente les produits gazeux non identifiés.

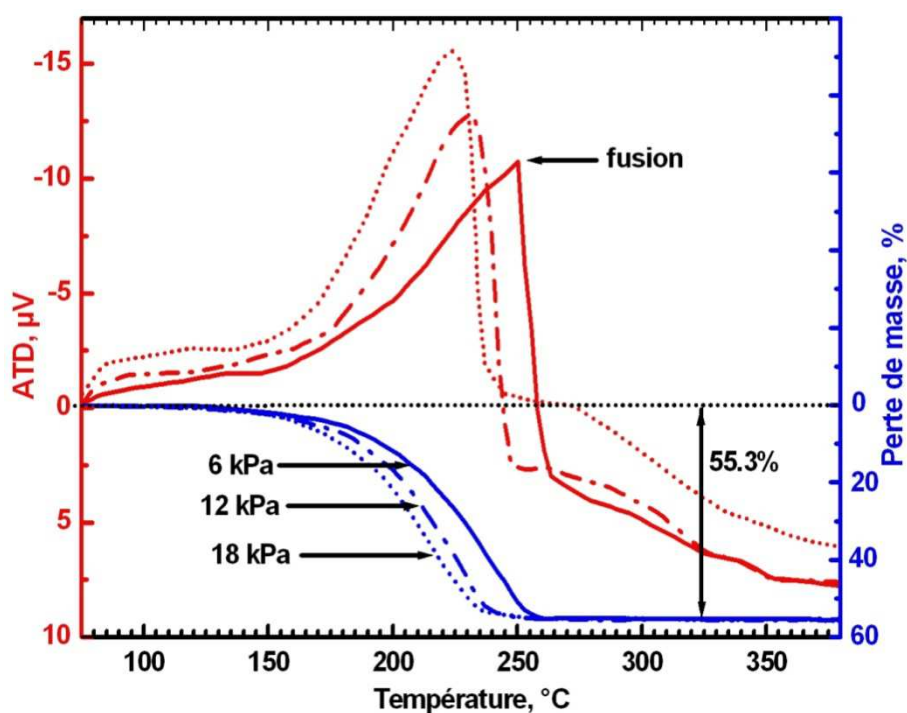


Figure I. 10 : Comparaison de courbes TG–ATD de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ à 10 °C/min sous pression partielle de vapeur ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 6, 12$ et 18 kPa) dans l’atmosphère contrôlée d’azote humide.

Chapitre II

Techniques expérimentales

II.1 Introduction

Ce chapitre est consacré aux techniques expérimentales utilisées pour la réalisation de ce travail. Nous détaillons dans une première étape le dispositif de dépôt des couches minces monté au laboratoire de structures, propriétés et interaction Inter atomiques (LASPI²A) Université Abbès Laghrour Khenchela .Nous évoquerons ensuite les dispositifs de caractérisation des couches minces .

II.2 Méthode d'élaboration

Grace à ses propriétés semi-conductrices, piézoélectriques, optiques et catalytiques l'oxyde de Zinc en couches minces a de multiples applications dans le domaine acousto-électrique, acousto-optique et électro-optique. Des couches minces de ZnO peuvent également servir de capteurs chimiques très sensibles dans les détecteurs de gaz. ZnO et ses composés sont devenus récemment très intéressants pour la luminescence verte.

Les couches minces d'oxyde de zinc sont réalisées en utilisant une grande variété de techniques dues à la diversité des applications de ce matériau. Elles peuvent être obtenues en opérant en phase liquide ou en phase vapeur, et par des procédés physiques ou chimiques. Diverses techniques ont été employées pour leur élaboration en couches minces parmi lesquelles : la pulvérisation cathodique, le dépôt chimique en phase vapeur, la pulvérisation pneumatique, l'évaporation sous vide et l'évaporation réactive activée etc.

II.2.1 Elaboration des échantillons :

Les couches minces de ZnO utilisées pour la réalisation de ce travail ont été déposées sur substrat de verre par procédé pyrosol technique basée sur la pulvérisation d'un aérosol contenant un précurseur organométallique. Ce procédé permet d'obtenir des dépôts bien adhérents, transparents et de bonne qualité cristalline.

Les propriétés des films dépendent beaucoup de l'état de la structure du substrat et de la préparation de sa surface .En effet le processus de dépôt est directement influencé

par la rugosité, les propriétés chimiques et l'énergie de surface. Le nettoyage du substrat s'avère donc une étape très importante. La surface doit être soigneusement nettoyée afin d'éliminer toutes traces de graisses et d'impureté ou autres agents formant une couche intermédiaire de faible cohésion. Elle ne doit comporter ni rayures ni défauts de planéité.

Les différentes étapes du nettoyage des substrats sont les suivantes :

- un dégraissage dans un bain de trichloréthylène
- rinçage à l'eau distillée
- rinçage à l'acétone pendant 10mn
- rinçage à l'eau distillée
- lavage au méthanol à température ambiante dans un bain à ultrason.
- nettoyage dans un bain d'eau distillée
- Enfin séchage.

Les couches minces ont été déposées sous air et sur substrats de verre sodocalcique (couvre objet pour microscope) de dimension $30 \times 12 \times 1.2 \text{ mm}^3$ dans la gamme de température $100-420^\circ\text{C}$. Le temps de dépôt a été fixé à 30mn. La température du substrat a été contrôlée à l'aide d'un thermocouple et commandé électroniquement.

Afin d'éviter la formation de la poudre de ZnO dans l'atmosphère entre la buse et le substrat, un préchauffage de la solution de départ n'est pas nécessaire.

Le débit de la solution durant le dépôt a été maintenu constant. Seuls les paramètres température du substrat et quantité d'eau dans la solution de départ ont une influence sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques de nos échantillons.

Comme les propriétés de ZnO dépendent beaucoup des méthodes de préparations de l'échantillon, le choix des produits à utiliser est primordial. L'acétate de zinc dihydraté ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) s'est révélé un organométallique préférable pour la croissance des couches minces d'oxyde de Zinc par procédé pyrosol. Plusieurs solvants ont été utilisés : éthanol pur, mélange éthanol-eau et méthanol. Seul l'acétate de Zinc dissous dans du méthanol nous a permis d'obtenir des couches minces de bonne qualité.

La solution utilisée pour le dépôt des couches minces a pour composition : 2.2g de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (pureté 99%), $x \text{ ml H}_2\text{O}$ (désionisée), ($x=10-100\text{ml}$)

40ml CH₃OH (pureté 99.5%) et 60ml C₂H₅OH(pureté 99.5%) .Une petite quantité d'acide acétique a été ajoutée aux solutions aqueuses pour ajuster la valeur du PH aux environs de 4.8 afin d'éviter la formation d'hydroxydes.

II.2.2 Dispositif expérimental

Un bâti d'élaboration de couches minces par procédé pyrosol a été réalisé au laboratoire de structures, propriétés et interaction Inter atomiques (LASPI²A) Université Abbès Laghrour Khenchela. Il a été construit à partir de dispositifs simples auxquels certaines modifications ont été apportées. Un schéma du dispositif expérimental est donné sur la figure II.1

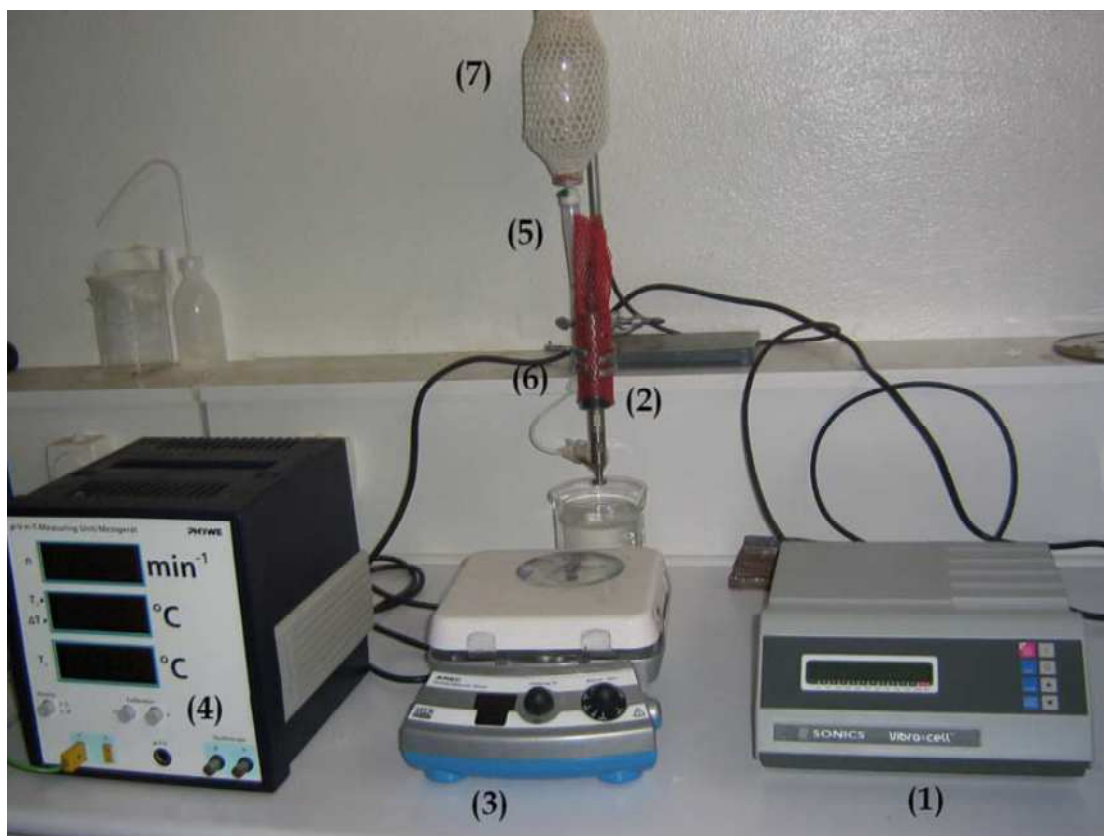


Figure II.1: Dispositif de dépôt de couches minces par procédé pyrosol.

Les principaux éléments du montage sont :

1. Alimentation électrique de l'atomiseur à ultrasons
2. Transducteur piézoélectrique et sonde d'atomisation
3. Un porte substrat + chauffage par effet joule + Régulateur de température
4. Bloc de mesure de la température
5. Chambre à compte-gouttes
6. Rampe à molette qui régule le débit
7. Flacon porte solution

Le système de pulvérisation à ultrasons utilisés dans le présent travail se compose d'un atomiseur à ultrasons commerciales **VCX 134 AT** et un porte substrat, chauffé par effet joule, dont la température peut être réglée à l'aide d'un régulateur de température qui est relié à un thermocouple de type K (chromel - alumel). Cette température peut être réglée de la température ambiante jusqu'à 500 °C. La fréquence de vibration ultrasonique est de 40 kHz et la puissance utilisée est de 130 W. La taille médiane de la goutte à 40 kHz est de 45 microns. La distance entre le bec de pulvérisation et le substrat est égale à 5 cm et pendant le dépôt, la solution est maintenue à un débit constant de 0,1 ml / min.

Nos équipements peuvent être divisés en trois parties reliées entre elles.

- Une bouteille contenant la solution d'acétate de zinc.
- Un système de perfusion (une chambre à compte-gouttes et une rampe à molette qui régule le débit).
- Enfin un atomiseur à ultrasons (alimentation électrique, transducteurs piézo-électrique et sonde d'atomisation (bec), situé à 0.5 mètre sous le niveau de la bouteille.

La chambre compte-gouttes permet d'amorcer la perfusion, de piéger les bulles d'air et filtrer les particules du soluté. Sa transparence offre un contrôle visuel du débit par comptage des gouttes. Le système de réglage du débit, matérialisé par une rampe à molette est situé sur la tubulure, entre la chambre compte-gouttes et la sonde d'atomisation. Le débit de la perfusion est assuré par écrasement progressif voire complet de la lumière de la tubulure.

La solution d'acétate de zinc est dispensée vers la sonde par effet de la gravité. Pour conserver le débit de pulvérisation, la hauteur du liquide a été maintenue constante en ajoutant des quantités de la solution, à tout moment, au cours du dépôt.

La solution de départ traverse la sonde, et s'étale comme une fine couche sur la surface de l'atomiseur. Les oscillations à l'extrémité désintègrent le liquide en microgouttelettes, puis les éjectent pour former un nuage dense de petites gouttelettes de la solution de départ. Comme la vitesse des gouttelettes produites est très faible, la sonde est montée avec la pointe vers le bas en direction du substrat, et les perturbations de l'air réduites au minimum.

La décomposition thermique commence après l'impact des gouttelettes, réparties en une structure en forme de disque, sur la surface du substrat chauffé. La forme et la taille du disque dépendent du volume de la goutte, ainsi que la température du substrat.

II.3 Techniques de caractérisation

II.3.1 Diffraction de rayons x

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique utilisée dans le cas de matière cristallisée. Les échantillons sous forme de dépôt de couches minces sur substrat de verre ont été irradiés par des rayons X dont la source est une anticathode de cuivre ($\lambda_{CuK\alpha_1} = 1.5406 \text{ \AA}$, $\lambda_{CuK\alpha} = 1.5418 \text{ \AA}$). Le dispositif utilisé est un diffractomètre de type **Seifert XRD 3003-TT** utilisant la radiation $Cu K\alpha$.

L'identification des pics de diffraction de nos échantillons a été faite à partir du spectre d'une poudre de ZnO stœchiométrique standard selon les fiches ASTM 36-1451.

II.3.2 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage est basée sur le principe de l'interaction électron-matière capable de produire des images de haute résolution de la surface de l'échantillon. Le principe consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface à analyser qui en réponse réémet certaines particules telles que les électrons secondaires, électrons Auger, photon X et photons lumineux. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image de la surface. La figure II.2 illustre le schéma de principe du MEB.

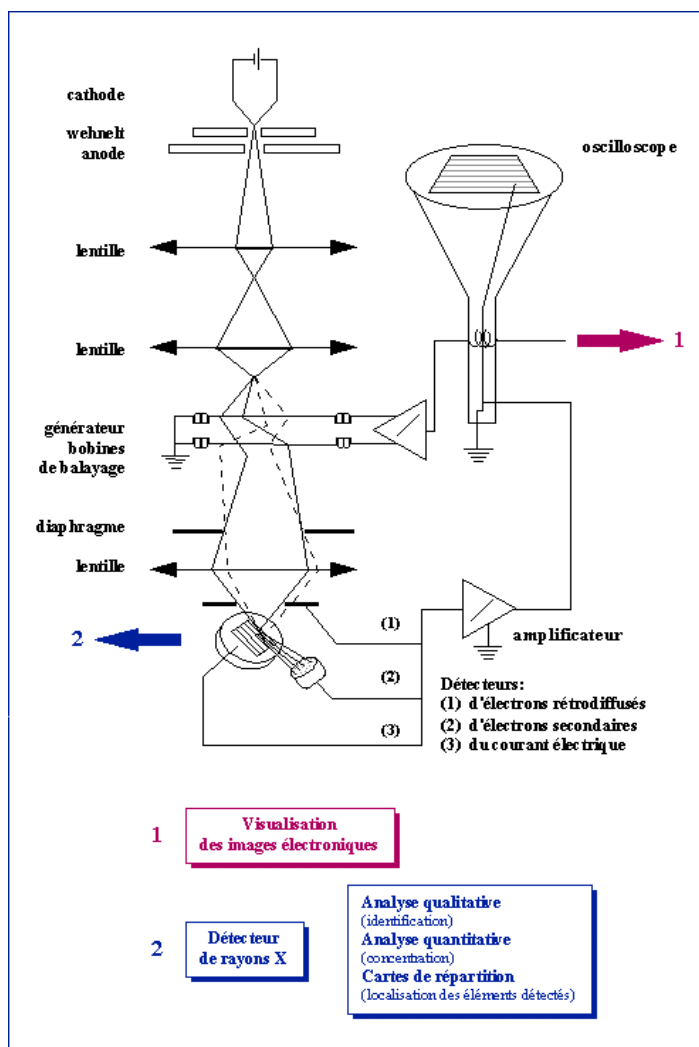


Figure II 2. : Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage équipé d'un microanalyseur de rayons X.

La morphologie des couches minces de ZnO a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB) au laboratoire de microstructures et défauts dans les Matériaux, Université Mentouri Constantine. L'appareil utilisé est de type **VEGA TS 5130 MM** de la compagnie tchèque **TESCAN** couplé à un microanalyseur de rayons X.

Le détecteur **EDX** (Energie Dispersive X-ray) est équipé d'un monocristal en silicium dopé au lithium et polarisé. Il est muni d'une fenêtre ultra fine qui permet de détecter les éléments les plus légers. Le détecteur des photons X est refroidi à l'azote liquide.

II.3.3 Microscopie à Force Atomique : mesure de la rugosité.

La microscopie à force atomique (AFM) concerne tous les types de matériaux, qu'ils soient isolants, conducteurs ou semi-conducteurs. Le principe de l'AFM est de mesurer les différentes forces d'interaction entre une pointe idéalement atomique fixée à l'extrémité d'un micro-levier flexible (cantilever) et les atomes de la surface d'un matériau. Le paramètre clé est de nature mécanique. En effet, les forces d'interaction entre la pointe et l'échantillon modifient la déflexion ou la torsion statique ou oscillante de ce micro-levier flexible. La mesure de la déflexion du « cantilever » s'effectue, le plus souvent, grâce à la déviation d'un faisceau lumineux (diode laser) réfléchi par la face supérieure du cantilever (Cf. figure. II. 3). Le faisceau est réfléchi sur un miroir puis renvoyé sur des photodétecteurs qui enregistrent le signal lumineux. Les déplacements x , y , z se font grâce à une céramique piézo-électrique permettant un balayage en x , y de quelques nanomètres à une centaine de nm et en z d'une fraction de nanomètre à quelques nm. Ainsi deux informations sont obtenues : la mesure directe due au déplacement du piézoélectrique (sur lequel le micro-levier flexible est relié) et le signal d'amplitude déterminé à partir de la déviation du faisceau lumineux. Plusieurs types de forces sont impliquées dans l'interaction pointe-surface, dont la plus connue est la force de van der Waals.

La dépendance de cette force de van der Waals vis-à-vis de la distance permet de distinguer trois modes de travail du microscope à force atomique :

le mode «contact», pour lequel l'interaction Van der Waals est fortement répulsive, le mode «non-contact», où elle est faiblement attractive, et enfin un mode plus complexe de « contact intermittent » ou «Taping», intermédiaire entre les deux précédents.

L'AFM utilisé est le microscope "AFM-Pacific Nanotechnology, Inc.". Les mesures réalisées ont été effectuées en mode «contact».

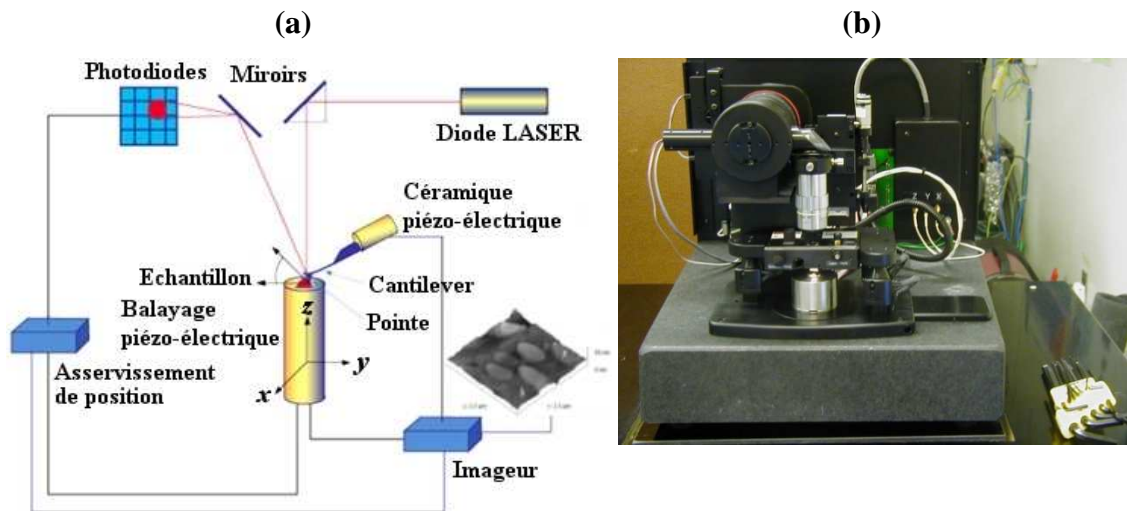


Figure II. 3 : **(a)** Représentation schématique du AFM utilisé pour l'étude de la microstructure et de la rugosité de nos échantillons
(b) AFM-Pacific Nanotechnology, Inc.

II.3.4 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet de détecter des vibrations caractéristiques des liaisons et d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Lorsque la longueur d'onde apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchi ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2.5\text{--}25\mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et on mesure les longueurs d'ondes auxquelles le matériau absorbe ainsi que les intensités de l'absorption.

Les échantillons peuvent être préparés de différentes manières. Ils peuvent être broyés avec un agent liant souvent du nujol dans un mortier avec un pilon. Un film mince de ce broyat est appliqué sur les plaques et mesuré.

Une deuxième méthode consiste à moudre finement une quantité de l'échantillon avec un sel purifié généralement du bromure de potassium afin de supprimer les effets de diffusion des gros cristaux. Ce mélange poudreux est ensuite comprimé dans une presse afin de fournir une pastille translucide au travers de laquelle un faisceau du spectromètre peut passer.

Une autre technique dite de déposition de film est principalement utilisée pour les matériaux polymères. L'échantillon est tout d'abord dissous dans un solvant non hygroscopique et adéquat. Une goutte de cette solution est déposée à la surface d'une cellule de KBr ou de NaCl. La solution est ensuite évaporée jusqu'à séchage complet et le film ainsi formé sur la cellule est analysé directement.

Les transmissions de nos films de ZnO ont été mesurées à l'aide d'un spectromètre **Spectroscan 80D UV-vis** dans la gamme 190—1100. Les modes d'absorption infrarouges de ces films ont été obtenus à partir des mesures de l'absorbance prises à T° ambiante utilisant des échantillons en poudre (40µg) mélangé à 23mg de granulés de 5mm de diamètre de cuBr.

Les mesures FTIR ont été enregistré sur deux spectromètres IR. L'un de type **PERKIN ELMER** à l'école nationale supérieure d'arts et métiers de Paris, l'autre de type **GENESIS II DTGS** moyen infrarouge au laboratoire de microstructures et défauts dans les Matériaux, Université Mentouri Constantine. Les spectres ont été enregistrés en mode absorbance. Les échantillons du précurseur ont été inclus dans des pastilles de KBr. Pour les couches minces nous avons utilisé des dépôts récupérés par grattage inclus dans des pastilles de CsBr et KBr.

II.3.4.1 Elaboration des pastilles

On procède au pesage de 10 à 100 µg à l'aide d'une balance automatique au µg. Les pesées ont été effectuées dans la salle des balances à l'aide d'une microbalance de précision **METTLER** et dans une coupelle en or. Le solide est ensuite soigneusement broyé en présence de bromure de potassium ou de bromure de césium (23 ± 2 mg pour une pastille de 5mm de diamètre) pendant une durée de 10 minutes.

Ce dernier est indispensable pour obtenir des spectres dans l'infrarouge lointain (jusqu'à 200 cm^{-1}). Un pillon en saphir monocristallin est utilisé lors du broyage du mélange. L'opération se fait dans un mini-mortier en alumine monocristalline ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), incolore. Le solide est enfin comprimé sous pression de 0.4 tonnes pour le \varnothing 3mm pendant 4 minutes et de 1.2 tonnes pour le \varnothing 5mm pendant 5 minutes.

II.3.5 Profilométrie

L'épaisseur (d) des couches minces a été mesurée au laboratoire **LPMIA de l'UHP** de Nancy avec un profilomètre **Dektak³ST**. Le principe est basé sur le déplacement d'un palpeur à pointe en diamant dont le rayon de courbure vaut $2.5\ \mu\text{m}$.

II.3.6 Mesures de résistivité par méthode quatre pointes

Les mesures de résistivités par la méthode des quatre pointes ont été effectuées sous pointes grâce à une station de mesure équipée d'un microscope et d'appareils de mesures électriques.

Des contacts métalliques sont déposés sur la surface de la couche mince. Quatre pointes sont ensuite posées sur ces contacts. On applique un courant I entre les deux points les plus éloignés l'un de l'autre et l'on mesure la différence de potentielle ΔV entre les deux autres points.

Le banc de caractérisation sous pointes typique est représenté sur la figure II.4.

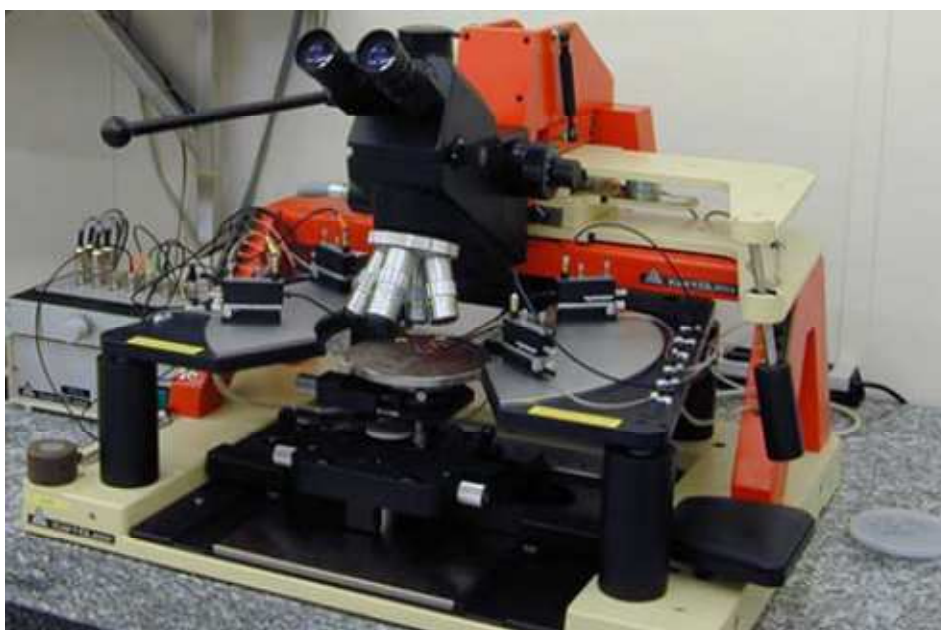


Figure II.4 : Banc de mesure et de caractérisation sous pointes.

Il s'agit de système de connexion sous microscope composé de :

- un système d'aspiration de l'échantillon à tester.
- 4 pointes (DC ou hyperfréquences) munies d'un système de déplacement dans les 3 directions de l'espace (X, Y et Z).
- Source de courant (DC ou hyperfréquences).

Le dispositif utilisé est de marque **Jandel**. Il est constitué d'une source de courant de bonne qualité qui comprend 2 échelles : 10 nA-1mA ($\times 1$) ou 100 nA-10 mA ($\times 10$) par pas de 10 nA et un millivoltmètre (0-2000 mV). Les pointes sont en carbure de tungstène (WC) et espacées de $1 \pm 0,01$ m.

II.3.7 Spectroscopie UV visible

La spectrophotométrie UV/visible repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique et de la matière dans le domaine du proche UV au très proche IR soit entre 190 et 1100nm. Les spectres enregistrés donne la transmittance ou l'absorbance en fonction de la longueur d'onde du rayonnement ou parfois du nombre d'onde .La transmittance notée T est donnée par :

$$T = I/I_0$$

Ou I_0 est l'intensité incidente et I l'intensité transmise. L'absorbance est définie par

$$A = \log I_0/I = -\log_{10}T$$

Les spectres de transmission optiques UV/visible des couches minces et du substrat ont été enregistrés au laboratoire des Structures, Propriétés et Interaction Inter Atomiques Université Abbès Laghrour Khenchela sur un spectrophotomètre UV/ visible de type **SpectroScan 80D** dans la gamme spectrale 190-1100nm. Le tableau 2.1 résume les principales données utilisées en spectroscopie.

	Rayonnement UV-Visible	Infra Rouge proche et moyen - lointain	
Longueur d'onde en nm	10 → 400 – 400 →800	800 → 50000	50000 → 10⁶
Transitions énergétiques	transitions électroniques + vibrationnelles + rotationnelles	transitions vibrationnelles + rotationnelles	transitions rotationnelles
Energie Δ E en eV	quelques eV	≈ 0.1	≈ 0.05

Rayonnement	Longueur d'onde en nm	Sources	Détecteurs (exemples)
UV	10 à 400	lampe à hydrogène lampe à deutérium	cellule photoémissive à Cs₃Sb ou CsI
Visible	400 à 800	lampe à incandescence tungstène ou halogène tungstène (lampe à iode)	photodiode au Si, Ge cellule photoémissive à AgOCs photodiode à InAs

Infra rouge	800 à 10⁶	lampe à incandescence aux oxydes de zirconium et terres rares	thermopile à Bi-Sn/Bi- Sb
--------------------	-----------------------------	--	--------------------------------------

Tab 2.1 – Tableaux récapitulatifs des principales caractéristiques spectroscopiques ainsi que les lampes les plus utilisées dans les différents domaines Infrarouge et UV-Visible.

II.3.8 Photoluminescence

La photoluminescence est une puissante technique optique permettant la caractérisation des défauts ponctuels présents dans ZnO .Dans le processus de photoluminescence des électrons sont excités par radiation incidente plus ou moins monochromatique et d'énergie généralement supérieure à la valeur de la bande interdite du semiconducteur . Les électrons de la bande de valence se retrouvent dans la bande de conduction. Le retour à l'équilibre thermodynamique implique plusieurs mécanismes de recombinaison et l'énergie libérée peut être sous forme de photons .Il s'agit alors de recombinaisons radiatives. Lors de recombinaisons non radiatives, l'énergie est libérée sous forme de phonons. Les défauts et les impuretés chimiques interviennent aussi dans le processus de recombinaisons en tant que pièges ou de centres de recombinaisons.

On distingue généralement :

--Les recombinaisons radiatives intrinsèques correspondant à des transitions d'électrons de la bande de conduction dans la bande de valence.

--Les recombinaisons radiatives extrinsèques d'énergie inférieure au gap sont dues à la présence de défauts et d'impuretés.

La figure II.5 illustre les principales transitions radiatives possibles.

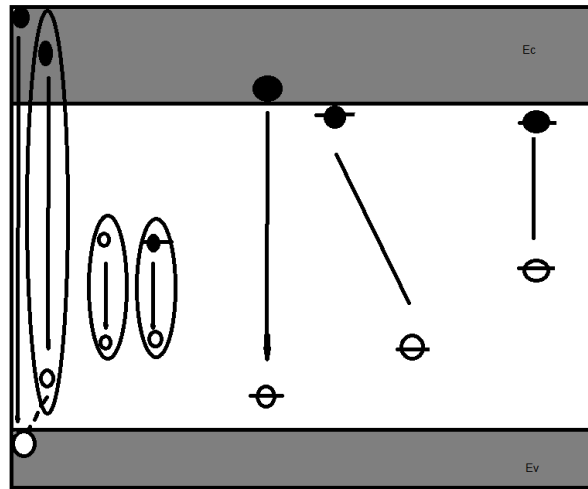


Figure II.5 : Principaux mécanismes de recombinaisons observés en Photoluminescence.

--Si l'énergie du photon incident est nettement supérieure à la valeur du gap, les électrons sont ainsi excités dans les niveaux élevés de la bande de conduction et les trous sont éjectés profondément dans la bande de valence. Les paires électron-trou relaxent vers les minima de bandes en émettant des phonons. On assiste alors à une recombinaison inter bandes.

-- A la suite de la radiation photonique des paires électron-trou sont créés .Il se forme alors un exciton dans lequel l'électron et le trou restent liés à la manière d'un atome d'hydrogène. Cette particule caractérisé par une grande mobilité et une faible énergie de liaison se déplace librement dans le cristal jusqu'à ce qu'elle se recombine par processus radiatif ou non radiatif, ou bien jusqu'à ce qu'elle rencontre un défaut. La présence d'excitons libres dans un cristal est un excellent critère de grande qualité et de grande pureté du matériau.

-- L'énergie de liaison d'un exciton peut être augmentée par la présence d'un défaut tel qu'une impureté neutre ou ionisée. L'exciton reste au voisinage de l'impureté et devient lié à celle-ci. Il est alors appelé exciton lié .Il peut renseigner sur la nature de l'impureté.

--La recombinaison radiative de l'électron ou du trou peut se faire de manière directe depuis son extremum de bande sur un défaut en émettant un photon.

--La recombinaison d'un électron piégé sur un atome donneur avec un trou piégé sur un atome accepteur est dite recombinaison donneur – accepteur.

--La transition peut se faire depuis l'état excité d'un défaut vers un état de moindre énergie.

Les spectres de photoluminescence de nos films minces ont été effectués sur un Spectrophotomètre à luminescence (**Perkin-ElmerLS-55B, Perkin-Elmer instrument, USA**) utilisant une lampe à mercure comme source d'excitation à température ambiante. La longueur d'onde d'excitation utilisée a été de 313nm.

II.4 Conclusion du chapitre II

Nous avons présenté le dispositif de dépôt en détaillant les conditions opératoires adoptées pour pouvoir élaborer des films minces d'oxyde de Zinc de bonne qualité. L'installation du laboratoire de structure, propriétés et interaction Inter atomiques (LASPI²A) de l'Université Abbès Laghrour Khenchela a été soigneusement décrite puisque l'atomiseur constituera l'outil principal pour l'accomplissement de ce travail de thèse.

D'autres techniques complémentaires dont nous avons brièvement exposé les principes théoriques puis détaillé les dispositifs expérimentaux nous permettrons de déterminer les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques de nos couches.

La microscopie électronique à balayage tout d'abord permet d'identifier la structure cristalline. La microscopie à force atomique devrait nous permettre de caractériser convenablement la morphologie de nos couches minces.

La diffraction de rayons x, quant à elle, elle autorise, effectivement, l'accès à l'orientation de la structure cristalline du fait de son aptitude à investiguer le matériau dans son volume tout entier. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier devrait nous permettre d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le

matériau et de mettre en évidence la présence de contraintes au sein du réseau cristallin.

La photoluminescence, est un outil simple d'emploi, non destructif et ne nécessitant aucune préparation préalable de l'échantillon à mesurer. Elle est très sensible à la présence d'impuretés ou de défauts structuraux et permet de mettre en évidence les principaux chemins de recombinaisons radiatives.

Chapitre III

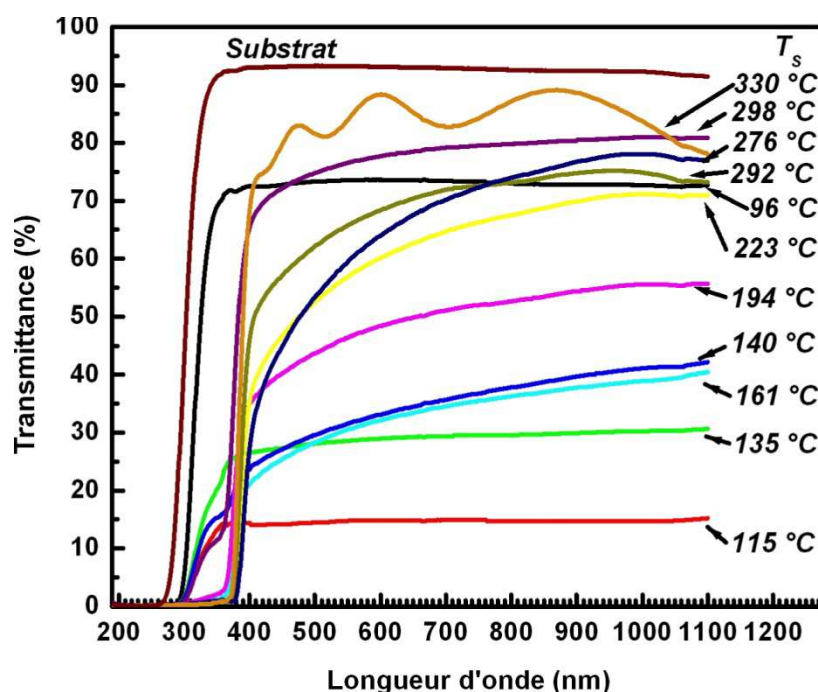
Etude Thermochimique

III.1 Introduction

Après avoir discuté des principales propriétés de l'oxyde de zinc puis décrit les techniques expérimentales employées pour l'accomplissement de ce travail de thèse, une étude thermochimique traitant les processus de la décomposition thermique de l'acétate de zinc dihydraté est entreprise. Elle permet de présenter quelques schémas réactionnels du mécanisme de croissance de l'oxyde de Zinc (ZnO).

III.2 Etude thermochimique du processus de la décomposition thermique de l'acétate de zinc

Les spectres de transmission optique des films minces de ZnO déposés sur des substrats de verre ont été enregistrés en fonction de la longueur d'onde dans la gamme 190-1100 nm (soit en énergie : 6.525-1.127 eV) et sont présentés sur la figure III. 1.



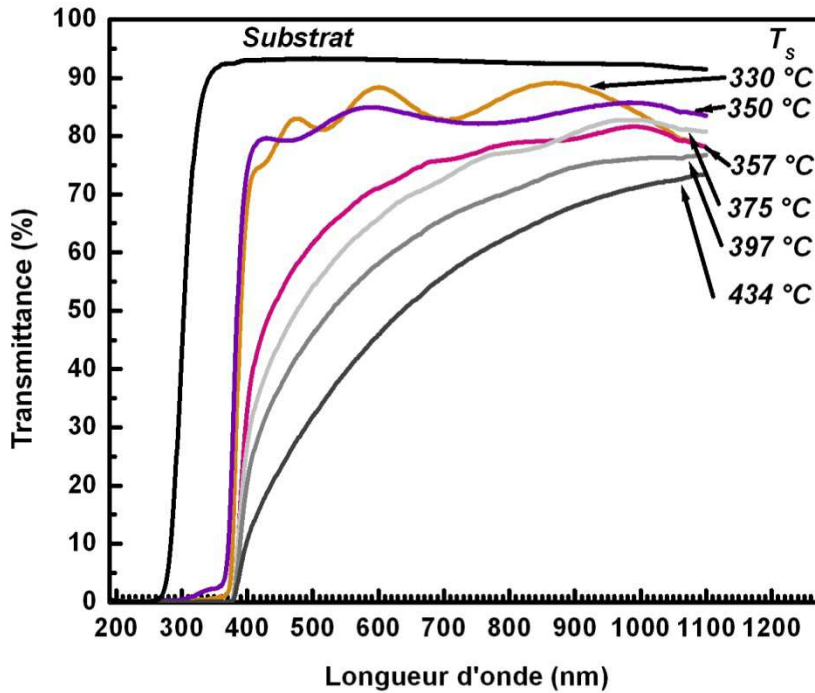


Figure III. 1: Spectres de transmission des couches minces ZnO déposées par la technique USP sur des substrats de verre à différentes températures.

On a remarqué que, à 600 nm, la valeur de la transmission augmente de 33 % à 90 % avec l'augmentation de la température de dépôt de 140 à 330 °C. Au-dessus de 330°C, la valeur de la transmission diminue progressivement avec une augmentation de la température du substrat. La transmission du film déposé à 350 °C et 434 °C est de respectivement 85% et 46%. Selon les spectres de transmission, ZnO commence à apparaître à la température du substrat de 140 °C, ce qui est en bon accord avec les résultats obtenus par les mesures de Arii et al [52].

La réaction de l'acétate de zinc avec la vapeur d'eau peut être représentée par l'équation suivante:



La réaction se produit à pression (P_t) et température (T_s) constantes. Dans une technique USP, où seul le substrat est chauffé, la vapeur d'eau est produite à la surface du substrat. Afin de comprendre les mécanismes de croissance de ZnO, il est essentiel de déterminer la faisabilité de la réaction (1.1) à partir du calcul de

l'équilibre thermodynamique. Toutefois, en raison du manque de données thermodynamiques (entropie de l'acétate de zinc solide), les calculs ne peuvent être obtenus directement par l'utilisation de logiciels commerciaux. Ainsi, il est presque impossible de calculer les changements de l'énergie libre de Gibbs pour cette réaction sans les données thermodynamiques ci-dessus, qui sont les critères les plus importants pour évaluer la possibilité que la réaction se déroule. Pour résoudre ce problème, l'intégrale de l'équation de Van't Hoff sera utilisée et par le biais des résultats des spectres de transmission des films minces ZnO, déposés par la technique USP sur des substrats de verre à des températures différentes, la constante d'intégration sera calculée.

L'équation de Van't Hoff qui relie la constante d'équilibre à la chaleur de la réaction

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (1)$$

où R est la constante des gaz, T la température absolue et ΔH est la variation d'enthalpie de la réaction. Il est question d'expérience où l'enthalpie ne varie pas de façon appréciable avec la pression des substances concernées, et ainsi ΔH° est remplacée par ΔH sans préciser les conditions [55]. Pour les calculs exacts la correction doit être faite pour la variation possible de la chaleur de la réaction avec la température. La première étape est l'évaluation de $\Delta_r H$ de la réaction (1. 1). Les données thermochimiques pour presque toutes les espèces réactives qui nous intéressent sont trouvées dans la littérature [56-59] et sont résumées dans le tableau III.1.

<i>Produits</i>	<i>Cristal</i>			<i>Gaz</i>		
	$\Delta_f H^\circ$	S°	C_p	$\Delta_f H^\circ$	S°	C_p
	kJ/mol	J/mol.K	J/mol.K	kJ/mol	J/mol.K	J/mol.K
<i>ZnO</i>	-350.5	43.7	40.3			
<i>Zn(C₂H₃O₂)₂</i>	-1079.9		153.6			
<i>H₂O</i>				-241.8	188.8	33.6
<i>CH₃COOH</i>				-432.2	283.5	63.4
	$C_{p(cr)}, J/mol.K$			$C_{p(g)}, J/mol.K$		
<i>ZnO</i>	$49.06 + 5.11 \times 10^{-3}T - 9.13 \times 10^{-5}T^2$					
<i>Zn(C₂H₃O₂)₂</i>	$34.4 + 0.4T$					
<i>H₂O</i>				$30.36 + 12.04 \times 10^{-3}T + 4.11 \times 10^{-5}T^2 - 1429.9T^{-1}$		
<i>CH₃COOH</i>				$224.90 - 8.77 \times 10^{-3}T + 127.88 \times 10^{-5}T^2 - 89561.53T^{-1}$		

Tableau III. 1: Propriétés thermodynamiques des produits prenant part dans la réaction (1.1).

L'enthalpie en fonction de la température est calculée à partir de la formule suivante:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_P dT + \sum_i \Delta H_i$$

où ΔC_P est la différence des capacités calorifiques molaires des réactifs compte tenu des coefficients stœchiométriques :

$$\Delta C_P = \sum_i (\Delta C_P)_{prod} - \sum_i (\Delta C_P)_{dép} ; \quad \sum_i \Delta H_i = \Delta H_{fus} - \Delta H_{vap} .$$

Dans le cas de la réaction (1.1), il n'existe pas de transformation de phase, $\sum_i \Delta H_i = 0$. Les valeurs thermodynamiques de l'enthalpie $\Delta_f H_T$ en fonction de la température sont les suivantes:

$$\Delta_f H_T(\text{ZnO}) = -368.42 + 49.06 \times 10^{-3}T + 2.55 \times 10^{-6}T^2 + 913T^{-1}$$

$$\Delta_f H_T(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2) = -1107.90 + 34.40 \times 10^{-3}T + 208.71 \times 10^{-6}T^2$$

$$\Delta_f H_T(\text{CH}_3\text{COOH}) = -416.03 - 69.57 \times 10^{-3}T + 54.43 \times 10^{-6}T^2 - 12.86 \times 10^{-9}T^3$$

$$\Delta_f H_T(\text{H}_2\text{O}) = -238.30 - 12.69 \times 10^{-3}T + 3.18 \times 10^{-6}T^2$$

où $\Delta_f H_T$ sont en kilojoules par mole. La variation de l'enthalpie de la réaction complète (1. 1) en fonction de la température est alors donnée par

$$\Delta_r H_T = [\Delta_f H_T(\text{ZnO}) + 2 \times \Delta_f H_T(\text{CH}_3\text{COOH})] - [\Delta_f H_T(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2) + \Delta_f H_T(\text{H}_2\text{O})]$$

$$\Delta_r H_T = 145.72 - 111.79 \times 10^{-3}T - 100.47 \times 10^{-6}T^2 - 25.72 \times 10^{-9}T^3 + 913T^{-1}$$

Où $\Delta_r H_T$ sont en kilojoules par mole. Substituer $\Delta_r H_T$ dans l'équation (1) nous donne le résultat suivant

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{17527}{T^2} - \frac{13.446}{T} - 120.85 \times 10^{-4} - 309.43 \times 10^{-8}T + \frac{109820}{T^3}, \quad (K^{-1}). \quad (2)$$

Maintenant, nous allons examiner le cas d'une valeur maximale de K_p . Au point maximal, nous avons

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \left(\frac{\Delta H}{RT^2} \right)_{\max} = 0; \quad (\Delta H)_{\max} = 0; \quad T_{\max} = 736 \text{ K}.$$

A la température 736 K, la réaction (1. 1), dans sa forme actuelle, cessera d'exister. Chauffé au-delà de 440 °C, l'acide acétique se décompose en dioxyde de carbone et méthane, ou en eau et cétène.

Selon les spectres de transmission (figure. III.1), ZnO commence à apparaître à la température de 140 °C. Ainsi, à 413 K, le $\ln(K_p) = 0$. L'intégration générale de l'équation de Van't Hoff (2), où la constante d'intégration trouvée est 129.01, donne la constante d'équilibre de la réaction (1. 1) sous la forme suivante

$$\ln K_p = -\frac{17527}{T} - 13.446 \ln T - 120.85 \times 10^{-4}T - 154.72 \times 10^{-8}T^2 - \frac{54910}{T^2} + 129.01.$$

Ainsi, la connaissance de K_p permet la prédiction de la proportion relative des produits et des réactifs dans une réaction. Dans le calcul, les conditions de la réaction sont spécifiées par T_s , la pression partielle de H_2O et de l'acide acétique (Acac) (figure III. 2).

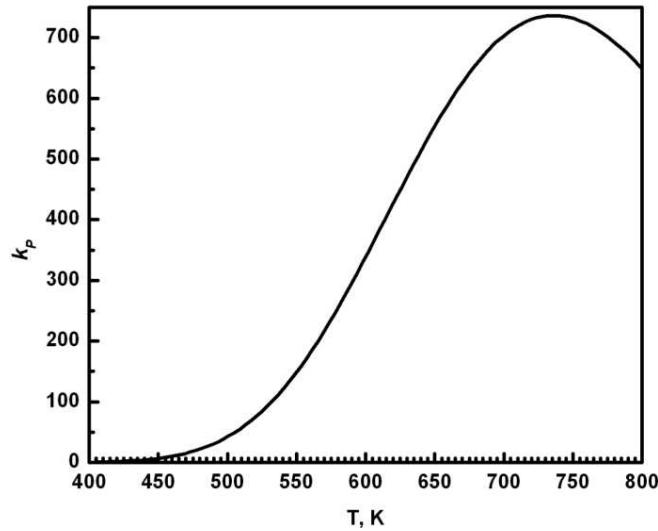


Figure III. 2: Variation de la constante d'équilibre de la réaction (1. 1) en fonction de la température.

Les pressions partielles des espèces gazeuses à l'équilibre peuvent être obtenues par

$$P_{Acac} = \sqrt{K_p P_{H_2O}}, \quad (K_p \text{ a la dimension d'une pression}).$$

Le ratio de la pression partielle d'un composant d'un gaz à la pression totale est:

$$X_i = \frac{P_i}{P_t},$$

Où X_i est la fraction molaire d'un gaz i .

La loi d'action des masses (2^{ème} loi de Guldberg et Waage) stipule qu'à une température donnée, la vitesse d'une réaction est égale à une constante de proportionnalité multipliée par le produit des concentrations des réactifs, dont les coefficients deviennent exposants. Selon la théorie d'équilibre entre phases ; la relation entre les concentrations des constituants de la réaction à l'état d'équilibre chimique, est donnée par la loi d'action des masses [60]:

$$\prod_i P_i^{\nu_i} = A \exp \left[- \frac{\sum_i \nu_i g_i(T)}{RT} \right] \quad (3).$$

En remplaçant les pressions partielles par les concentrations molaires, on aura :

$$\prod_i x_i^{v_i} = AP^{-\sum_i v_i} \exp\left[-\frac{\sum_i v_i g_i(T)}{RT}\right] \quad (4).$$

Le premier terme de l'équation (4) est une fonction de la température et de la pression dans le système, égale à $K(P,T)$.

Si dans des états quelconques, la température et la pression restent inchangées, $K(P,T)$ aura une valeur bien définie c'est pourquoi $K(P,T)$ est appelée la constante d'équilibre :

$$\prod_i x_i^{v_i} = K(P,T) \quad (5).$$

De (4) et de (5) découlent les relations suivantes:

$$\left[\frac{\partial \ln K(P,T)}{\partial P}\right]_T = -\frac{\sum_i v_i}{P} \quad (6).$$

$$\left[\frac{\partial \ln K(P,T)}{\partial T}\right]_P > 0 \quad (7).$$

Pour la réaction (1. 1)

$$\sum_i v_i = 1 \quad ,$$

Ce qui nous amène à écrire les relations (6) et (7) de la façon suivante :

$$\left[\frac{\partial \ln K(P,T)}{\partial P}\right]_T = \frac{-1}{P} \quad (8).$$

$$\left[\frac{\partial \ln K(P,T)}{\partial T}\right]_P > 0 \quad (9).$$

De la relation (8) découle ceci : avec la diminution de la pression dans le système, la constante d'équilibre augmente, c'est-à-dire la réaction (1. 1) se déplace dans le sens de la production de ZnO. Quant à l'inégalité (9), elle indique le prolongement de la décomposition thermique de l'acétate de zinc avec l'augmentation de la température.

Les réactions chimiques sont réversibles. Or, dans l'étude de la décomposition de l'acétate de zinc, on ne s'est intéressé jusqu'à présent qu'à la réaction directe, bien que la réaction inverse puisse également se produire. En effet, au fur et à mesure que la vapeur de l'acide acétique s'accumule, l'oxyde de zinc fraîchement formé et l'acide acétique peuvent réagir pour reformer l'acétate de zinc à des températures inférieures à 140 °C. Pour contourner une telle difficulté, on étudie toujours la vitesse d'une réaction dans des conditions pour lesquelles la contribution de la réaction inverse est

négligeable. Pour la technique USP utilisé, on n'a pas de moyen pratique à empêcher l'accumulation de la vapeur de l'acide acétique. Donc la seule condition dans laquelle la réaction inverse est négligeable est que la température du substrat, en n'aucun moment, ne doit être inférieure à 140 °C.

L'énergie libre de Gibbs est obtenue à partir de la relation connue en thermodynamique sous la forme suivante:

$$RT\ln K(P,T) = -\Delta G$$

La figure III.3 montre l'évolution de l'énergie libre de Gibbs, l'enthalpie et $T\Delta_r S$ de la réaction (1. 1) en fonction de la température.

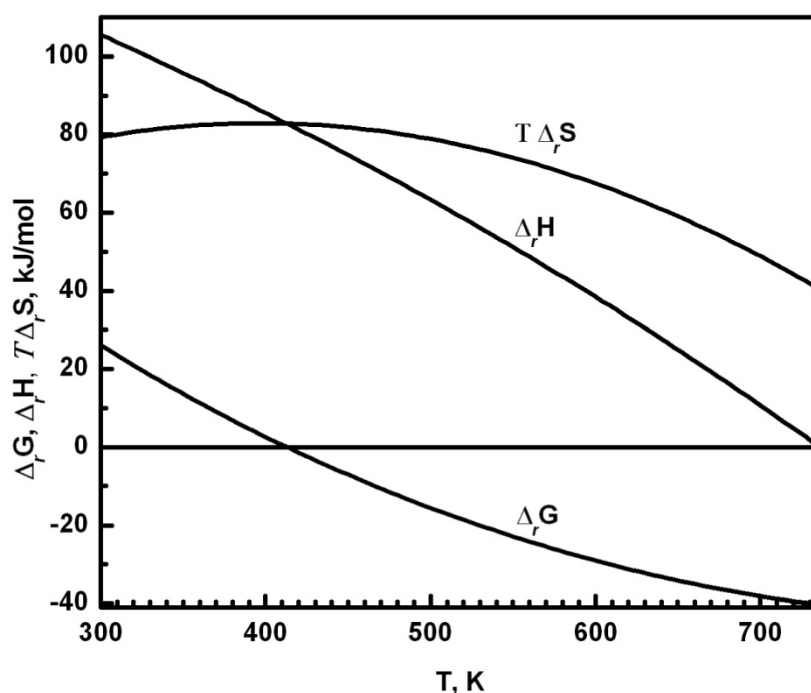


Figure III. 3: Variation de l'énergie libre de Gibbs, enthalpie et $T\Delta_r S$ de la réaction (1. 1) en fonction de la température.

L'énergie libre de Gibbs diminue progressivement avec l'augmentation de la température de la réaction et deviendra zéro à 413 K. Elle deviendra négative au-dessus de 413 K, ce qui suggère que la réaction peut maintenant procéder normalement. La constante d'équilibre de la réaction est de 431.26 à 621 K, ce qui

signifie qu'une partie importante de la conversion réactive sera prévu. Toutefois, l'énergie libre de Gibbs positive donne à penser que la réaction ne peut procéder à $T_S < 413$ K dans le sens direct bien sur. On peut en conclure que la réaction de la croissance de films minces de ZnO à partir de l'acétate de zinc et de la vapeur d'eau est thermodynamiquement possible à une température supérieure à 140 °C.

La figure III. 4 montre les fractions molaires en fonction de la température de la vapeur de l'acide acétique et de la vapeur d'eau.

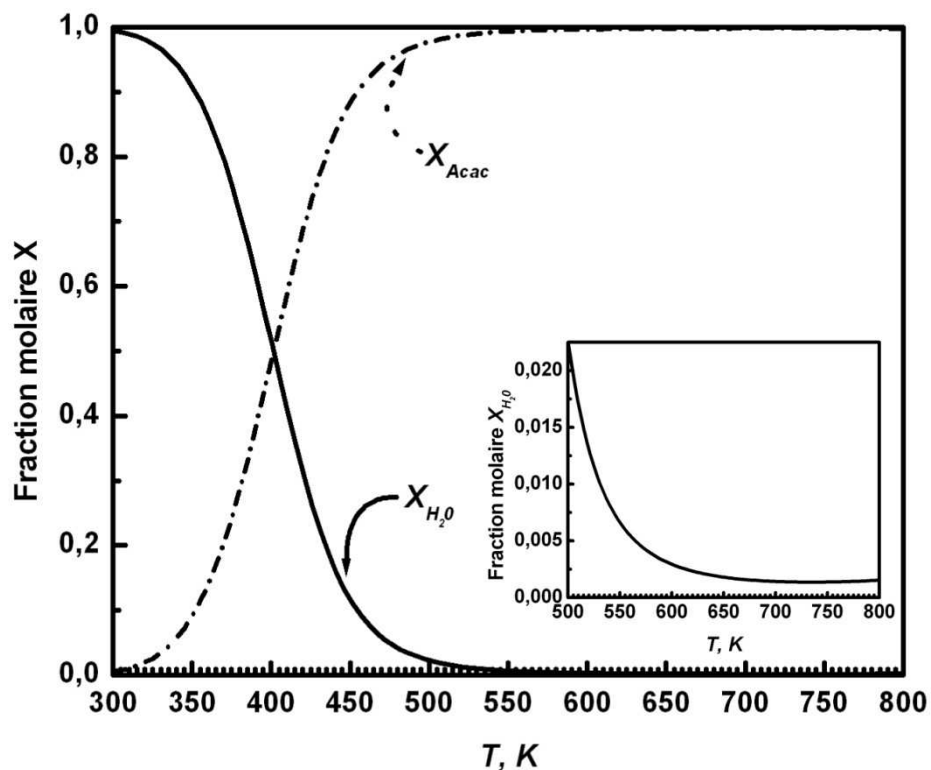


Figure III. 4: Evolutions de la fraction molaire de la vapeur de l'acide acétique et de la vapeur d'eau en fonction de la température.

A pression totale fixe; avec l'augmentation de T_S , X_{Acac} augmente tandis que X_{H_2O} diminue, ce qui reflète le fait que la réaction (1. 1) est endothermique . Lorsque T_S est au-dessus de 350 ° C, le gaz principal est l'acide acétique et sa fraction molaire approche une valeur égale approximativement à 1 (ligne continue). Ces données confirment clairement que la vapeur d'eau est complètement consommée et l'acide

acétique est entièrement entré en phase vapeur à la fin de la réaction au cours du processus de croissance.

III.3 Vitesse de croissance des couches minces ZnO

Le taux de croissance et l'épaisseur des couches minces de ZnO déposée sur substrat de verre à des températures différentes sont résumés dans le tableau III.2. La quantité d'eau dans la solution de départ est de 50 ml et le débit de la solution est 0.1 ml/min.

<i>Température substrat (°C)</i>	<i>Taux de croissance (nm/min)</i>	<i>Epaisseur (nm)</i>
300	5.00	150
330	6.67	200
350	8.34	250
360	9.33	280
397	12.33	370
406	12.67	380
415	13.34	400
430	13.71	410
440	14.16	425
480	14.16	425
500	13.67	410

Tableau III.2: Le taux de croissance et l'épaisseur des couches minces de ZnO déposées sur substrat de verre à différentes températures. La quantité d'eau dans la solution de départ est de 50 ml et le débit de la solution est 0.1 ml/min.

Les épaisseurs des films déposés à 397 ° C et au-dessus sont de l'ordre de ≥ 367 nm, tandis que celles des films élaborés à 350 °C et au-dessous sont de l'ordre de ≤ 250 nm. La figure III.6 montre l'évolution du taux de croissance des couches de ZnO non dopées obtenues par procédé pulvérisation ultrasonique en fonction de l'inverse de la température du substrat dans le domaine 300-500 °C.

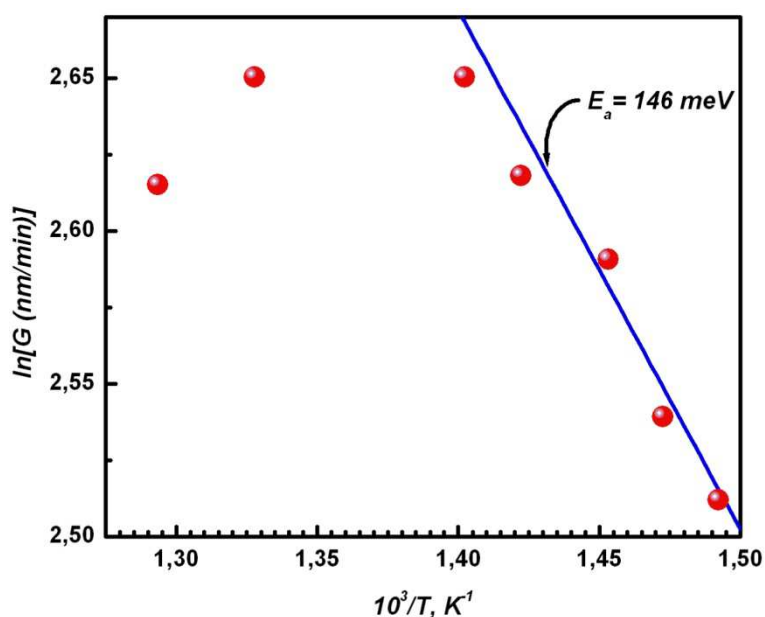


Figure III.6 : Evolution du taux de croissance des couches minces ZnO obtenues par procédé pulvérisation ultrasonique, en fonction de la température de dépôt.

On constate une augmentation du taux de dépôt à mesure que l'épaisseur de la couche augmente. En fait, la cinétique de croissance des films de ZnO élaborés par procédé de pulvérisation ultrasonique diffère de celles rapportées pour des couches élaborées par pulvérisation pneumatique, employant le même composé source et obtenues sur le même type de substrat. Ici, nous devons dire que, contrairement à ce qui est préconisé par d'autres auteurs, c'est-à-dire que le schéma de réaction passe par réaction primaire et réaction secondaire, la décomposition thermique de l'acétate de zinc dihydraté produisant le ZnO, procède suivant une réaction à une seule étape. Les études conduisant à la détermination du schéma ci-dessus montrent que, lorsqu'on chauffe l'acétate de zinc dihydraté dans une atmosphère humide, des quantités

déTECTABLES de ZnO sont présentes à 140 °C. Vers 300 °C le produit est essentiellement de l'oxyde de zinc avec quelques traces d'acétate.

Dans le cas particulier de la pulvérisation ultrasonique, le soluté est dissous dans un solvant. Il est donc probable que, du fait de la dissociation ionique du composé source et la petite taille de la microgouttelette, les températures se trouvent légèrement réduites lors de l'élaboration du ZnO. Diverses publications rendent compte de l'obtention de couches de ZnO par spray à partir de températures aussi basses que 300 °C environ.

La température est le facteur ayant la plus grande influence sur la vitesse des réactions chimiques. Dans notre cas la vitesse de la réaction (dépôt) augmente d'un facteur 3 lorsque la température augmente de 100 degrés. Dans tous les cas, sans exception, on remarque que la vitesse des transformations chimiques augmente lorsque l'on augmente la température.

Cette dépendance semble être spécifique à chaque réaction : elle est tantôt grande, tantôt nettement plus faible. La dépendance de la vitesse de réaction en fonction de la température a fait l'objet d'études expérimentales intensives. Plusieurs équations empiriques ont alors été proposées, mais c'est la loi d'Arrhenius (loi phénoménologique) qui s'est imposée. Cette loi a été vérifiée depuis pour un très grand nombre de réactions. Il faut une certaine quantité d'énergie pour "préparer" les réactifs à réagir. Selon la loi d'Arrhénius, la température intervient dans un facteur exponentiel

$$G = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

dans lequel E_a est appelé énergie d'activation et c'est l'équivalent d'une barrière de potentiel qui s'oppose à l'avancement de la réaction, R la constante des gaz parfaits et T la température. Outre son importance pratique, la Loi d'Arrhenius, une grande importance théorique car elle est compatible avec la théorie des collisions qui permet de jeter un pont entre la représentation microscopique de la réaction chimique et l'observation macroscopique de sa vitesse.

Les mesures effectuées de la vitesse de croissance des couches minces ZnO dans le domaine de température 300-500 °C ont permis d'établir l'expression de la vitesse de dépôt sous la forme :

$$G = 156.19 \times \exp\left(-\frac{14128 \text{ J/mol}}{RT}\right), \text{ nm/min}.$$

Plusieurs régions de températures de croissance sont présentes. Pour de basses températures (au-dessous de 703 K), le taux de croissance des couches augmente de façon exponentielle avec la température du substrat suivant un comportement d'Arrhenius dans lequel le taux de dépôt est contrôlé par un processus actif, tels que l'adsorption, la diffusion de surface, les réactions chimiques et la désorption. Le taux de croissance est donc contrôlé par le transfert de masse et la cinétique de la réaction. L'énergie d'activation pour le dépôt de couches minces ZnO dans cette région (670-703 K) est fixée à 0.146 eV. Dans la zone intermédiaire (703-723 K), le taux de croissance a atteint son maximum et reste constant, ce qui indique que le taux de croissance est limité par la diffusion, ce qui conduit à des surfaces très lisses. A des températures plus élevées (au-dessus de 723 K), la courbe logarithmique montre une pente négative. Le mécanisme de croissance est donc contrôlé par la formation de microcristallites précurseur dans la phase vapeur et les films déposés montrent un aspect rugueux.

Dans la figure III. 5 nous avons reporté les micrographies des surfaces typiques obtenues par microscopie optique et électronique des films déposés sur substrat de verre à différentes températures T_S : (a) 135°C, (b) 194°C, (c) 350°C, (d) 400°C.

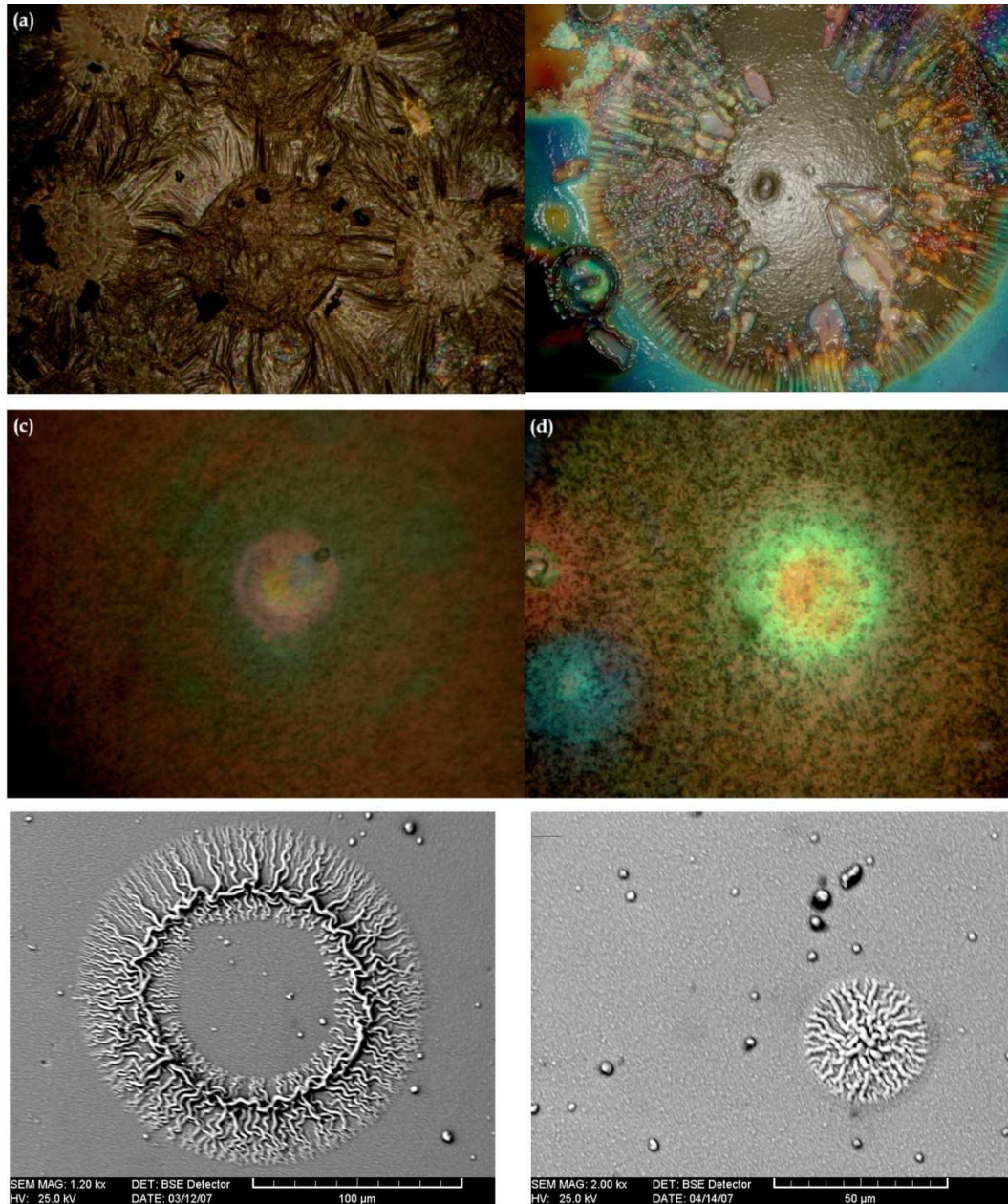


Figure III. 5: Micrographies optiques d'une série représentant la croissance de couches minces à différentes températures; la quantité d'eau dans la solution de départ est de 50 ml : (a) $T_S = 135 \text{ }^\circ\text{C}$ (magnification $\times 100$); (b) $T_S = 194 \text{ }^\circ\text{C}$ (magnification $\times 400$); (c) $T_S = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ (magnification $\times 400$); (d) $T_S = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ (magnification $\times 400$). En bas micrographies électroniques à $T_S = 320 \text{ }^\circ\text{C}$ et $T_S = 400 \text{ }^\circ\text{C}$.

La figure III. 5 (a) montre la formation de la couche d'acétate de zinc amorphe à $T_S = 135\text{ °C}$. La figure III. 5 (b) montre la forme de la goutte à l'impacte avec la surface du substrat à $T_S = 194\text{ °C}$. La forme de la goutte est parfaitement circulaire et devient très compliquée à l'intérieure où les processus réactionnels prennent place. A haute température cette forme de la goutte devient rare (figure III. 5 (c), (d)).

Chapitre IV

Caractérisation des couches minces de ZnO élaborées par USP

IV.1 Introduction

Une étude portant sur la caractérisation des couches minces non dopées déposées par USP est nécessaire pour mieux comprendre l'influence des conditions de dépôts sur la croissance des films de ZnO. Pour ce faire nous avons fait varier les paramètres les plus importants du processus de décomposition durant la pulvérisation ultrasonique à savoir la température du substrat et la quantité d'eau dans la solution de départ. Cette étude préliminaire est essentielle pour pouvoir autant que possible comprendre le processus de décomposition durant la pulvérisation ultrasonique dans le but d'optimiser les conditions de dépôts.

Dans le présent chapitre on se propose d'étudier l'influence de la température et de la quantité d'eau, sur la structure et la morphologie des grains. Nous détaillons, dans un second temps, la dépendance en température et en quantité d'eau des propriétés optiques et de la résistivité électrique. Les résultats recueillis seront discutés puis confrontés avec ceux d'autres auteurs.

IV.2 Effet de la quantité d'eau dans la solution de départ sur les propriétés structurelles des couches minces de ZnO

IV.2.1 Analyse par diffraction de rayon X

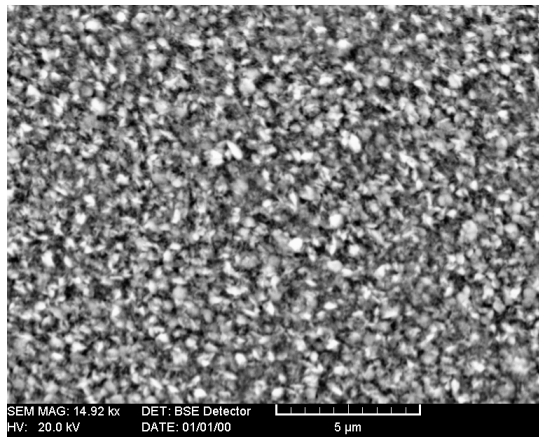
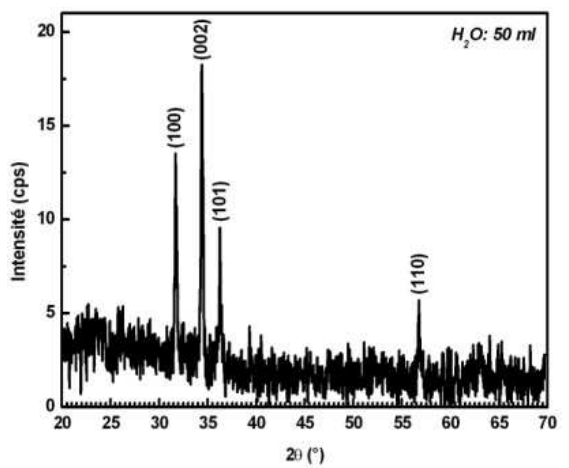
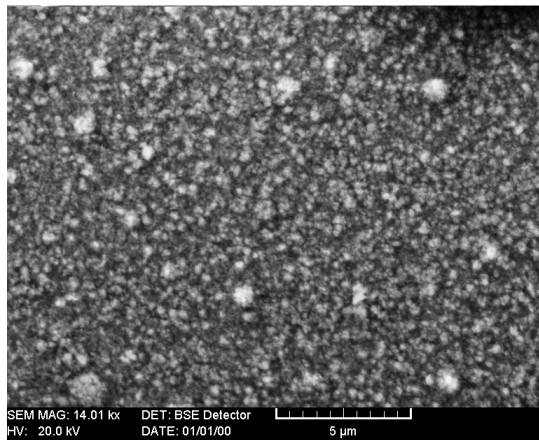
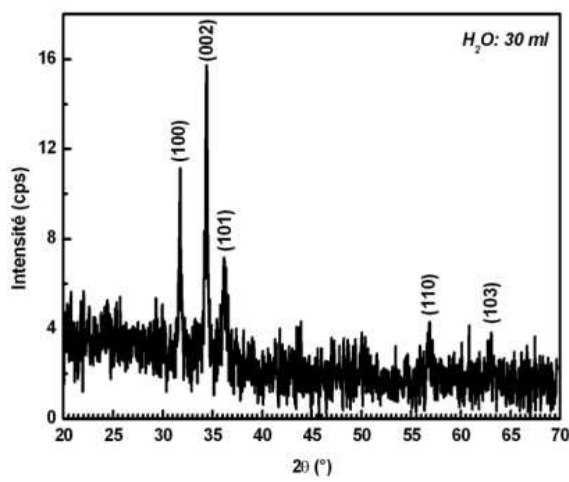
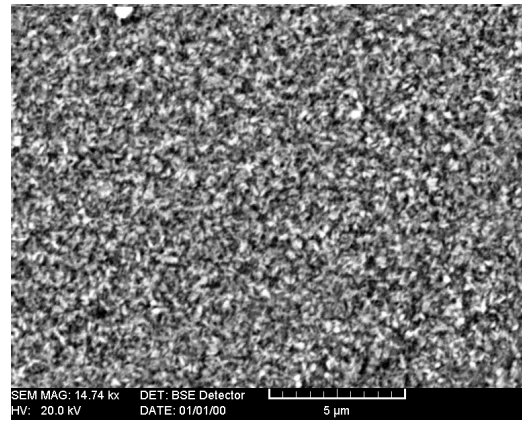
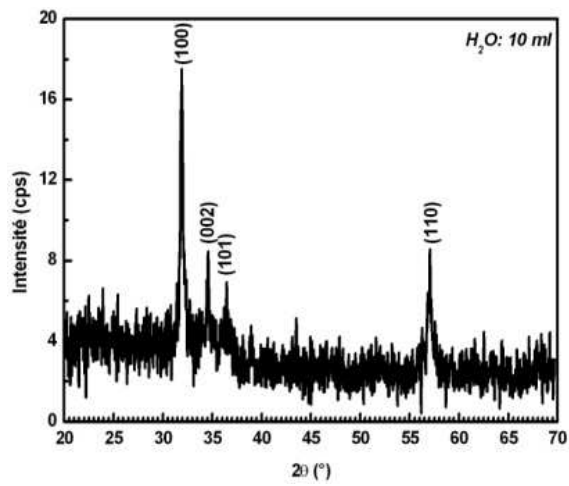
Une série de spectres de diffraction X et micrographies MEB des couches minces de ZnO déposées à différentes quantités d'eau dans la solution de départ est proposée en figure IV. 1. Les analyses par diffraction X des films déposés à une température de 410°C à partir de solutions contenant 10ml, 30ml, 50ml, 70ml, 90ml et 100ml montrent que tous les films étudiés sont polycristallins et ont conservé une structure hexagonale type wurtzite. Les pics de diffractions sont facilement indexés sur la base de la structure hexagonale de ZnO (P63/mc, $a = 3.249 \text{ \AA}$, et $c = 5.206 \text{ \AA}$, JCPDS 36-1451). Les couches minces déposées à partir d'une solution de départ contenant 10 ml d'eau sont orientées préférentiellement selon la direction (100). Les pics de diffraction correspondant aux plans (002) et (101) restent non significatifs. A partir de 30 ml d'eau, les grains commencent à être préférentiellement orientés selon la direction perpendiculaire aux plans (002).

Le pic de diffraction correspondant aux plans (002) progresse au fur et à mesure que la quantité d'eau dans la solution de départ croît. L'augmentation de la quantité d'eau entraîne un changement des orientations préférentielles de (100) à (002) avec une étape intermédiaire semblable à une structure de poudre. Il ressort clairement de la figure IV. 1 que les films minces préfèrent s'orienter perpendiculairement au substrat selon l'axe c (002) quand la quantité d'eau dans la solution de départ dépasse les 50 ml. Par conséquent, l'eau facilite la décomposition thermique en fournissant une énergie favorable au parcours de la réaction ce qui entraîne la formation de ZnO avec des caractéristiques très intéressantes à savoir production d'un axe c d'orientation préférentielle.

IV.2.2 Propriétés structurelles

La microscopie électronique à balayage révèle l'existence de films avec une structure non définie constituée de petits grains à contours irréguliers (figure IV.1(a)).

Pour des pressions de 10ml, les clichés MEB montrent la présence de cristallites d'un diamètre de 23nm environ. A plus grande quantité d'eau (30ml- 70ml), un mode de croissance plus compact s'établit. La taille moyenne des cristallites estimée à l'aide de la formule de Scherrer sur des diffractogrammes acquis en configuration 2θ varie de 25nm à 88nm. L'utilisation d'une quantité d'eau plus importante supérieure à 70ml donne une structure plus fine et les films obtenus sont toujours constitués de cristallites de taille nanométrique (35nm à 18nm).



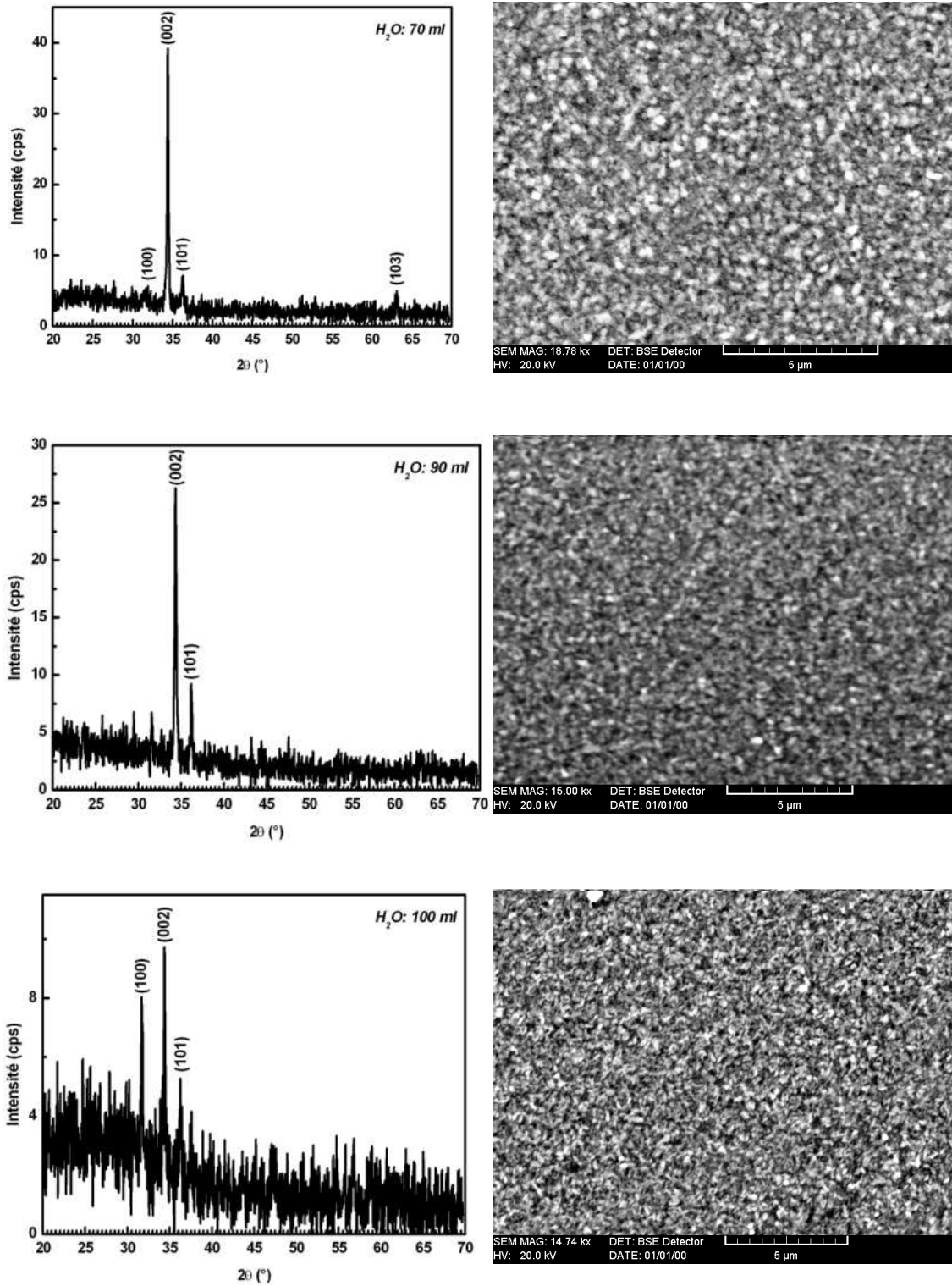


Figure IV. 1: (a) Spectres de diffraction de rayons X et micrographies MEB des couches minces ZnO déposées à 410 °C et à quantité d'eau variable dans la solution de départ.

IV.2.3 Analyse des spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR)

Les spectres FTIR consignés en figure IV. 1(b) montrent une série de bandes d'absorption dans la gamme $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ (soit en énergie: $49.6 - 495.9 \text{ meV}$). Cette région spectrale renferme un nombre important de modes impliquant une liaison aussi bien carbone hydrogène que carbone oxygène. L'hydrogène lié à l'oxygène et les liaisons entre Zn-O sont clairement représentées avec d'importants écarts par rapport au processus de la poudre de ZnO (437.33 cm^{-1}). Les pics les plus intenses de la liaison Zn-O sont ceux des couches minces obtenues à partir des solutions contenant 40 et 50 ml d'eau dans la solution de départ. Les autres pics seront discutés ultérieurement.

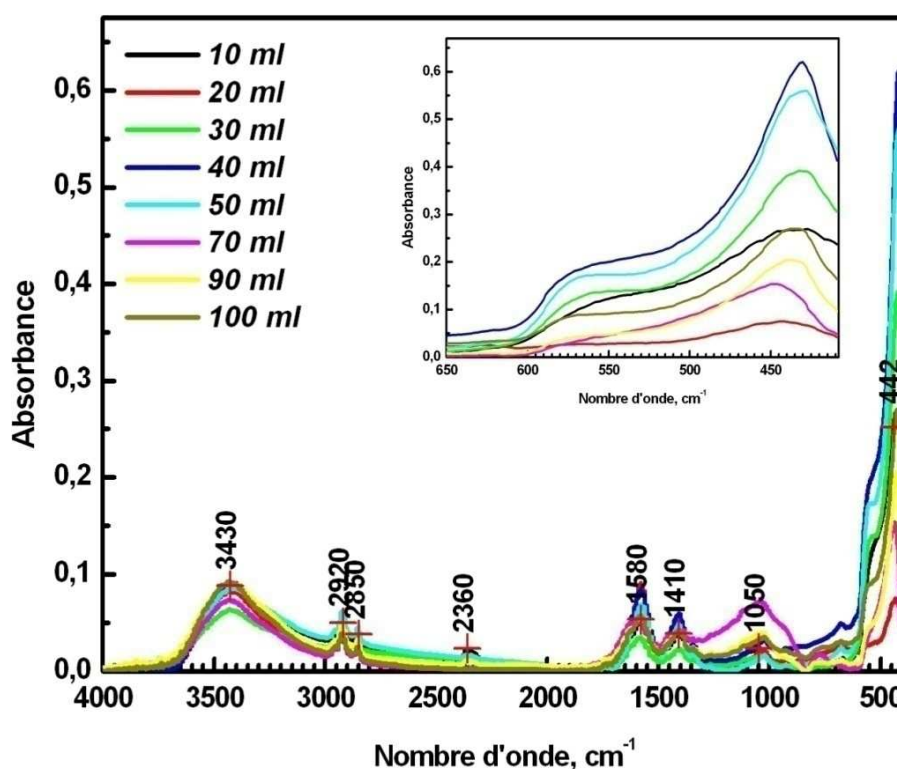


Figure IV. 1(b): Spectres infrarouges à transformée de Fourier en mode absorbance du produit gratté des couches minces de ZnO déposées à 410 °C et à quantité d'eau variable dans la solution de départ.

IV.2.4 Variation du gap optique en fonction de la quantité d'eau dans la solution de départ

La largeur de bande interdite des couches minces de ZnO déposées sur substrat de verre et préparées par USP a été déterminée à partir des spectres de transmission (figure IV. 2) au moyen d'une méthode graphique.

La diminution abrupte de la transmission dans le domaine visible est due à l'absorption fondamentale de la lumière. Elle correspond à des transitions électroniques entre états étendus de bande à bande. Au delà du seuil d'absorption fondamental le coefficient d'absorption décrit par la loi de Tauc [61] suit une variation avec l'énergie de type :

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n$$

Où $h\nu$ est l'énergie des photons, E_g le gap optique, A paramètre représentatif de la vitesse de variation de α à haute énergie et n caractérise l'absorption optique et vaut 0.5 pour les transitions optiques permises. Le gap optique des films minces est déterminé par extrapolation de la partie linéaire de la courbe $(\alpha h\nu)^2 = 0$ (figure IV. 3). La variation de la bande interdite en fonction de la quantité d'eau dans la solution de départ est montrée en figure IV.3. L'échantillon déposé à 10 ml d'eau possède le plus petit gap (3.125 eV). L'échantillon déposé à 90 ml d'eau a un gap de 3.266 eV.

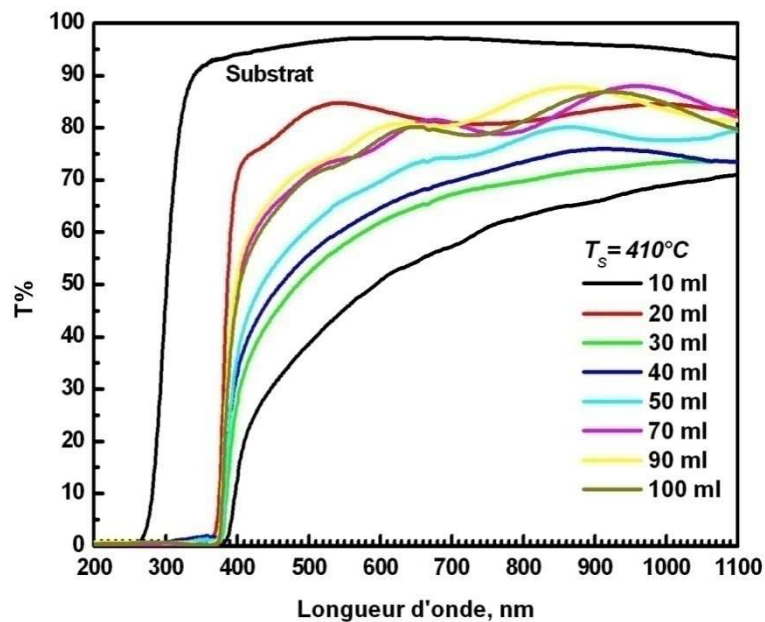


Figure IV. 2 : Spectres de transmission des films ZnO déposés par USP sur substrat de verre à $T_s = 410$ °C pour différentes quantités d'eau dans la solution de départ.

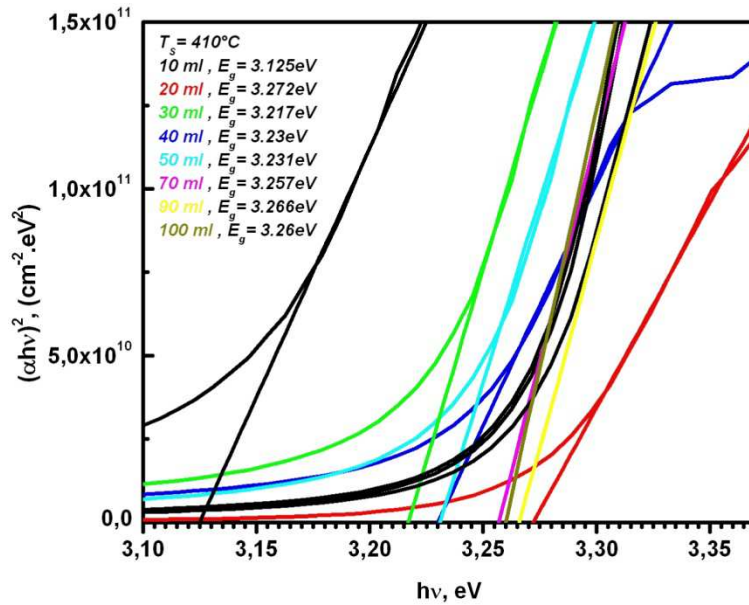


Figure IV. 3: Largeur de la bande interdite optique des couches minces de ZnO déposées sur substrat de verre à $T_s = 410$ °C pour différentes quantités d'eau dans la solution de départ.

IV.2.5 Variation du paramètre d'Urbach avec la quantité d'eau dans la solution de départ

Dans la méthode de dépôt par spray pyrolyse à ultrason, la croissance du film se fait par décomposition thermique d'un précipité au niveau du substrat ; ce dépôt résulte de la vaporisation des gouttelettes de l'aérosol. Dans cette situation, le matériau qui se forme renferme différents types de défauts entraînant un désordre dans la structure. Dans ce cas, les bords de bande du réseau cristallin délimité par E_V et E_C peuvent disparaître. On observe ce que l'on appelle des états localisés dans la bande interdite qui apparaissent en queues de bande aux frontières des bandes de valence et de conduction. Pour des énergies supérieures à E_C et inférieures à E_V , on retrouve les états étendus. Lorsque le désordre devient trop important (par exemple avec l'apparition de liaisons pendantes ou d'impuretés dans le matériau), les queues peuvent s'empêtrer. On définit alors la notion de paramètre d'Urbach (E_{Urb}) pour caractériser ce désordre. Il est possible d'estimer le désordre existant dans les couches en étudiant les variations du coefficient d'absorption. En effet, le coefficient d'absorption peut s'exprimer par la relation [62] :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{Urb}}\right), \quad h\nu < E_g \quad .$$

E_{Urb} ($=E_0$) mesure l'extension de la queue d'Urbach et constitue une mesure indirecte du désordre de structure. Srikant *et al.* [63] ont interprété l'énergie d'Urbach E_{Urb} comme étant la largeur des bandes des états localisés à l'intérieur de la largeur de la bande interdite. La figure IV. 4 ($\ln\alpha$ en fonction de l'énergie) montre les régions où se produisent différents types de phénomènes d'absorption optiques : (1) absorption par les excitons, (2) absorption fondamentale (transition de la bande de valence vers la bande de conduction et queue d'Urbach) et (3) absorption d'impuretés.

Le paramètre E_{Urb} est la largeur de queue de bande qui caractérise le désordre, et est comparable à celle trouvée par Srikant *et al* [63], et se situe entre 77 et 100 meV pour ZnO. On peut déduire de nos mesures (figure IV. 4) des valeurs d'environ 80-172 meV pour E_{Urb} . Ces valeurs sont essentiellement indépendantes de la température de dépôt pour nos échantillons déposés par la technique USP. Cette énergie vaut environ 30 meV [63] pour le ZnO monocristallin (après un recuit à l'air). Ce paramètre étant lié au désordre dans le matériau, cela indique que notre dépôt de ZnO est peu désordonné par rapport au monocristal pour des quantités d'eau supérieures ou égales à 50 ml contrairement aux quantités d'eau inférieures à 50ml fortement désordonnées. La diminution de E_{Urb} montre qu'en ajoutant plus de quantité d'eau dans la solution de départ le désordre structural diminue et que la stœchiométrie s'améliore. Natsume *et al.* [64] ont pu proposer une explication concernant cette variation des états localisés provenant des niveaux donneurs des atomes interstitiels de zinc.

L'ensemble de nos résultats expérimentaux relatifs à la variation du gap optique des couches minces et aux désordres en fonctions des quantités d'eau dans la solution de départ est présenté dans la figure IV.5. On constate que la bande interdite augmente avec l'augmentation de la quantité d'eau dans la solution de départ. Ceci suggère que des défauts et des impuretés provenant d'atome interstitiel de zinc disparaissent lorsque la quantité d'eau augmente. Le rajout d'eau dans la solution de départ provoque donc une réorganisation de la structure.

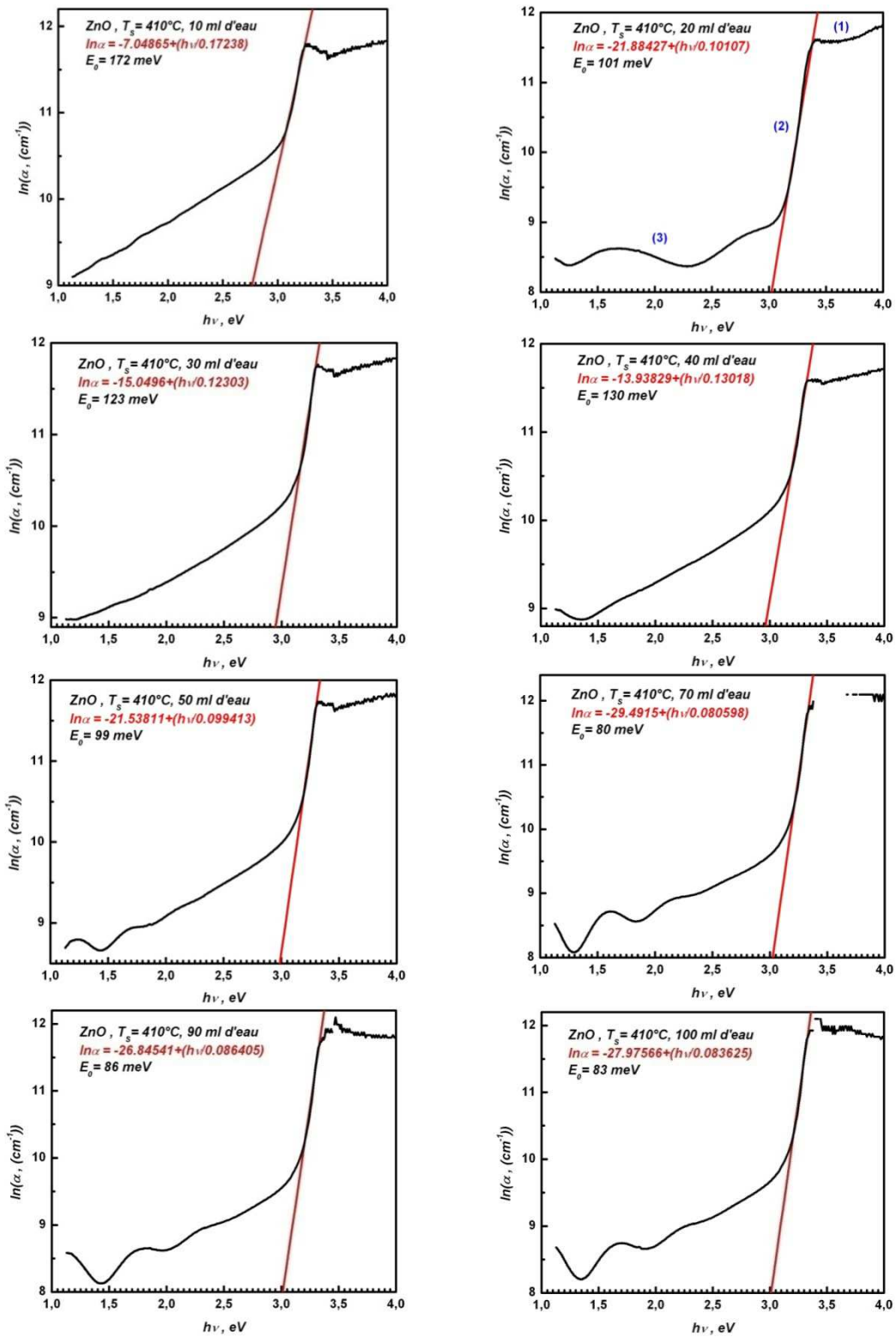


Figure IV. 4: Evolution du désordre (queue d'Urbach) en fonction de la quantité d'eau dans la solution de départ.

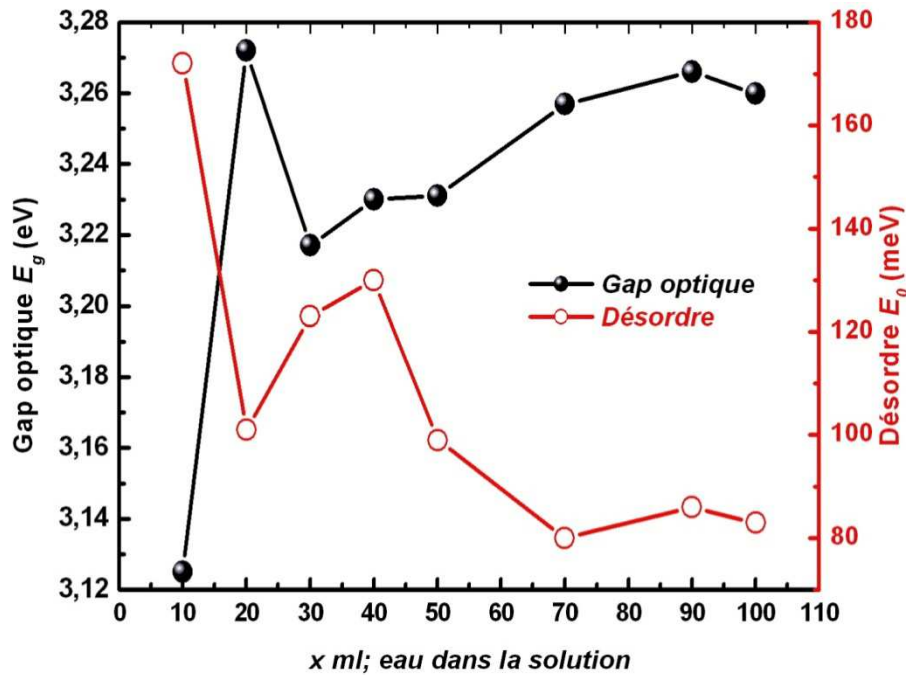


Figure IV. 5: Variation du gap optique et du désordre (queue d'Urbach) en fonction de la quantité d'eau dans la solution de départ.

IV.3 Influence de la température

Une série d'échantillons a été déposée à partir d'une solution contenant 50 ml d'eau à des températures comprises entre 190°C et 420°C. Différentes analyses par diffraction de rayons X, microscopie électronique à balayage ainsi que des mesures optiques ont permis d'étudier l'influence de la température sur la qualité cristalline des films minces de ZnO.

IV.3.1 Etude cristallographique

Les analyses par diffraction de rayons X obtenues pour des balayages d'angles 2θ compris entre 20° et 70° indiquent que les films de ZnO déposés sur substrat de verre sont polycristallins et ont conservé une structure hexagonale type wurtzite.

Une série de spectres de diffraction X déposés à différentes températures est proposée en figure IV. 6.

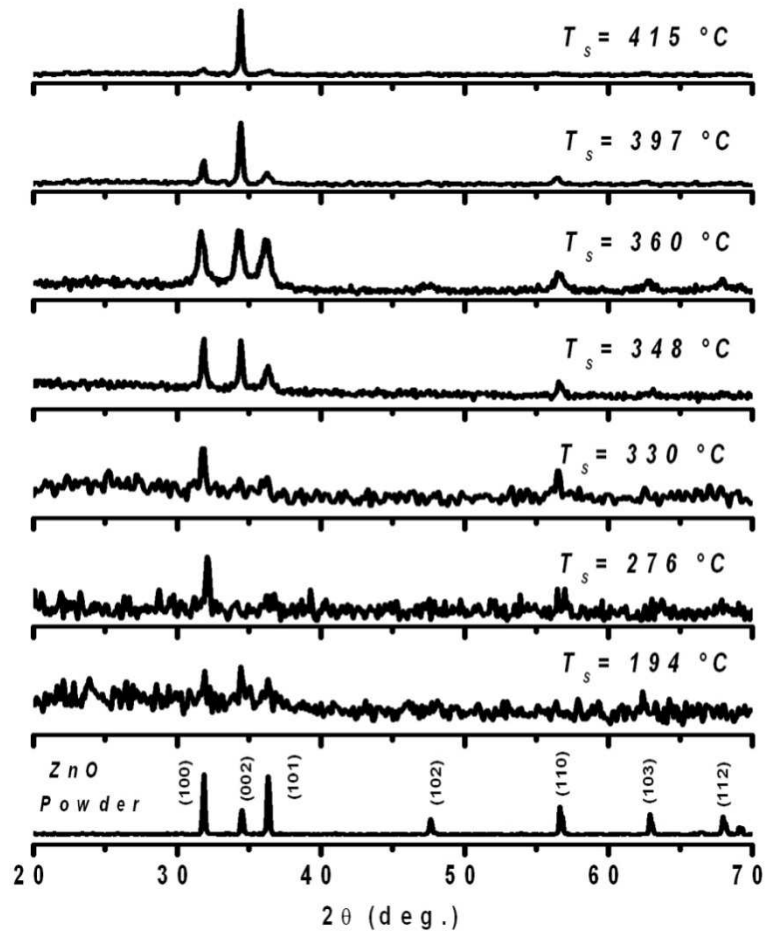


Figure IV. 6 : Evolution des diagrammes de diffraction X en fonction de la température du substrat.

Les films montrent une orientation préférentielle (100) quand la température du substrat est inférieure à 350°C. En effet la couche mince déposée à $T_s = 330^\circ\text{C}$ est cristalline puisque le pic de diffraction apparut dans le spectre correspond à la réflexion la plus intense (100) d'une part et que ce spectre contient des plans de faible intensité de la phase ZnO d'autre part.

Quand la température excède 350°C d'autres pics comme (002) et (101) se développent également. L'augmentation de la température T_s entraîne un changement de l'orientation préférentielle de (100) à (002) avec une phase intermédiaire semblable à la structure de poudre. Dans le cas des films de ZnO déposés autour de 420°C, une orientation préférentielle de croissance suivant l'axe c (002) perpendiculaire au substrat est observée.

IV.3.2 Evolution des caractéristiques structurelles

Les micrographies MEB des films déposés à différentes températures ainsi que les spectres DRX correspondant sont consignés en figure IV.7. Ces films montrent différentes morphologies de la surface des grains qui sont tributaires de la température de dépôt. Bien que visuellement tous les films soient semblables c à d aspect de miroir lisse, leur nature morphologique est très différente.

Les couches minces déposées à des températures inférieures à 350°C sont orientées préférentiellement selon la direction (100). Les pics de diffraction correspondant aux plans (002) et (101) restent non significatifs. La morphologie de la surface aux faibles températures est constituée de grains de forme lenticulaire. A partir de 350°C, le pic de diffraction correspondant aux plans (002) commence à apparaître et progresse au fur et à mesure que la température croît. L'augmentation de T_S entraîne un changement des orientations préférentielles de (100) à (002) avec une étape intermédiaire semblable à une structure de poudre. Il ressort clairement des figures IV 7 (b) et IV 7 (c) que les films minces préfèrent s'orienter perpendiculairement au substrat selon l'axe c (002) quand T_S augmente. Les grains des couches minces déposées à des températures comprises entre 350°C et 380°C sont orientés de façon plus aléatoire (figure IV. 8).

Une transition dans la microstructure du ZnO apparaît aux températures supérieures ou égales à 390°C, passant de l'orientation préférentielle perpendiculaire aux plans (100) à l'orientation préférentielle perpendiculaire aux plans cristallographiques (002). La géométrie des agrégats qui croissent aux températures élevées ($\geq 390^\circ \text{C}$) devient circulaire. L'augmentation de la température du substrat est susceptible de conduire à la modification de la configuration des joints de grains.

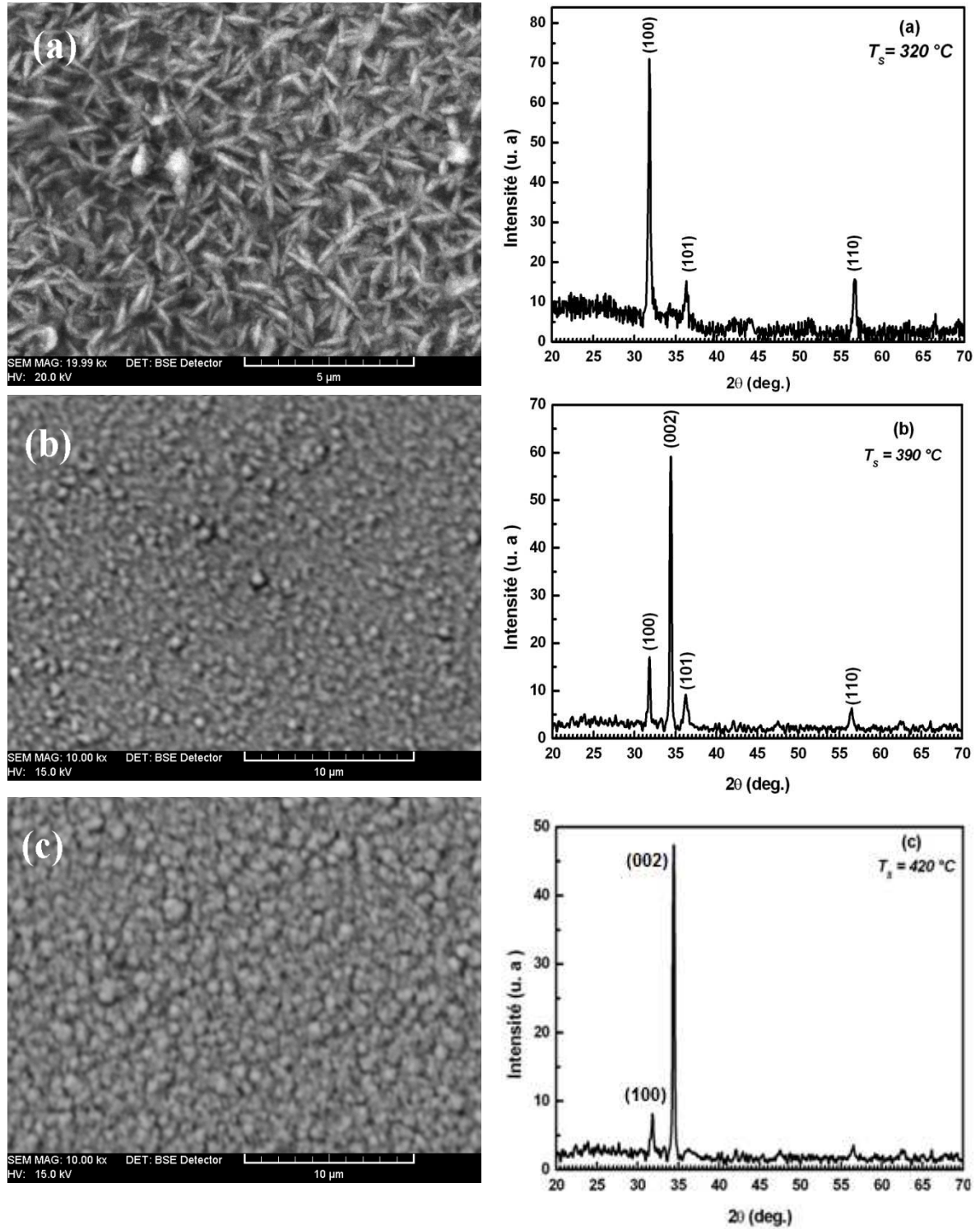


Figure IV. 7 : Spectres de diffraction X et micrographies MEB des films minces de ZnO obtenus à (a) $T_s = 320^\circ\text{C}$, (b) $T_s = 390^\circ\text{C}$, (c) $T_s = 420^\circ\text{C}$.

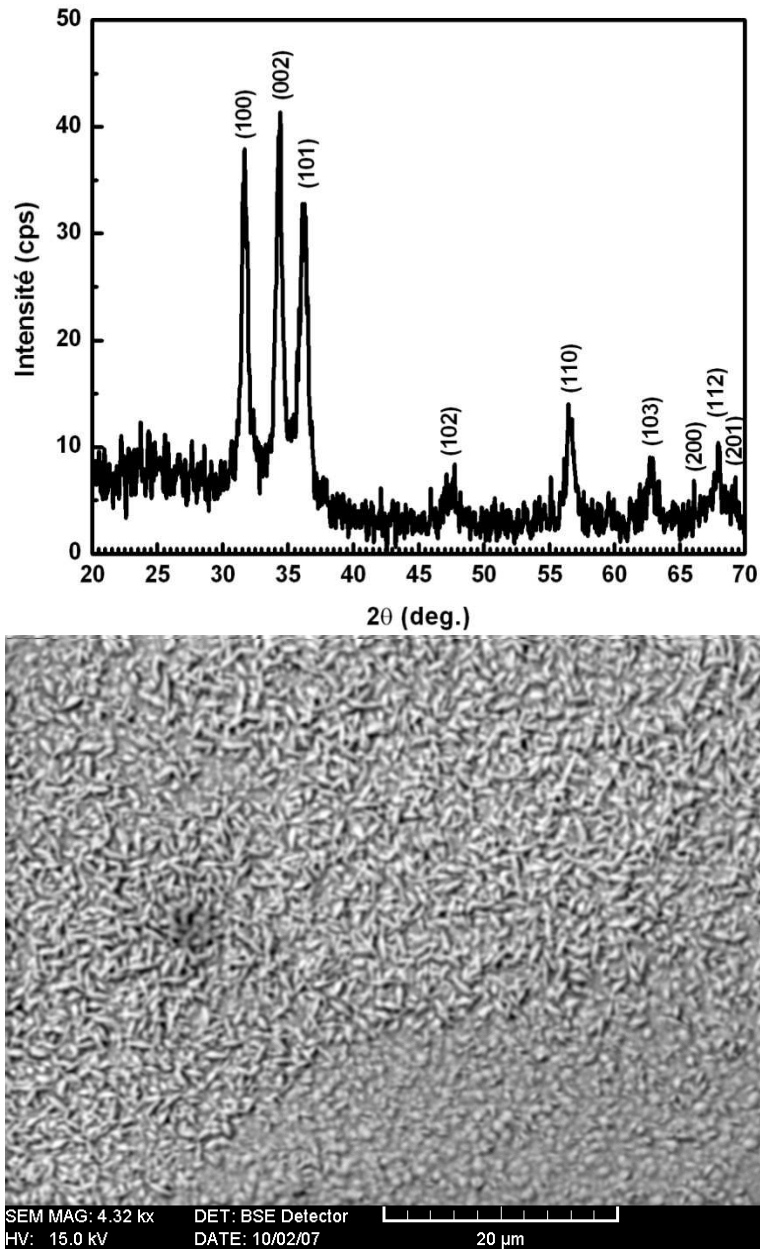


Figure IV. 8 : Spectre de diffraction X et micrographie MEB d'un échantillon ZnO déposé à $T_s = 360^\circ\text{C}$. Présence des 2 types de grains lenticulaires et circulaires.

La taille (D) des cristallites des échantillons a été estimée à l'aide de la formule de Scherrer [65]

$$D = \frac{0.94 \lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl}}$$

Dans laquelle λ , θ_{hkl} et β_{hkl} sont respectivement la longueur d'onde des rayons X ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$), l'angle de Bragg et la largeur à mi hauteur. Les valeurs des paramètres θ_{hkl} et β_{hkl} des pics de diffraction sont estimées par une Gaussienne

appropriée. Cette formule est valable pour un profil ordinaire de DRX et n'est pas propre à une orientation préférentielle donnée. Les tailles des cristallites des couches minces déposées sur substrats de verre aux températures $T_s = 300^\circ\text{C}$; 320°C , 360°C ; 397°C et 420°C ont été trouvées égales respectivement à 28 nm ; 30 nm ; 34 nm ; 37 nm et 40 nm. Nous constatons une tendance d'augmentation de la taille des cristallites avec l'augmentation de la température de dépôt.

La taille moyenne des cristallites obtenues en utilisant la formule de Scherrer a été trouvée sensiblement inférieure à celle des grains observés au MEB ce qui laisse à penser que ces grains sont probablement des agrégats de plusieurs cristallites (figure IV. 9).

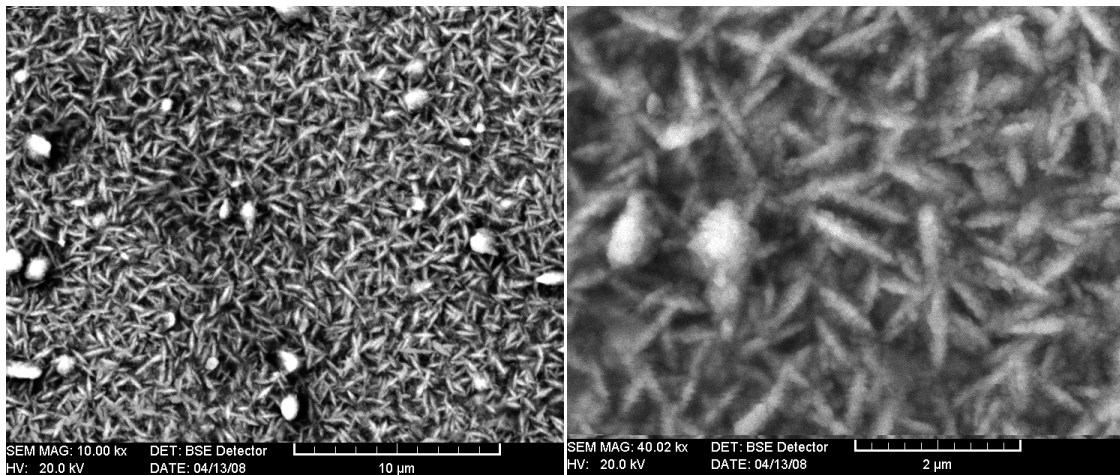


Figure IV. 9 : Micrographies MEB montrant une morphologie de grains lenticulaires sous forme d'un amas de petites cristallites.

IV.3.3 Evolution de la porosité avec la température de dépôt

Les gaz tels que CH_3COOH , H_2O , etc ont été produits par oxydation de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ en ZnO . La libération de ces gaz facilite en conséquence la formation des pores.

La porosité P est calculée à partir des constantes optiques à l'aide de la formule de Lorentz –Lorentz [66]:

$$P = 1 - \frac{(n_{\text{film}}^2 - 1)(n_{\text{massif}}^2 + 2)}{(n_{\text{film}}^2 + 2)(n_{\text{massif}}^2 - 1)}$$

dans laquelle n_{film} est l'indice de réfraction des films ZnO poreux et n_{massif} est l'indice de réfraction de ZnO massif largement accepté comme étant égal à 2.008 quand $\lambda = 632 \text{ nm}$ [67,68].

La figure IV. 10 représente la variation de ce paramètre en fonction de la température du substrat.

La porosité diminue fortement avec la température du substrat quand la configuration du grain passe de lenticulaire (320°C) à circulaire (390°C). Dans le domaine des basses températures, plus précisément entre 320 et 350°C , la structure est plus fine ce qui conduit à une porosité plus élevée.

La porosité continue de diminuer au delà de 390°C mais de manière plus lente et cela jusqu'à la température de 420°C . Elle passe de 19% à 5.9% quand la température augmente de 320°C à 420°C . Les cristallites croissent en diminuant le volume libre qui les sépare.

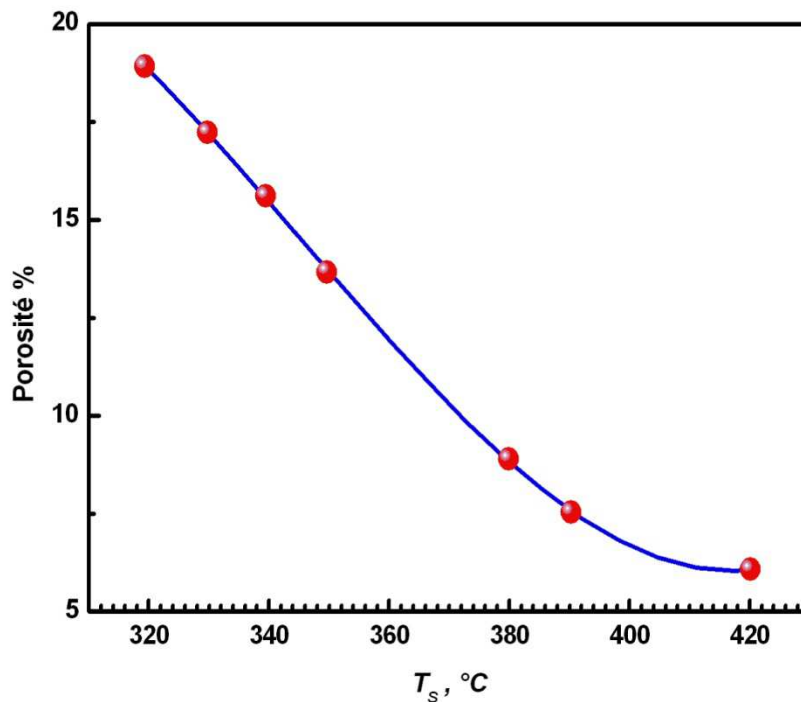


Figure IV. 10 : Variation de la porosité en fonction de la température du substrat.

V.3.4 Evolution des propriétés optiques des couches minces en fonction de la température du substrat

L'absorption de radiations lumineuses par les semi-conducteurs peut être déterminée par différents processus. On peut distinguer trois types d'interaction:

- Lorsque l'énergie des photons incidents est supérieure au gap, l'absorption de la lumière provoque un transfert d'électron de la bande de valence à la bande de conduction. On a alors une transition interbande.
- une interaction intrabande: l'absorption d'un photon par les porteurs libres se traduit par une transition entre les états différents d'une seule et même bande.
- une interaction photon-phonon qui correspond à la création d'un quantum de vibration du réseau cristallin.

Les propriétés optiques des couches minces dépendent de leurs qualités cristallographiques. En effet, suivant la morphologie des surfaces (rugosité) et en volume les couches minces diffusent très fortement la lumière. Ces irrégularités de surface et de volume étant plus prononcées sur les couches pulvérisées.

Les paramètres optiques sont obtenus en utilisant seulement les spectres de transmission. La dépendance spectrale de la transmission T , des couches minces de ZnO déposées sur substrat de verre a été mesurée dans la gamme des longueurs d'ondes de 190-1100 nm (soit en énergie: 6.525 -1.127 eV). Les données sont illustrées sur la figure III.1. Les spectres des films minces enregistrés pour des échantillons déposés à différentes températures montrent un modèle d'interférences avec une forte chute de la transmission au bord de bande.

Dans le domaine visible la transmission est élevée et varie entre 60 et 90 % selon la température. L'amplitude des oscillations diminue avec l'augmentation de la température conséquence d'une anisotropie résultant d'un changement de morphologie de la taille des grains.

IV.3.4.1 Indice de réfraction

Pour calculer l'indice de réfraction n_{film} , nous avons utilisé la méthode suggérée par Swanepoel [69,70]. Elle est fondée sur l'approche de Manifacier et al. [71] qui suggère la création d'une enveloppe supérieure et inférieure du spectre de la transmission au-delà de la limite d'absorption. La figure IV. 11 illustre un spectre de transmission d'un film de ZnO et ses enveloppes maximales et minimales.

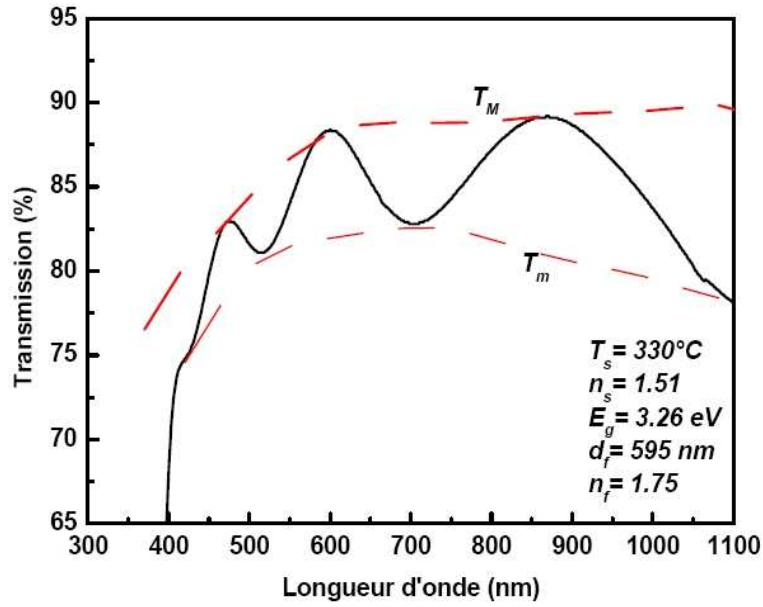


Figure IV. 11: Spectre de transmission UV-visible d'un film de ZnO déposé par la technique USP d'épaisseur 595 nm, indiquant les enveloppes inférieure T_m et supérieure T_M des extremas en rouge.

L'indice de réfraction dans la région où α tend vers zéro est donné par [72]

$$n_{film} = [M + (M^2 - s^2)^{1/2}]^{1/2} \quad (1)$$

avec

$$M = 2s \frac{T_{Max} - T_{min}}{T_{Max} T_{min}} + \frac{(s^2 + 1)}{2} \quad (2)$$

s désigne ici l'indice de réfraction du substrat qui est généralement de 1.52 pour tous les substrats de verre utilisés dans ce travail. T_{max} et T_{min} sont les valeurs de transmission à la même longueur d'onde pour lesquelles les enveloppes supérieures et inférieures et le spectre expérimental sont respectivement tangents.

Tous les films de ZnO sont fortement transparents dans le domaine visible 400 nm à 1100 nm (soit en énergie: 3.099-1.127 eV) et l'on assiste, en-dessous de 400 nm (3.099 eV), à une chute brutale de la transmission à cause du gap d'absorption (figure IV. 12).

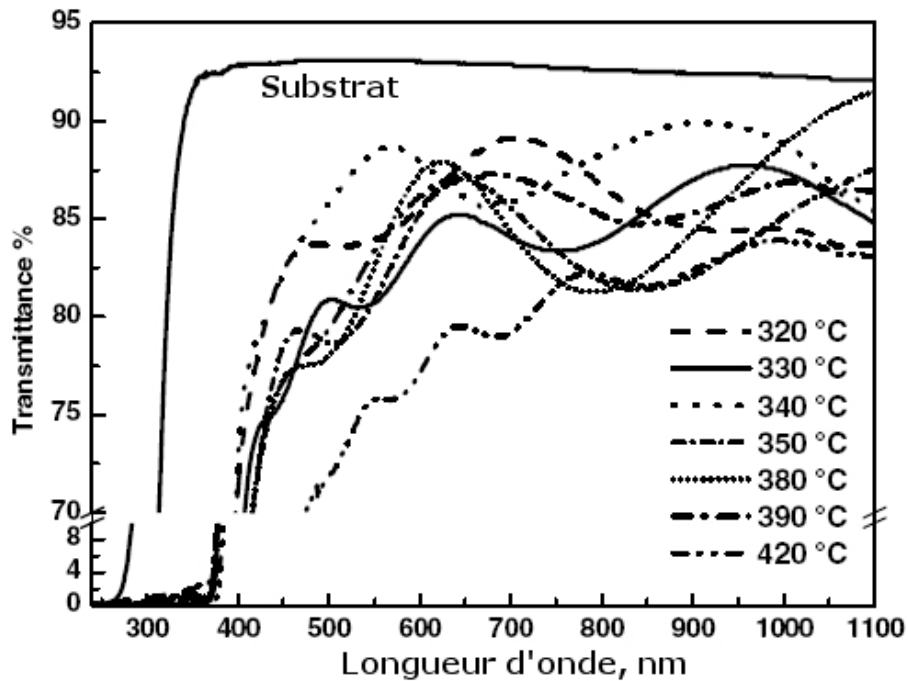


Figure IV. 12 : Spectres de transmission des films ZnO déposés par méthode USP sur substrat de verre à différentes températures.

Une valeur moyenne de la transmission dans la région 430 nm à 1100 nm est calculée à partir du spectre de la transmission, cette valeur est substituée dans l'équation (1) qui nous donne la valeur de l'indice de réfraction, n_{film} .

Les valeurs de l'indice de réfraction, calculées à partir du spectre de transmission à la longueur d'onde de 632 nm (1.961 eV) sont reportées sur la figure IV. 13 sur laquelle on peut constater qu'ils sont en très bon accord avec ceux trouvés par d'autres chercheurs [73, 74].

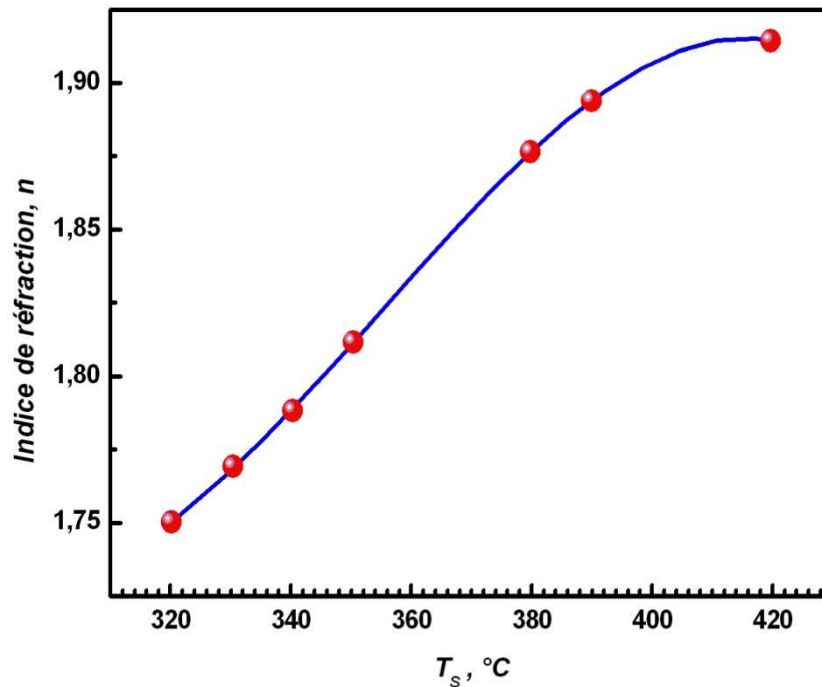


Figure IV. 13 : Variation de l'indice de réfraction des films minces de ZnO en fonction de la température.

L'indice de réfraction n_{film} est fortement dépendant des caractéristiques microstructurales. En effet, les indices des échantillons déposés à température supérieure à 350°C et pour $\lambda = 632\text{nm}$ se trouvent, comparativement à ZnO monocristallin, dans la gamme raisonnable de 1.81 – 1.91. On remarque que l'indice de réfraction augmente avec la cristallinité des films. La forte orientation et la haute cristallinité des dépôts à 420°C ont pour conséquence une forte densité de la structure de la couche.

Les valeurs des indices de réfraction des échantillons déposés aux températures inférieures à 350°C sont légèrement plus petites que les valeurs normales, ceci est dû à la présence d'une plus grande quantité de pores (vide) dans ces derniers, un tel phénomène s'explique par le fait que les films minces déposés aux basses températures sont de moins bonne qualité et la densité de ces films est également plus faible que celle des échantillons déposés à haute température.

IV.3.4.2 Variation du gap optique en fonction de la température du substrat

La largeur de bande interdite des couches minces de ZnO déposées sur substrat de verre et préparées par USP a été déterminée à partir des spectres de transmission au moyen d'une méthode graphique.

La variation de la bande interdite en fonction de la température est montrée en figure IV. 14. Les valeurs sont estimées à 3.261, 3.242, 3.216 et 3.212 eV pour les films déposés respectivement à 330°C (a), 360°C (b), 397°C (c) et 430°C (d). Elles sont en fait très similaires à celles reportées par d'autres auteurs [75-78]. Les échantillons déposés à haute température ont le plus petit gap. Cette diminution de la bande interdite est susceptible d'être attribuée à l'augmentation de la taille des cristallites et à la modification de la configuration des grains au cours de la croissance.

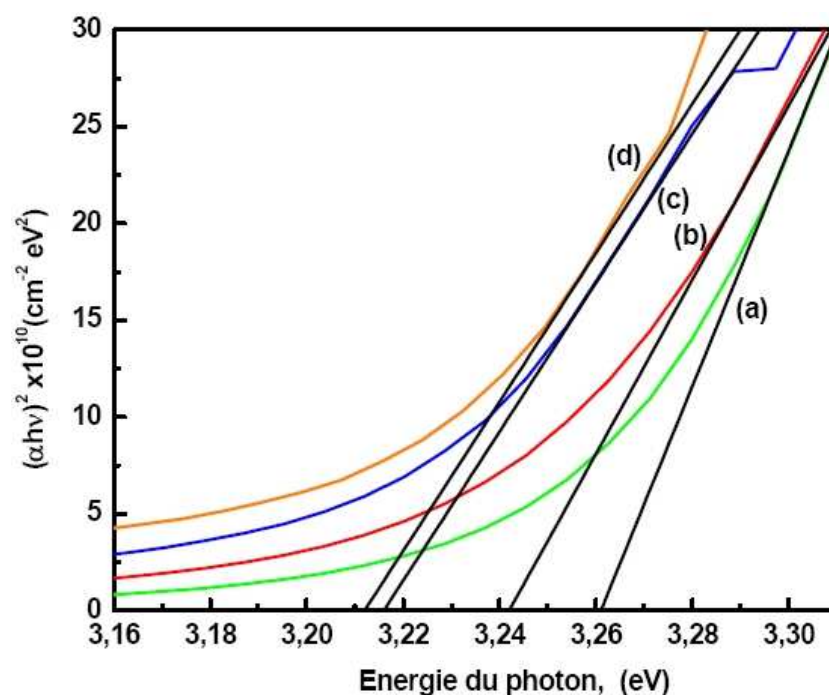


Figure IV.14: $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ avec un ajustement de la région linéaire. Détermination de E_g par extrapolation. Largeur de la bande interdite optique des couches minces de ZnO déposées sur verre à (a) $T_s = 330^\circ\text{C}$, (b) $T_s = 360^\circ\text{C}$, (c) $T_s = 397^\circ\text{C}$ et (d) $T_s = 430^\circ\text{C}$.

IV.3.5 Propriétés électriques

IV.3.5.1 Résistivité

La variation de la résistivité électrique en fonction de la température du substrat T_s des couches minces de ZnO déposées par USP est proposée en figure IV. 15.

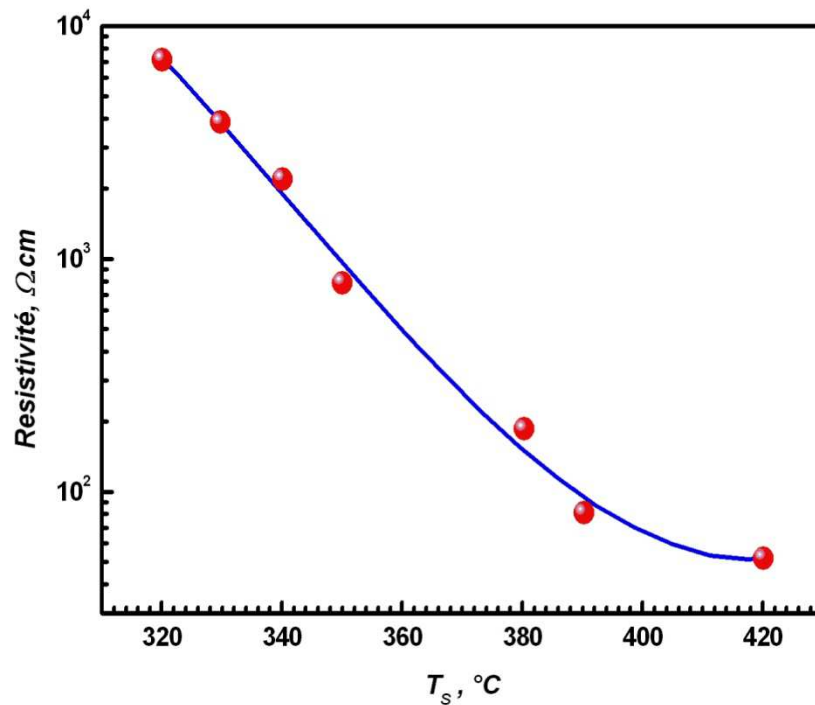


Figure IV. 15 : Evolution de la résistivité électrique en fonction de la température du substrat.

La résistivité électrique des films ZnO déposés sur les substrats en verre diminue avec l'augmentation de la température du substrat. En effet, La cristallinité des films est améliorée avec l'augmentation de la température de dépôt, de plus la densité des joints de grains diminue en raison de la croissance et de la coalescence des grains ce qui entraîne une diminution de la diffusion des transporteurs de charges aux joints de ces derniers.

Il est important de mentionner qu'en plus de la porosité des films et de la structure cristalline, la morphologie pourrait être reliée au comportement de la conduction électrique. La forte réduction de la résistivité de 7.1×10^3 à $51 \Omega \cdot \text{cm}$ quand la température de dépôt des échantillons non dopés augmente de 320°C à 420°C est suivie d'une augmentation de la densité du film (de $4.59 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ à $5.32 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, la densité théorique de ZnO étant égale à $5.675 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), de différentes morphologies de la surface des grains, d'un changement de l'orientation des grains hexagonaux, qui deviennent parallèles au substrat et de la relaxation des contraintes dans les plus grandes cristallites. Pour interpréter le comportement de la conductivité des films

minces de ZnO, nous pouvons supposer que la résistivité de ces films vient de la contribution des résistivités des joints de grains, du réseau, des impuretés, des contraintes et de la porosité.

La barrière des joints de grains dépend des microvides, de la distance intergranulaire, de la taille du grain, de la concentration des impuretés, de la cristallinité et des atomes non coordonnés aux joints des grains [74].

La contribution de la région du joint de grain aux propriétés électriques augmente à mesure que la taille des grains diminue. La présence d'un grand nombre de grains génère une grande surface spécifique, la résistivité des films minces devient en conséquence plus élevée.

La contribution du réseau est prévue par la distance inter réticulaire (d) et les contraintes intrinsèques.

A partir des figures IV.7 et IV.15 nous pouvons constater que tous les films ZnO dont la résistivité est inférieure à $140 \Omega \text{ cm}$ ont des distances inter réticulaires relativement petites ($d_{(002)} = 0.26 \text{ nm}$) alors que les films de ZnO les moins conducteurs (échantillons de résistivité $>10^3 \Omega \text{ cm}$) ont un plus grand d ($d_{(001)} = 0.28 \text{ nm}$).

On s'attend à ce qu'un réseau compressé entraîne une plus large bande interdite en raison de la répulsion accrue entre l'oxygène 2p et la bande 4s du zinc [79].

La résistivité électrique des films augmente exponentiellement avec l'augmentation de la contrainte. Les résultats prouvent également que les films faiblement conducteurs ont une plus grande porosité (densité $<4.86 \text{ g cm}^{-3}$), alors que ceux dont la conductivité est plus élevée ont une porosité plus faible (densité $>5.26 \text{ g cm}^{-3}$). Cette amélioration de la densité et des contacts inter- grains conduit à la baisse de la résistivité.

La valeur élevée de la résistivité observée peut être attribuée, au moins en partie, à la porosité des films.

La diminution de la résistivité à température ambiante quand la température du substrat augmente est principalement attribuée à l'augmentation de la taille des grains ainsi qu'à la diminution partielle de la porosité, alors que l'augmentation de la résistivité quand T_S diminue et que la porosité est plus grande, est quand à elle due à l'augmentation de la barrière électrique élevée des joints de grains.

L'excès de résistivité est compatible avec l'argument avancé par Tokumoto et al. [80] que la désorientation des grains de forme lenticulaires, soit bord à bord ou bord à face

délimitées, observée pour les films déposés à 320°C (figure IV. 7(a)), est la raison principale responsable de leur résistivité élevée.

De plus, avec l'augmentation de la porosité, le contact entre les différents grains devient moins important. La grande séparation entre les grains, donc la réduction de la surface des joints de ces derniers conduit à peu de chemins continus conducteurs d'électricité et par conséquent une faible conductivité macroscopique.

Comme la porosité est inversement proportionnelle à la taille des grains, la résistivité a diminué en conséquence lorsque la taille de ces derniers augmente. En plus de la diminution de la porosité, une pyrolyse plus complète est réalisée à partir de précurseurs à la plus haute température de dépôt, ce qui permettrait d'obtenir un film dans lequel la teneur en carbone est minimale favorisant ainsi une grande conductivité électrique [81].

IV.6 Analyse des spectres infrarouges à transformée de Fourier

IV.6.1 Introduction

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier complète les informations obtenues par DRX et MEB. C'est la combinaison de l'ensemble des données qui nous permettent de comprendre, analyser et affiner plus efficacement la structure des films. Les mesures de spectroscopie infrarouge sont réalisées à température ambiante au moyen d'un spectromètre Perkin-Elmer à transformée de Fourier, avec une résolution de 8 cm^{-1} . Tous les spectres sont enregistrés en mode absorbance. L'appareil est équipé d'un système de réduction du trajet optique dans l'air afin de minimiser les perturbations liées à l'air ambiant (humidité, CO_2).

Pour discriminer l'influence de la température nous comparons les résultats obtenus des spectres de l'absorbance du produit gratté des couches minces ZnO déposées à différentes températures du substrat : (a) $T_s = 320^\circ\text{C}$, (b) $T_s = 390^\circ\text{C}$ et (c) $T_s = 420^\circ\text{C}$. Le signal provenant du substrat de verre n'a jamais été détecté dans ces mesures étant donné qu'elles ont été réalisées sur le solide détaché du substrat.

IV.6.2 Résultats et discussion

Les spectres FTIR consignés en figure IV.16 montrent une série de bandes d'absorption dans la gamme 200 – 4000 cm^{-1} (soit en énergie: 24.8-495.9 meV). Cette région spectrale renferme un nombre important de modes impliquant une liaison aussi

bien carbone hydrogène que carbone oxygène. L'hydrogène lié à l'oxygène et les liaisons entre Zn-O (448 cm^{-1} (a) ; 441 cm^{-1} (b)) et (440 cm^{-1} (c)) sont clairement représentées avec d'importants écarts par rapport au processus de la poudre de ZnO (437.33 cm^{-1}).

Une large région d'absorption asymétrique dont le pic se situe aux environs de 3440 cm^{-1} est probablement due aux modes d'étirements du groupe hydroxyle OH qui résulte de la nature hygroscopique de ZnO. Les calculs théoriques prévoient des vibrations O-H dans ZnO dans une gamme allant de 3216 cm^{-1} à 3644 cm^{-1} qui est fonction du nombre et de la configuration des atomes d'hydrogène dans l'ensemble [82].

Trois pics de très faibles intensités situés à 2856 cm^{-1} , 2927 cm^{-1} et 2960 cm^{-1} sont dus aux vibrations élastiques C-H des groupes alcanes. Ces pics spécifiques sont en bonne corrélation avec les fréquences observées pour l'élongation (stretching) C-H₂ symétrique ($2855\pm 10\text{ cm}^{-1}$), l'élongation C-H₂ antisymétrique ($2962\pm 10\text{ cm}^{-1}$) et l'élongation C-H₃ antisymétrique ($2962\pm 10\text{ cm}^{-1}$) des hydrocarbures saturés [83, 84].

Les pics observés respectivement à 1350 cm^{-1} et 1582 cm^{-1} sont dus aux élongations asymétrique et symétrique du carboxylate de Zinc ($-\text{COO}^-$) [85].

Le petit pic qui se situe à 1040 cm^{-1} représente la déformation C=O. L'absorption à $\sim 2359\text{ cm}^{-1}$ est due à la présence de CO_2 moléculaire dans l'air.

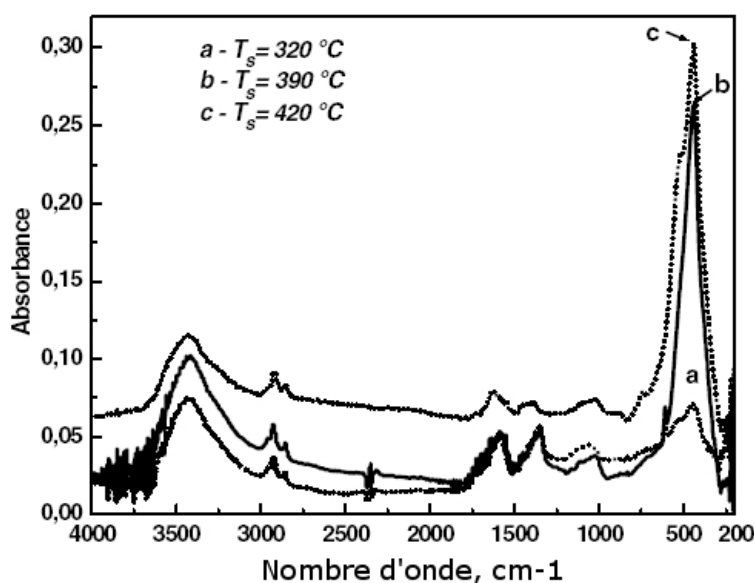


Figure IV.16 : Spectres infrarouges à transformée de Fourier en mode absorbance du produit gratté des couches minces de ZnO.

Selon la littérature un groupement unidentate ou monodentate correspond à $\Delta\nu \geq 200 \text{ cm}^{-1}$ environ, la fréquence de séparation d'une liaison bidentate se situe entre $80 - 160 \text{ cm}^{-1}$, dans laquelle le pont acétate a généralement un grand $\Delta\nu$ de $120 - 160 \text{ cm}^{-1}$ [86]. Néanmoins ces bandes sont clairement décalées comparé à celles données pour le groupement bidentate de l'acétate dans $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [87].

La figure IV.17 permet de comparer la gamme des longueurs d'ondes infrarouges des échantillons de ZnO et de la poudre de l'acétate de Zinc dihydraté. La séparation moyenne de ces deux bandes ($\Delta\nu = 232 \text{ cm}^{-1}$) est typique de la liaison unidentate du groupement acétate de l'acétate de Zinc dihydraté. Les résultats FTIR appuient fortement l'hypothèse que peu de carbone et d'hydrogène coexistent en tant que défauts complexes dans le ZnO non dopé et leurs bandes d'absorption n'ont pas de changements évidents. Comme on peut le voir, l'intensité du pic de la liaison Zn-O croît avec l'augmentation de la température de croissance. Cette observation tend à confirmer que les couches minces déposées à 420°C sont de meilleure qualité.

En combinant ceci avec les résultats de l'analyse faite par DRX, nous pensons que dans le cas de notre procédé de fabrication de couches minces par la technique USP, une grande fraction de carbone est présente sous la forme de CH_x ($x = 2$ et 3) et de défauts complexes COO^- . Ces complexes viennent très probablement des précurseurs métallorganiques. Ceci suggère donc que les impuretés identifiées par FTIR existent principalement près de la surface des cristallites.

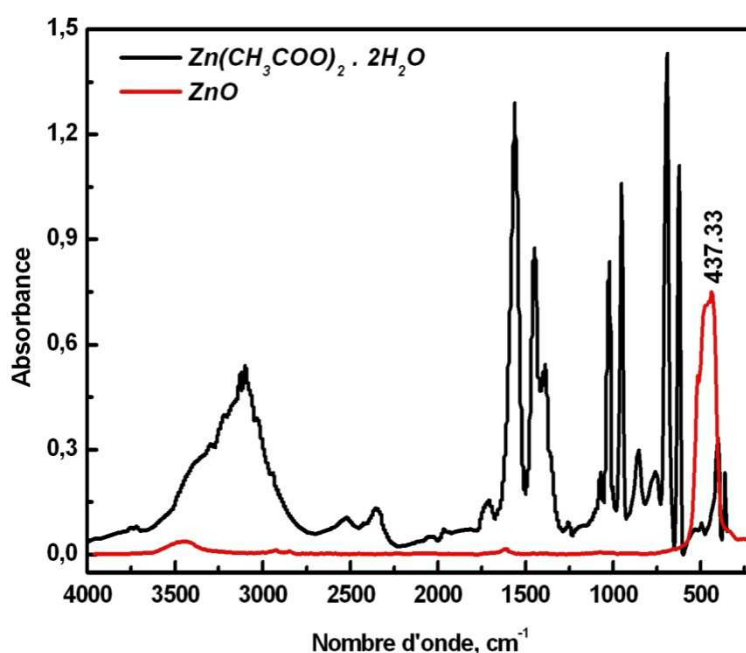


Figure IV.17 : Comparaison des spectres infrarouges à transformée de Fourier en mode absorbance de la poudre d'acétate de zinc dihydraté $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et du ZnO.

IV.6.3 Détermination des contraintes

Les changements de positions de la fréquence du pic de vibration de Zn-O monocristallin (437 cm^{-1}) peuvent être utilisés pour estimer la contrainte intrinsèque dans les échantillons de ZnO. Les liaisons entre Zn-O (448 cm^{-1} (a)) ; (441 cm^{-1} (b)) et 440 cm^{-1} (c)) sont clairement représentées sur la figure IV.16 avec d'importants écarts par rapport au processus de la poudre de ZnO (437.33 cm^{-1}).

La contrainte résiduelle dans les couches minces de ZnO est la somme de la composante thermique et de la composante intrinsèque [88].

La contrainte intrinsèque trouve son origine dans l'imperfection des cristallites durant le processus de croissance. Plusieurs paramètres de croissance tels que la température et la pression du dépôt, ainsi que les mélanges gazeux contribueraient à la contrainte intrinsèque. Le modèle classique de Pilling et Bedworth explique les contraintes induites par la croissance de l'oxyde [89]. Dans ce modèle, les contraintes de traction ou de compression sont reliées aux changements de volume quand le métal s'est transformé en oxyde.

Le rapport du volume par ion de métal dans l'oxyde au volume par atome de métal dans le métal est connu sous le nom de Rapport de Pilling Bedworth (PBR), ce rapport peut être calculé à l'aide de la formule suivante :

$$PBR = \frac{\rho_M M_{M_xO_y}}{x m_M \rho_{M_xO_y}}$$

dans laquelle M_{MO} est la masse molaire de l'oxyde, m_M la masse atomique du métal, ρ_{MO} la densité de l'oxyde, ρ_M la densité du métal et x le nombre d'oxygène par molécule de métal.

Les contraintes de compressions se développent dans l'oxyde pour des valeurs de $PBR > 1$ tandis que celles relatives à la traction elles se développent pour des valeurs de $PBR < 1$.

Dans le cas de Zn/ZnO, le PBR est de 1.58, l'on déduit donc que les contraintes présentent dans la couche de ZnO sont celles de compression.

Le changement de la fréquence de E_2 (élevée) est attribué à la variation des contraintes. La contrainte de compression peut être calculée à partir du déplacement dans E_2 [90]

$$\Delta\omega = \omega_{\text{échantillon}} - \omega_{\text{réf}} = -K\sigma$$

où $\omega_{\text{échantillon}}$ et $\omega_{\text{réf}} = 437 \text{ cm}^{-1}$ sont les nombres d'ondes des positions des pics des échantillons avec et sans contraintes de compression, σ est la contrainte intrinsèque exprimée en GPa et K une constante. La dépendance de la pression de la haute fréquence du phonon optique non polaire du mode E_2 dans la phase wurtzite (K) de ZnO est de $5.2 \text{ cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1}$ (d'après Mitra) [91]. En nous basant sur ce résultat, nous pouvons dire que la composante intrinsèque de compression de la contrainte résiduelle pour tous les films ZnO déposés dans ce travail de thèse est de l'ordre de 0.567 -2.115 GPa.

La déformation du réseau dans les couches minces peut être modifiée par la variation de la température de dépôt. Celle-ci diminue quand la température de croissance augmente donnant lieu à une cristallisation complète.

IV.7 Analyse par spectroscopie de photoluminescence à température ambiante

IV.7.1 Introduction

Après avoir discuté des principales propriétés structurelles, optiques et électriques de l'oxyde de Zinc, nous analysons à présent une gamme d'échantillons déposés à différentes températures de substrat. Nous disposons en effet de trois films déposés à 320°C, 390°C, 420°C. Comme beaucoup de défauts cristallins et d'impuretés, situés dans le volume ou à la surface, sont susceptibles de produire une luminescence visible, cette étude préliminaire est essentielle pour pouvoir, dans la mesure du possible, qualifier et quantifier les défauts présents dans les films. La caractérisation de la luminescence visible de nos couches minces de ZnO nous permettra donc d'estimer la qualité "optique" de nos films.

Le présent chapitre en propose une étude comparative des trois spectres afin d'étudier l'influence de la température, de la morphologie des grains, des contraintes intrinsèques induites par le substrat au cours de la croissance USP sur la nature et la distribution des défauts détectés. Les spectres recueillis en photoluminescence seront discutés.

IV.7.2 Description des échantillons

Les principales caractéristiques des trois échantillons désignés par (a), (b), (c) sont consignées dans le tableau IV.1. Les mesures FTIR de ces couches ont permis de déterminer précisément leurs contraintes intrinsèques. Les caractéristiques optiques telles que l'indice de réfraction qui a permis de remonter à l'épaisseur, à la porosité et à la largeur de la bande interdite ont été déduites des spectres de transmission.

Tableau IV.1 – Principales caractéristiques des échantillons (a), (b), (c).

Echantillon	(a)	(b)	(c)
Température du substrat (°C)	320	390	420
Taille des Cristallites (nm)	30	37	40
Zn-O bond (cm^{-1}) , $\omega_{\text{échantillon}}$	448	441	440
Contrainte intrinsèque (GPa)	-2.11	-0.76	-0.57
Transmission (%) à $\lambda = 623$ nm	87	86	80
Indice de Réfraction à $\lambda = 623$ nm	1.74	1.90	1.91
Porosité (%)	19.0	9.0	5.9
Résistivité (Ω cm)	7100	79	51

IV.7.3 Détails expérimentaux

Les mesures de photoluminescence ont été effectuées à température ambiante et à l'aide d'un spectromètre à luminescence (**Perkin-Elmer LS-55B, Perkin-Elmer instrument, USA**). La source d'excitation choisie pour cette série de spectres est une lampe à mercure à 313 nm (3.96 eV). La puissance de la lampe excitatrice est de l'ordre de 96 μ W.

La résolution du système expérimental utilisé nous a permis de déterminer la position des pics avec une incertitude relative d'un meV et une résolution de l'ordre de 2 meV.

IV.7.4 Résultats et discussion

L'excitation de bande à bande de ZnO favorise le passage des électrons de la bande de valence à la bande de conduction laissant ainsi des trous dans la bande de valence.

Les trous migrent de la bande de valence vers des niveaux profonds, la recombinaison se produit entre les électrons provenant, soit de la bande de conduction ou des niveaux donneurs peu profonds, et les trous piégés sur des niveaux profonds [92]. Fondamentalement la photoluminescence de ZnO est liée à la présence des trous dans la bande de valence.

Les spectres de photoluminescence des échantillons (a), (b), (c) sont montrés en figure IV.18. Ils mettent en évidence une série de raies localisées environ entre 3.25 et 1.25 eV. Le pic de plus grande énergie respectivement en (a): 3.25 eV, (b): 3.19 eV, (c): 3.12 eV est imputable à la transition radiative de l'exciton libre par recombinaison directe d'un électron de la bande de conduction (E_C), avec un trou situé à proximité du maximum de la bande de valence (E_V) [93]. Ces raies sont accompagnées d'une bande d'émission verte, forte et large, et centrée en (a): 2.52 eV, (b): 2.48 eV, (c): 2.45 eV qui peut provenir de la recombinaison des trous photoexcités avec les électrons des lacunes d'oxygène une fois ionisées [94].

Nous constatons que les deux échantillons (a) et (b) montrent une très forte et large émission verte et une faible émission UV, tandis que l'échantillon (c) a une forte émission UV et une faible émission verte. Le pic vert aux environs de 2.47 ± 0.05 eV est généralement observé et est relié à l'émission de défaut dans ZnO [95].

Il est bien connu que le spectre de la photoluminescence dépend de la stœchiométrie et de la microstructure des couches minces.

ZnO est un oxyde non stœchiométrique contenant des lacunes d'oxygène (V_O) et des interstitiels de zinc (Zn_i). Ces défauts se forment pendant la transformation de l'acétate de Zinc en ZnO durant le processus USP. L'acétate de zinc lui est un réducteur dont la décomposition en composés plus stables nécessite de l'oxygène.

Du fait de l'évaporation rapide de l'eau, qui est la source d'oxygène dans le processus de croissance d'une part, et de la faible concentration de l'oxygène de l'air près du substrat selon la loi des gaz parfaits d'autre part, ZnO est riche en Zn.

Durant le processus rapide d'évaporation-oxydation, les lacunes d'oxygène V_O sont produites en raison de l'oxydation et de la cristallisation partiellement inachevée.

De plus la morphologie lenticulaire et le grand allongement du grain de ZnO engendrent une grande quantité de lacunes V_O .

La couleur rouge de nos couches minces de ZnO déposées à 320°C indique l'existence de niveaux profonds qui font que l'échantillon absorbe les lumières verte et bleue, ceci signifie donc que ZnO formé à partir de la pulvérisation de l'acétate de zinc possède une densité croissante de lacunes d'oxygène V_O .

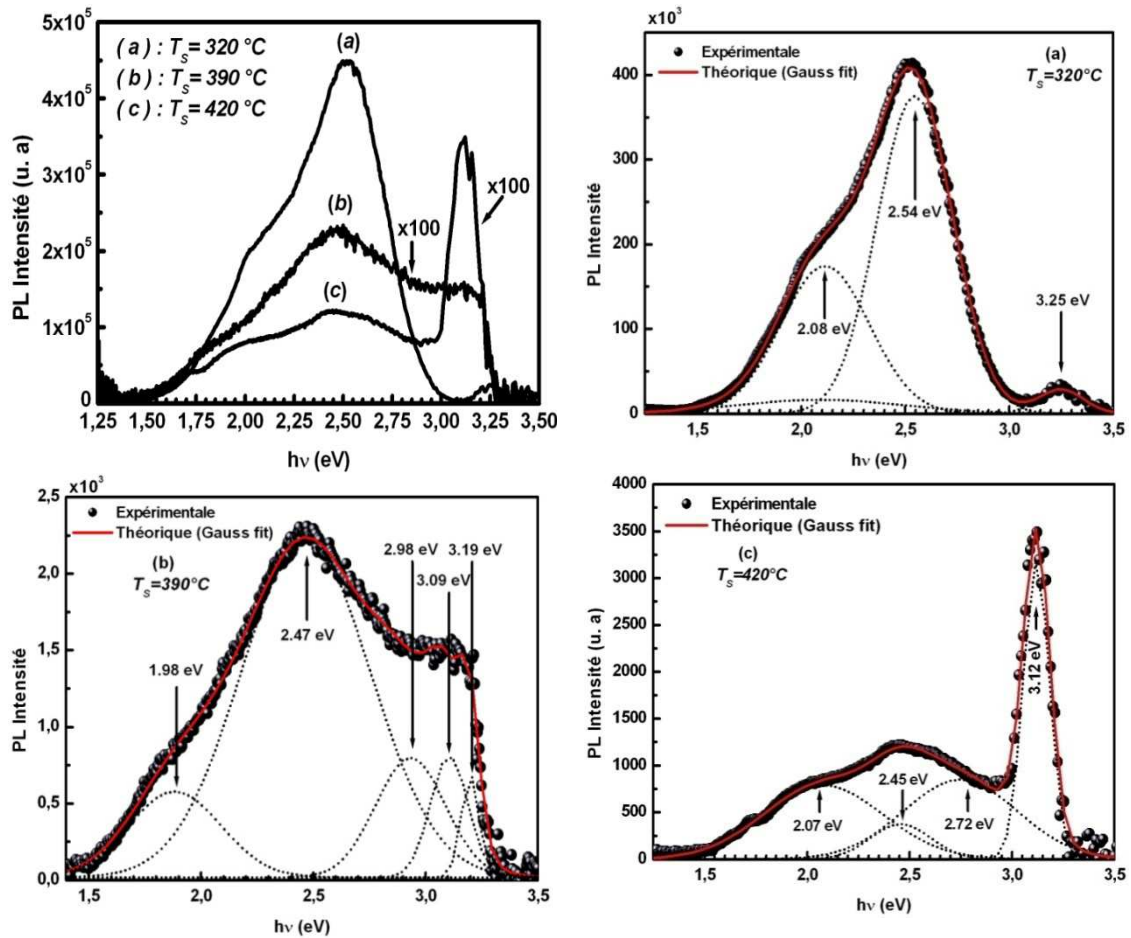


Figure IV.18 : Spectres de photoluminescence enregistrés à température ambiante des films minces de ZnO déposés à (a) $T_s = 320^\circ\text{C}$, (b) $T_s = 390^\circ\text{C}$ et (c) $T_s = 420^\circ\text{C}$.

En outre, la raison probable pouvant être responsable de la contrainte de compression intrinsèque est la distorsion du réseau due à la présence des lacunes V_O . La valeur élevée de la contrainte intrinsèque (2.115 GPa) de l'échantillon déposé à $T_s = 320^\circ\text{C}$, figure IV.18 (a), témoigne de la présence de beaucoup de défauts V_O dans les couches minces, qui accentuent la distorsion du réseau.

Les relaxations du réseau autour de V_O sont grandes et très différentes dans différents états de charge du défaut. Pour les lacunes d'oxygène neutres (V_O^x) les quatre proches voisins Zn sont déplacés vers l'intérieur de 12% de la distance d'équilibre Zn-O, alors que pour les lacunes d'oxygène simplement ionisées (V_O^\bullet) et doublement ionisée ($V_O^{\bullet\bullet}$) les déplacements sont respectivement de plus de 2% et 23% vers l'extérieur [96]. Ces faits indiquent une fois encore que les bandes de luminescences visibles de ZnO sont associées aux lacunes d'oxygène V_O dans les couches minces de ZnO.

L'intensité de l'émission excitonique croît avec l'augmentation de la température de croissance. Les résultats de la photoluminescence concordent avec les changements de structures observées lors des études faites par DRX.

Les intensités des bandes d'émission UV et visible sont en corrélation les unes avec les autres et dépendent de la taille des cristallites.

Comme la taille des cristallites tend à faire augmenter l'intensité de l'émission UV, ceci contribue entre temps à la diminution de l'émission des niveaux profonds.

Le déplacement de la position du pic "red-shift" de photoluminescence que l'on peut observer est en étroite relation avec l'augmentation de la taille des cristallites et de la diminution de la contrainte intrinsèque des couches minces de ZnO.

Quand l'équilibre entre le zinc et l'oxygène est atteint et que les défauts dus à la non-stœchiométrie sont réduits au minimum, le spectre de la photoluminescence est presque exempt d'émission visible. L'absence de l'émission de niveau profond dans le spectre de la PL indique que le matériau est de grande qualité.

L'intensité relative du pic du défaut à ~ 2.5 eV diminue légèrement avec la température du substrat, critère attestant d'une bonne qualité cristalline en termes d'impureté et de défauts structuraux.

Ceci laisse à penser qu'en raison de l'énergie thermique suffisante fournie par l'augmentation de la température de dépôt, les atomes vont vers les sites stables et les impuretés migrent vers les joints de grains. Par conséquent la densité des défauts à l'intérieur du grain est réduite et les propriétés de photoluminescence des couches minces de ZnO se trouvent améliorées.

Pour l'échantillon déposé à $T_s = 420$ °C, la taille moyenne des cristallites voisine de 40 nm est la plus grande que celles de tous les autres échantillons, ces cristallites

sont transparentes, suggérant l'annihilation des défauts des niveaux profonds. Nous concluons que les couches minces qui présentent une forte intensité de l'émission UV ont une grande intensité de DRX et une grande taille de cristallites donc une bonne cristallinité.

Nous avons constaté que la taille des cristallites de ZnO augmente progressivement avec l'augmentation de la température du dépôt et que la couche déposée à $T_s = 320^\circ\text{C}$ est celle qui a les plus petites cristallites (~ 30 nm).

L'intensité de l'émission verte de cet échantillon, avec 19% de porosité, est beaucoup plus forte que celle des deux autres échantillons. Cette observation tend donc à affirmer que les couches ayant la meilleure luminescence verte possèdent une structure poreuse avec de petites cristallites [97].

Par exemple, l'intensité de la luminescence à 2.52 eV de l'échantillon (a) est approximativement 370 fois plus grande que celle de l'échantillon (c) mesurée dans les mêmes conditions d'excitation. D'ailleurs, il a été également proposé que l'émission verte des nanofils de ZnO augmente avec l'augmentation du rapport volume à surface [98]. Ainsi l'échantillon (a) devrait donc aussi donner une intense émission verte en raison de sa grande surface spécifique.

Comme discuté ci-dessus, l'écart à la stœchiométrie de ZnO est amélioré avec l'augmentation de la température du substrat, et la concentration des défauts intrinsèques tels que les lacunes d'oxygène diminue entraînant l'atténuation de la bande verte et l'amélioration de l'émission excitonique.

Par optimisation de la position du pic et la largeur à mi-hauteur des pics Gaussiens, il a été possible d'obtenir un bon ajustement de la combinaison des multi-pics. Les Gaussiennes des pics (lignes en trait), sont indiquées en bas de la figure IV. 18, alors que les lignes continues représentent la combinaison linéaire des pics multi-gaussiens avec un fond constant. Les positions des pics sont marquées. Le traitement mathématique des spectres de la photoluminescence a montré que la large bande du domaine visible se compose de bandes chevauchées.

Cinq bandes dominantes sont caractérisées par 1.75, ~ 2.04 , ~ 2.50 , ~ 2.80 et ~ 3.09 eV. Avec l'augmentation de la taille des cristallites des couches minces de ZnO, un déplacement de la position du pic "red-shift" de la photoluminescence a été observé, la position du pic de l'émission excitonique a varié de 3.25 eV (a) à 3.12 eV (c) sur la figure IV. 18 et le "red-shift" a été de 130 meV. Les largeurs à mi hauteur sont respectivement de 220 meV et 120 meV.

Par comparaison des mesures réalisées sur les mêmes cristaux par différentes techniques, Srikant et al. [99] ont conclu que le gap de la bande interdite de ZnO est de 3.3eV à la température ambiante. Les gaps apparents à 3.1 eV et 3.2 eV ont été attribués à l'existence de transitions bande de valence-donneurs à 3.15 eV qui peuvent dominer le spectre d'absorption quand le volume, distinct de la surface, du cristal est caractérisé.

Comparé au ZnO massif, l'émission visible est élargie et peut être déconvoluée en trois bandes pour chaque échantillon, elle est centrée respectivement à environ 1.75 eV (échantillon (a)), 2.04 ± 0.04 eV (échantillons (a)-(c)), 2.50 ± 0.05 eV (échantillon (a)-(c)) et 2.80 ± 0.08 eV (échantillons (b) et (c)).

La contrainte de compression entraîne une augmentation de la bande interdite. De cette manière l'émission rouge à 1.75 eV (échantillon (a)) pourrait être due à la grande largeur de la bande interdite. Habituellement l'apparition de bandes avec des énergies < 1.77 eV est suivie d'une diminution brutale de la luminescence UV [100]. Ainsi l'existence des centres responsables de ces bandes a pour conséquence l'extinction de la luminescence UV. L'intensité de l'émission rouge à 1.75 eV n'est pas très élevée et l'effet de l'extinction est assez peu prononcé, et l'on peut observer la bande UV sur le spectre de la luminescence. Nous avons spéculé que le processus de recombinaison de l'émission rouge se produit entre les trous photo-générés lié à un état de niveau profond et aux électrons libres de la bande de conduction.

La déconvolution des pics de la luminescence montre clairement l'existence de larges émissions dans la gamme 1.25-2.75 eV centrées aux alentours de 2.0 eV. Cette bande existe dans tous les spectres PL. Ceci signifie que le défaut responsable de la luminescence jaune est inhérent au processus de croissance par la technique USP. En conséquence l'émission jaune dans le présent travail est directement associée aux lacunes d'oxygène.

Précisons que des mesures de résonance paramagnétique électronique (RPE) entrepris par Vanheusden et al. [94] ont permis de conclure que l'intensité de la luminescence verte dans ZnO, variant de 2.34 eV à 2.53 eV, est en très bonne corrélation avec la densité paramagnétique des lacunes d'oxygène une fois ionisées.

Seul l'état une fois ionisé V_O^\bullet peut provoquer l'augmentation de l'émission verte. Il est en outre évident, que ce sont les lacunes d'oxygène V_O qui sont à l'origine du déplacement dans la bande d'absorption optique qui produisent la coloration rouge

dans ZnO recuit dans une atmosphère riche en Zn. Ce déplacement a été trouvé aux alentours de 0.7 eV confirmant la nature relativement profonde des niveaux donateurs des V_O [101].

L'intensité de l'émission verte est fortement influencée par l'état de surface. Grâce donc à la surface spécifique, l'oxygène chimisorbé (adsorbé) a joué un rôle crucial dans le processus de l'émission verte [102]. En se basant sur ceci et sur nos résultats expérimentaux reportés sur la figure IV.18, nous concluons que dans notre cas les défauts V_O^\bullet sont des sources d'émissions vertes à 2.50 ± 0.05 eV.

Les lacunes d'oxygène dans ZnO peuvent produire deux niveaux de donateurs de défauts, le niveau profond à 1.3-1.6 eV et le niveau peu profond à 0.3-0.5 eV au dessous de la bande de conduction [103]. La différence d'énergie entre ce dernier niveau et la bande de valence est de 2.8 eV, ceci est compatible avec l'énergie des photons de l'émission bleue observée dans cette étude après déconvolution des résultats des spectres de la photoluminescence (échantillons (b) et (c)). En conséquence, l'émission bleue à environ 2.8 eV peut être provoquée par la transition d'électron du niveau donneur peu profond de la lacune d'oxygène à la bande de valence.

L'émission violette de ZnO à environ 3.00 eV a été rapportée précédemment dans le cas d'un échantillon déficient en oxygène [104]. Au joint de grain des couches minces de ZnO, la transition des électrons du niveau piège à l'interface vers la bande de valence peut être considérée comme étant à l'origine de l'émission violette.

Pour la série des échantillons ayant fait l'objet de cette étude, les défauts de surface dominants, caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) sont l'hydroxyle, le carboxylate et le groupe alcane de l'acétate.

Le type unidentate du groupe acétate, comparé à d'autres types, est le plus apte à piéger les trous photogénérés près de la bande de valence [105], par conséquent, le pic à 3.09 eV pourrait être relié à un niveau de défaut dans les joints de grains.

L'oxyde de zinc étant très sensible à bon nombre de molécules présentes dans l'air, par exemple H_2O , O_2 ou CO , il est légitime de s'attendre à une forte interaction entre ces molécules et la surface des couches minces de ZnO. Les céramiques poreuses ont l'avantage d'oxyder les joints de grains, donc de produire des états de surfaces accepteurs [106]. Ceci suppose que l'oxygène est adsorbé aux joints de grains entraînant un accroissement significatif de la hauteur

de la barrière de potentiel qui résulte de l'augmentation de la densité d'état de surface [107]. Comme la porosité est inversement proportionnelle à la taille des grains et à la hauteur de la barrière de potentielle, qui diminue lorsque la taille des grains augmente, alors la hauteur de la barrière augmente avec l'augmentation de la porosité. Par conséquent, la porosité entraînera l'augmentation de l'absorption de l'oxygène au niveau de la surface sous l'effet de l'excitation par la lampe à mercure (Hg), ce qui accroît le potentiel de surface et donc plus d'augmentation de la largeur de la zone de déplétion. La surface de la zone de déplétion modifiera les types et les nombres relatifs des lacunes d'oxygène qui peuvent existées dans les couches minces de ZnO. Pendant ce temps, quand la porosité est plus grande, les hauteurs de barrières de la surface du grain deviendront plus grandes entraînant une déplétion complète du grain. Tous les centres V_O^x s'appauvrissent en électrons et se convertissent en V_O^\bullet et $V_O^{\bullet\bullet}$, par voie de conséquence l'émission due à V_O^x ne sera pas observée pour de tels films (échantillon (a)).

Dans notre expérience, le diamètre mesuré de la cristallite de ZnO de l'échantillon (a) est de 30 nm et la porosité de 19%, les grains sont donc en déplétion intense. Par conséquent les pics vert et jaune peuvent être observés en toute évidence; mais le pic bleu sera absent. Comme la porosité diminue jusqu'à atteindre une valeur inférieure à 7% et que la taille des grains devient plus grande alors la largeur de la zone de déplétion diminue, et par conséquent le grain est en une partielle déplétion sous une illumination par une lampe à Hg. En conséquence V_O^\bullet peuvent exister dans la zone de non déplétion et tous les types de V_O liés aux émissions visibles peuvent être observés (échantillons (b)).

On a trouvé que l'excès de zinc au cours de la croissance causait une apparence du pic de PL au alentour de 2.8 eV qui indique que les défauts sont principalement formés sous les conditions riche en zinc ou les conditions stœchiométriques.

Par conséquent à $T_s = 420^\circ\text{C}$, seules les centres $V_O^{\bullet\bullet}$, dans la zone de déplétion (V_O^\bullet présents en quantité négligeable), et les centres V_O^\bullet , dans la zone de non déplétion, peuvent servir de centres de luminescence émettant respectivement la lumière jaune et bleue. Ces trois transitions sont en fait impliquées dans les différentes régions du grain en raison des changements dans la chimie des défauts [108].

Grâce à la variation de la largeur de la zone de déplétion et à la modification du type et du nombre relatif de lacunes d'oxygène, l'émission visible des films ZnO a été trouvée dépendante de la porosité.

Pour ZnO monocristallin, formé dans les conditions stœchiométriques et en l'absence des effets liés à la surface et à la porosité, les seuls pics observés sont ceux de l'émission UV.

En nous basant sur les mécanismes représentatifs de l'émission verte [97, 107- 109], nous avons résumé sur la figure IV. 19, la discussion des modèles de recombinaison de l'émission photoluminescente des couches minces ZnO (riche en zinc) déposées par la technique USP.

Ce modèle nous permet de mieux comprendre les mécanismes de transition de l'émission de la photoluminescence de ZnO développé dans les conditions, soit stœchiométriques ou riche en zinc.

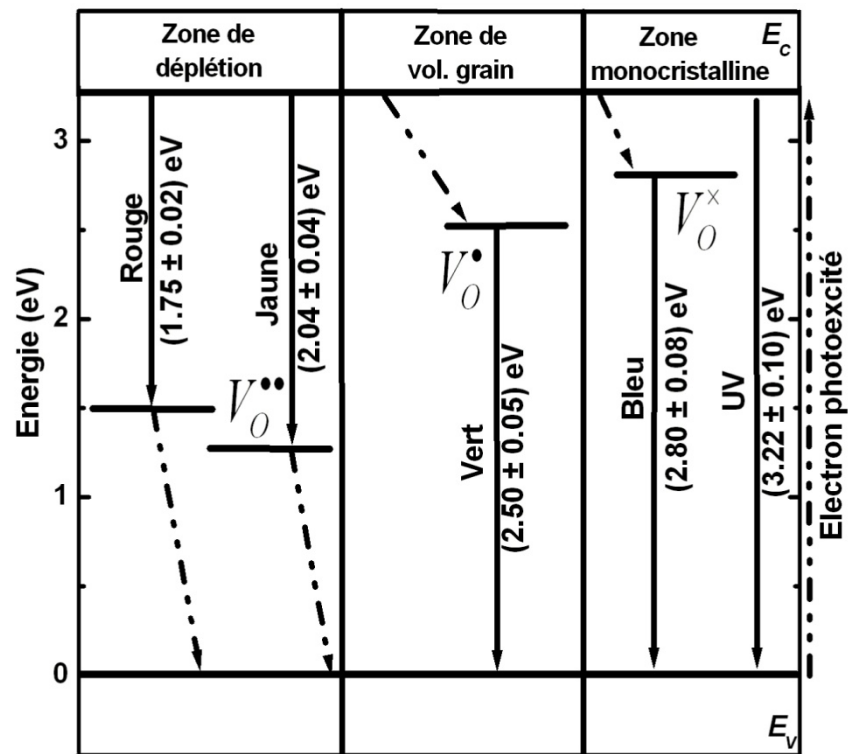


Figure IV. 19 : Modèles de recombinaison de l'émission photoluminescente des couches minces de ZnO déposées par la technique USP.

Enfin une conclusion très importante est tirée des résultats du FTIR et de la photoluminescence. Les changements de composition en oxygène peuvent être évalués indirectement par la variation de l'intensité de la bande spectroscopique IR à 437 cm^{-1} (E_2 (élevé) ; le mode de ZnO hexagonal), car ce mode ne concerne que les vibrations du sous-réseau d'oxygène [110].

Puisque une relation directe est prévue pour le groupe spectroscopique à $448 \pm 8 \text{ cm}^{-1}$ avec le mode de déformation d'atomes d'oxygène, l'intensité de ce pic est donc très sensible au désordre du sous-réseau d'oxygène résultant de la non-stœchiométrie [111].

Selon l'intensité du pic IR à $\sim 448 \pm 8 \text{ cm}^{-1}$ des couches minces de ZnO non dopées déposées à 320°C , 390°C et 420°C , la densité de lacunes d'oxygène pour les couches minces déposées à 320°C et dont l'intensité FTIR est très faible devrait être beaucoup plus grande que celle des films élaborés à $T_s = 420^\circ \text{C}$, ce qui est cohérent avec le résultat de caractérisations des Photoluminescences.

Par conséquent, l'intensité PL de l'émission verte ($\sim 2.48 \text{ eV}$) est inversement proportionnelle à l'intensité de l'absorbance FTIR de la bande spectroscopique à $\sim 447 \text{ cm}^{-1}$.

IV.8 Conclusion du chapitre IV

Nous avons entrepris une caractérisation approfondie des films minces déposés par USP dont nous disposons pour l'accomplissement de ce travail de thèse. Il a tout d'abord été montré que les propriétés des films minces tels que l'axe d'orientation préférentielle, le diamètre des cristallites, ainsi que le gap optique se sont révélés être fortement tributaire de la température et de la vapeur d'eau. En effet, une transition dans la microstructure de ZnO est apparue aux environs de 390°C , passant d'une orientation préférentielle perpendiculaire aux plans cristallographiques (100) à une orientation préférentielle perpendiculaire aux plans cristallographiques (002) et d'une morphologie lenticulaire à une morphologie circulaire. Aux températures intermédiaires comprises entre 350°C et 390°C , cette orientation préférentielle s'est perdue pour laisser place à une croissance quasiment aléatoire. L'augmentation de la quantité d'eau de 50 ml à 90 ml a favorisé l'orientation (002) et a réduit considérablement le niveau de contamination par le carbone résiduel.

L'ajout d'un gaz réactif, comme la vapeur d'eau, modifie la cinétique de dépôt et permet d'abaisser la température d'obtention des films. La température de dépôt peut en effet descendre jusqu'à 330°C si l'on opère à une pression de 100ml [112].

La résistivité électrique des couches minces de ZnO s'avère être fonction des lacunes d'oxygène V_O , des contraintes intrinsèques, du rapport surface à volume et de la porosité.

Trois échantillons représentatifs de la série en température de nos dépôts de ZnO ont été caractérisés en photoluminescence dans le but d'étudier leur qualité structurale ainsi que leur pureté cristalline. Les résultats obtenus ont montrés l'existence de bandes d'émission UV et verte.

A mesure que la température du substrat augmente, l'intensité du pic UV augmente, alors que l'intensité du pic visible diminue. Un déplacement "red-shift" en relation avec l'augmentation de la température du substrat a été observé pour l'émission excitonique et a été attribué à la contrainte de compression intrinsèque présente dans les films. Nous avons pu confirmer que les lacunes d'oxygène sont le facteur prépondérant responsable des larges émissions visibles. L'intensité de l'émission verte à ~ 2.5 eV environ a augmenté considérablement avec la diminution de la température de dépôt. Les raisons attribuées à ce phénomène peuvent être les lacunes d'oxygène V_O , la contrainte intrinsèque, le rapport de surface-à-volume et la porosité dans l'échantillon qui augmentent aux basses températures du substrat.

Les résultats de caractérisations des PL et FTIR ont montré que l'intensité PL de l'émission verte (~ 2.48 eV) est inversement proportionnelle à l'intensité de l'absorbance FTIR de la bande spectroscopique à ~ 447 cm^{-1} .

Chapitre V

ZnO dopé au magnésium (Mg)

V.1 Introduction

Les propriétés des semiconducteurs sont en grande partie régies par la quantité de porteurs de charge qu'ils contiennent. Ceux-ci peuvent être des électrons ou des trous. Le dopage d'un matériau consiste en l'introduction, dans sa matrice, d'atomes étrangers. Ces derniers se substituent alors à certains atomes initiaux et introduisent davantage d'électrons ou de trous modifiant les propriétés électriques et optiques des semiconducteurs. De fait, l'incorporation de telles impuretés influe sur la position du niveau de Fermi (E_F), localisé précisément au milieu de la bande interdite dans le cas d'un semiconducteur intrinsèque.

Le niveau de Fermi est un paramètre important car l'état de charge des défauts d'un semiconducteur peut changer en fonction de la position de E_F dans le gap. A basse température, le niveau de Fermi se trouve près de la bande de conduction pour les matériaux dopés avec des impuretés de type donneur (resp. accepteur) peu profondes. Lorsque la température augmente, les porteurs intrinsèques deviennent dominants et E_F évolue vers le milieu de la bande interdite.

La principale grandeur qui caractérise l'oxyde de zinc est sa large bande d'énergie interdite qui limite la création des porteurs intrinsèques n_i thermiquement activés.

L'oxyde de zinc est un matériau de choix pour une application dans les dispositifs optoélectroniques tels que des cellules solaires [113] et miroirs d'affichage à cristaux liquides [114,115]. Cependant ZnO présente des limites dans l'application dans le cas des dispositifs optiques car son gap n'est pas assez large.

Ceci justifie le dopage de ZnO par l'élément Mg pour l'obtention de l'alliage ternaire $Zn_{1-x}Mg_xO$. Ce nouveau matériau qui présente une plus large bande interdite que ZnO a reçu une grande attention en raison de ses applications potentielles dans les dispositifs optoélectroniques en ultraviolet [116,117]. Ces nouvelles couches minces $Zn_{1-x}Mg_xO$ ont émergé comme l'un des composés importants des semiconducteurs en raison de la forte énergie de liaison et de la bande interdite qui varie entre 3.37eV et 6.7eV. Cet écart est fonction de la teneur d'ajout de Mg de 0.0 jusqu'à 1.0.

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

Selon la théorie de Schmidt-Grund, la teneur en Mg dans $Zn_{1-x}Mg_xO$ est avantageuse dans le cas des émetteurs de lumière excitonique [118]. De plus, les applications de la couche de $Zn_{1-x}Mg_xO$ sur une couche de chalcopyrite peut améliorer l'efficacité globale en diminuant la perte de l'absorption [119,120]. La couche de $Zn_{1-x}Mg_xO$ peut aussi être utilisée dans les puits quantiques multiples ZnO/ZnMgO [121].

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

Les couches minces de $Zn_{1-x}Mg_xO$ sont également utilisées dans la fabrication de fenêtres intelligentes grâce à la possibilité de modulation de la lumière transmise.

Des lasers à base de couches minces de $Zn_{1-x}Mg_xO$ ont été réalisés par Chan et al. [122], et sont obtenus par jets moléculaires assistés par plasma, en vue de les appliquer dans des dispositifs photoniques. Récemment, une méthode d'électrodéposition des ions a été développée pour des applications dans des dispositifs photovoltaïques [123].

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

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

Selon le diagramme de phase binaire [124], la solubilité de Mg dans ZnO est limitée au maximum à seulement 4% d'atomes, et la maille conserve son unité de structure hexagonale. Ce problème peut être surmonté en utilisant des dépôts USP, ainsi il est possible de fabriquer des films en solution solide bien supérieure à la limite de solubilité thermodynamique.

Contrairement à ceci, la solubilité de ZnO dans MgO est de 40 à 50 % d'atomes [125]. Les travaux effectués jusqu'à présent indiquent que la limite de solubilité de Mg dans ZnO dépend des paramètres de croissance et de la technique utilisée.

Les techniques de dépôt, comme l'ablation laser (PLD) ont montré une limite de solubilité de 33% d'atomes de Mg dans ZnO [126], tandis que ceux élaborés par MOVPE, et par la pulvérisation ont montré une augmentation de la solubilité de respectivement 46 et 49% d'atomes [127,128].

L'objectif de cette étude est de synthétiser des films transparents $Zn_{1-x}Mg_xO$ par technique de pulvérisation ultrasonique à une température de dépôt de 410°C et étudier l'effet de la teneur en Mg dans la gamme ($0 \leq x \leq 0.3$) sur les propriétés structurales et optiques de ces films.

V.2 Détails expérimentaux

Les films minces de $Zn_{1-x}Mg_xO$ de diverses compositions ont été déposés sur substrats de verre par la technique de pulvérisation ultrasonique (USP) dont les détails de la procédure de dépôt sont décrits au chapitre II.

Les films ont été préparés à partir d'une solution contenant 2.2 g de $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (pureté 99.9%); différentes quantités d'acétate de Magnésium dihydraté $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$; 50ml H_2O (désionisée) ; 40ml de méthanol (CH_3OH) (pureté 99.5%), et 60 ml d'éthanol (C_2H_5OH) (pureté 99.5%). Quelques gouttes d'acide acétique (CH_3COOH) sont ajoutées à la solution de départ pour empêcher la formation d'hydroxydes.

Les substrats ont été d'abord dégraissés dans un bain de trichloréthylène; rincer à l'eau distillée ; puis à l'acétone pendant 10 min; rinçage à l'eau distillée; lavage dans le méthanol à température ambiante dans un bain à l'ultrason pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat ensuite ils sont nettoyés dans un bain d'eau distillée à l'ultrason et enfin le séchage.

Les divers paramètres tels que la distance entre le bec de pulvérisation et le substrat, la vitesse de dépôt, la température de dépôt ont été optimisées pour obtenir des films de bonne qualité.

Les dépôts ont été obtenus à l'air libre et réalisés sur des substrats en verre sodocalcique (couvre-objets pour microscope) de dimensions : longueur \times largeur \times épaisseur : $30 \times 12 \times 1.2\text{mm}^3$ à une température de 410°C et un temps de dépôt de 30 minutes.

La morphologie des films $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ a été examinée par un microscope électronique à balayage de type (**JEOL JSM7600F**). Les morphologies de surface ont été mesurées par microscopie à force atomique "**AFM-Pacific Nanotechnology, Inc.**

Les mesures réalisées ont permis de sonder une taille d'image de $2,34 \times 2,34 \mu\text{m}^2$. L'analyse de rugosité a été accomplie par le logiciel SPIP 5.1.5 (ImageMetrology). Les rayons-X sont produits à partir d'une source de radiation $\text{CuK}\alpha$, ayant des longueurs d'onde ($\lambda(\text{K}\alpha 1) = 0,15406 \text{ nm}$ et $\lambda(\text{K}\alpha 2) = 0,15444 \text{ nm}$). La vitesse de balayage (2θ) est de $1^\circ/\text{min}$ avec un pas de 0.01671° . Les données ont été recueillies sur un diffractomètre **Philips X'Pert PRO**.

L'identification des différents pics de diffraction mesurés sur les échantillons de ZnO a été faite respectivement à partir du spectre de diffraction des rayons-X (XRD) d'une poudre de ZnO et une poudre de MgO stœchiométrique standard, selon la table JCPDS 36-1451 et JCPDS 45-0946.

V.3 Propriétés structurales

Les images MEB des films minces de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ déposés sur substrat de verre par spray pyrolyse à ultrasons à 410°C font l'objet de la figure V.1. La surface du film $\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.10}$ peut être jugée de qualité satisfaisante. La distribution colonnaire, les cristallites de formes hexagonales sont réparties de façon presque égale sur toute la surface. La taille de la plupart des cristallites a été estimée entre 20 et 100 nm.

Le spectre de diffraction de la figure V.2 met en évidence une forte orientation de croissance préférentielle selon l'axe-c de la phase wurtzite.

L'augmentation de la teneur en Mg conduit à un changement radical dans la structure. En effet, un type mixte de croissance des grains a été observé dans le cas de films à teneur en Mg supérieure ou égale à 0.26 avec un grand changement dans

la morphologie. L'apparition de cristallites à base carrée et/ou rectangulaire sur les clichés MEB des échantillons élaborés à des teneurs en Mg ($x = 0.26$) est le critère premier attestant de la présence de la phase cubique.

Les observations MEB des échantillons élaborés à des teneurs $x = 0,10$ et $x = 0,26$, montrent que les colonnes de forme hexagonale contiennent des quantités de Mg moins importantes que celles des particules de forme cubique.

L'augmentation rapide de la teneur moyenne en Mg dans ces films suggère donc que la phase cubique accueille plus facilement le magnésium que la phase hexagonale.

La morphologie du film $Zn_{0.7}Mg_{0.3}O$ se compose de nanotiges ramifiées bien définies. Les nanotiges implantées dans le dépôt ont des dimensions de 20-80 nm de diamètre et environ 0,5 à 1 mm de longueur.

La figure V.2 montrent les tendances DRX des films $Zn_{1-x}Mg_xO$ déposés sur substrat de verre par la méthode USP et pour différentes composition en Mg ($x = 0,00, 0,10, 0,26, 0,30$).

Les pics de diffraction sont facilement indexés sur la base de la structure hexagonale de ZnO (P63m / c, $a = 0,3249$ nm et $c = 0,5205$ nm, JCPDS 36-1451) et la structure cubique de MgO (Fm3m, $a = 0,4211$ nm, JCPDS 45-0946).

Les clichés DRX en mode 2 θ , réalisés sur des dépôts obtenus avec des concentrations en Mg $x \leq 0,10$ montrent une forte orientation préférentielle le long de l'axe (002) en plus d'un pic (101) correspondant à la phase wurtzite ZnO sans aucune autre phase d'impureté (MgO ou Mg) au moins dans les limites de détection de la diffraction de rayon X.

Ce résultat indique clairement que Mg^{2+} peut être incorporé dans le réseau de ZnO élaboré par méthode Spray pyrolyse sans qu'aucune ségrégation de phases n'a lieu dans ces films.

Nous avons constaté une faible intensité des pics (002) et le spectre est dominé par la réflexion (101) dont l'intensité a fortement augmenté avec l'augmentation de la teneur en Mg. Les spectres DRX des films élaborés à des concentrations supérieures ($x \geq 0,26$) mettent en évidence des pics de la structure cubique en plus des raies de la structure wurtzite.

La présence du pic (002) de la structure wurtzite avec le pic (200) de la phase cubique pour des teneurs en Mg $x \geq 0,26$ indique la coexistence de deux phases.

La transformation de phase observée pour des teneurs croissantes en Mg est attribuable au fait que lorsque les atomes Mg et Zn se lient à l'atome d'oxygène,

l'atome de Mg perd plus facilement des électrons que l'atome de Zn en raison de la différence d'électronégativité de Pauling (1,31 pour le Mg est inférieure à 1,65 pour le Zn).

Une étude des paramètres de maille a été réalisée à faible dopage. Lorsque la quantité de magnésium augmente dans la structure, les pics de diffraction (002) et (200) se déplacent vers des angles plus élevés ce qui se manifeste par une compression de l'axe- c. Une diminution du paramètre (c) de 0,5196 nm (x = 0,00) à 0,5186 nm (x = 0,10) a été reportée tandis que le paramètre (a) lui a montré une augmentation monotone de 0,3244 nm (x = 0,00) à 0,3253 nm (x = 0,10).

L'ion Mg^{2+} possède un rayon ionique $r(Mg^{2+})$ de 0,57 Å qui est plus petit que celui du Zinc $r(Zn^{2+}) = 0,60$ Å. Comme le Mg substitue le Zinc, la structure du ZnO devrait donc se comprimer d'où l'observation de la diminution du paramètre de maille c.

L'analyse de la surface des films $Zn_{1-x}Mg_xO$ par microscopie à force atomique a montré l'influence significative du dopage Mg sur la morphologie des couches minces de ZnO. Le type d'images en trois dimensions AFM des films $Zn_{1-x}Mg_xO$ déposés à 410 °C pour différentes concentrations en Mg est illustré en figure V. 1.

Les analyses AFM effectuées sur plusieurs zones de $2.34 \times 2.34 \mu m^2$ révèlent une rugosité de surface efficace des films minces de ZnO d'environ 72 nm.

L'image AFM de la couche nanostructurée de l'échantillon $Zn_{0,9}Mg_{0,1}O$ montre la formation de colonnes compactes uniformément réparties sur toute la surface du film. La rugosité de ces dépôts est beaucoup plus faible (≈ 22 nm RMS) que celle des films de ZnO. Ce résultat est en accord avec les observations faites par microscopie électronique à balayage.

A l'inverse, le dépôt réalisé à concentration plus élevée $Zn_{0,74}Mg_{0,26}O$ présente une rugosité de surface presque deux fois plus élevée (~ 141 nm) que celle du film de ZnO.

La rugosité de surface efficace des films minces $Zn_{0,7}Mg_{0,30}O$ est d'environ 43 nm.

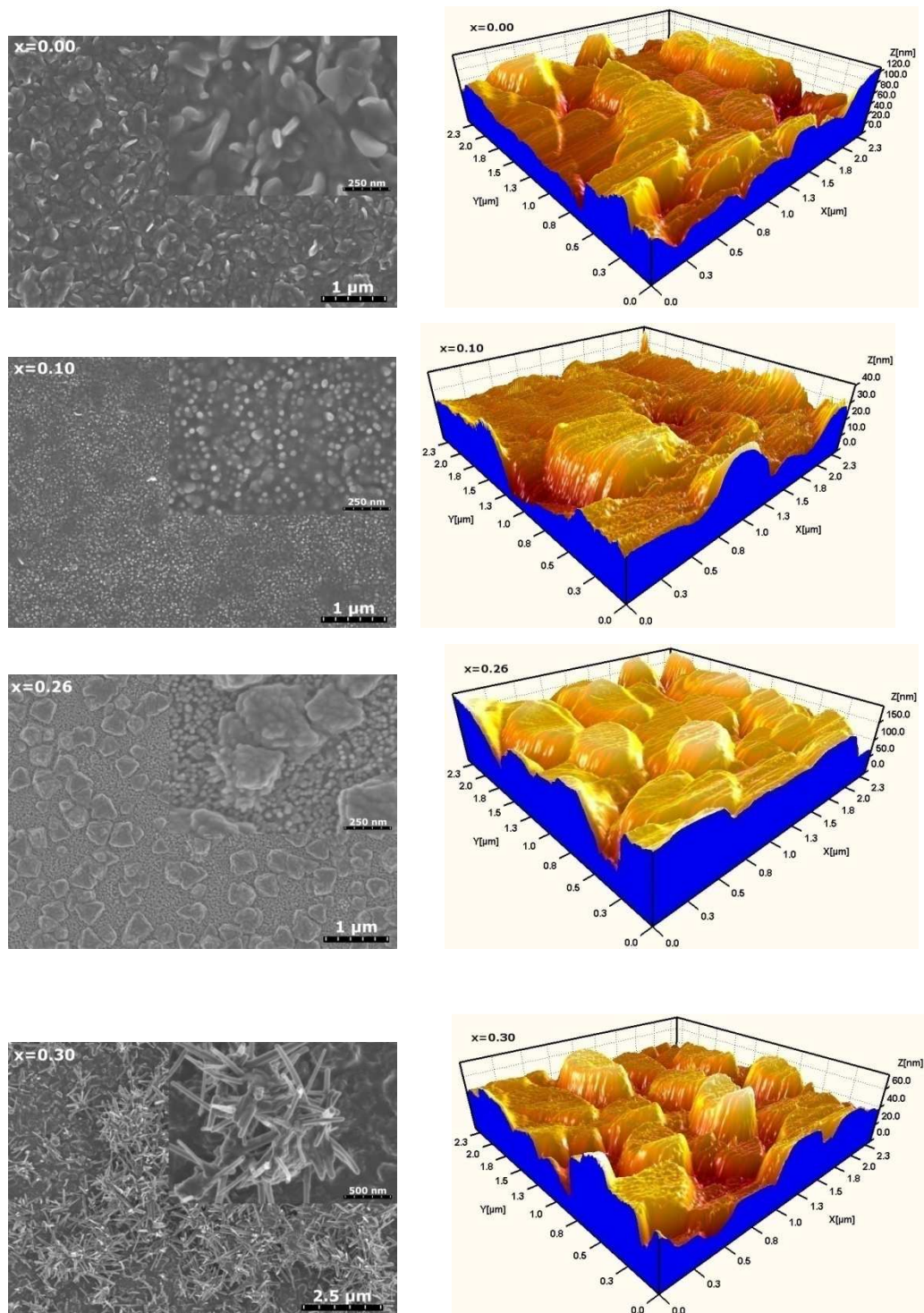


Figure V.1 : Micrographies MEB et AFM de la surface de couches minces de $Zn_{1-x}Mg_xO$ déposées sur substrat de verre par la technique USP à $T_s = 410^\circ C$.

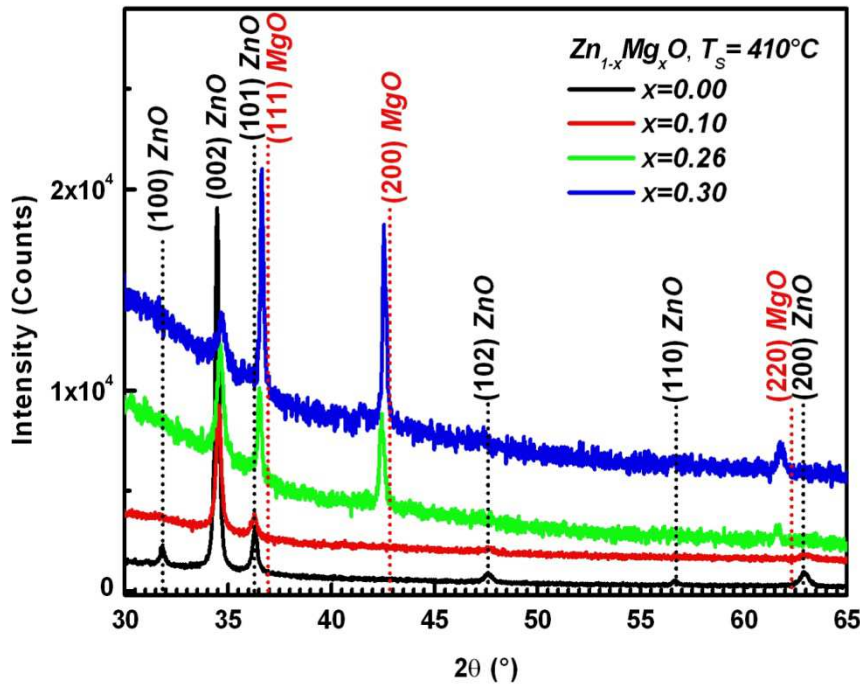


Figure V.2 : Spectres de diffraction de rayon X des couches minces $Zn_{1-x}Mg_xO$ déposées à 410°C pour différentes concentrations en Mg.

V.4 Propriétés optiques

La modification de la structure des films dopés avec différentes concentrations en Mg et la variation de leurs propriétés optiques ont été suivies par spectroscopie d'absorption UV/Visible. (figure V. 3).

Les spectres de transmission optique des films élaborés à 410°C sont transparents dans un large domaine de longueur d'onde. Dans le domaine visible, les échantillons présentent une transmission élevée (50 et 84 %, selon la concentration en Mg).

Un décalage de la transmission vers les courtes longueurs d'ondes est observé avec une augmentation de la teneur en Mg et peut être dû aux nouveaux défauts mis en place lors de la substitution d'atomes Mg au réseau ZnO.

Pour le film Zn_{0,9}Mg_{0,1}O, la transmittance moyenne dans la région de longueur d'onde visible ($\lambda = 400-800$ nm) est supérieure à 84% et a présenté une coupure nette dans le domaine ultraviolet. Celle du film Zn_{0,74}Mg_{0,26}O est égale à environ 50%. Cette dégradation de la transmission optique pourrait être attribuée à l'augmentation de la diffusion de la lumière due à la rugosité de surface représentée sur les figures V.1.

La bande interdite de ces films a pu être contrôlée de 3.26 eV à 3.93 eV pour des teneurs en Mg variant (de $x = 0.00$ à $x = 0.30$).

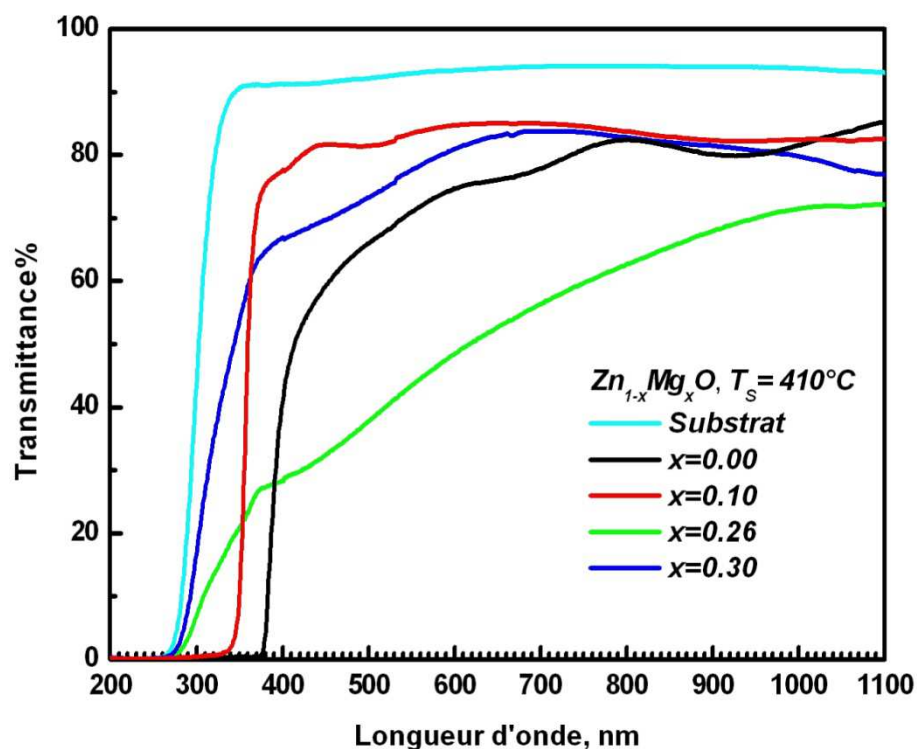


Figure V.3 : Spectres de transmission (UV visible) des couches minces $Zn_{1-x}Mg_xO$ déposées à $410\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour différentes concentrations en Mg.

Des mesures de photoluminescence ont été réalisées à température ambiante. Un dispositif à couplage de charge (CCD), détecteur (Spectrum One) et monochromateur HR460 Jobin Yvon-Spex ont été utilisés pour disperser et détecter l'émission des films $Zn_{1-x}Mg_xO$. La longueur d'onde d'excitation choisie pour cette série de mesures est de 300nm. Le signal du film ZnO est enregistré en utilisant une source de 320 nm. Les spectres de photoluminescence des échantillons $Zn_{1-x}Mg_xO$ sont montrés en figure V.4. Ils mettent en évidence deux bandes, l'une d'elle est lié à l'émission UV de 3.237 à 3.468 eV et l'autre est liée à une émission large visible localisée entre 1.9 et 2.84 eV et centrée à 2.67 eV. Elle est communément attribuée aux lacunes d'oxygène neutres de ZnO [129]. La bande bleu à $\sim 2.67\text{ eV}$ est plus ou moins

négligeable, ce qui implique que les films $Zn_{1-x}Mg_xO$ sont presque exempts de défauts et de haute qualité.

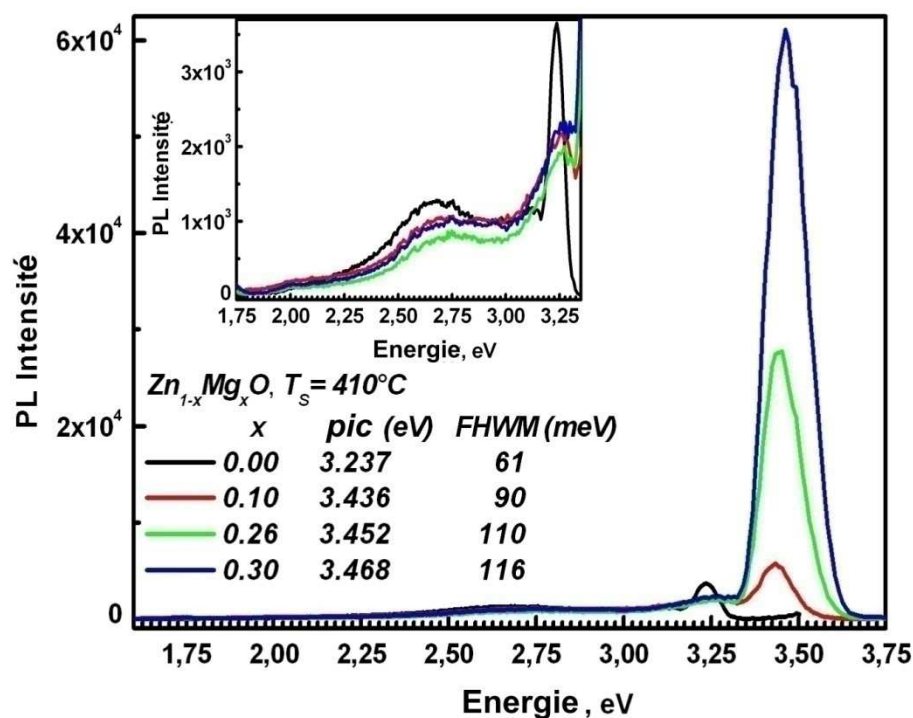


Figure V.4 : Photoluminescence des couches minces $Zn_{1-x}Mg_xO$ déposées à 410 °C pour différentes concentrations en Mg.

Un décalage vers le bleu de l'émission à proximité du bord de la bande avec l'augmentation de la teneur en Mg a été constaté, ce qui est en accord avec les spectres de transmission. Le pic d'émission est accordé à partir de 3.237 eV à 3.436 eV lors de l'augmentation de la teneur x de 0.00 à 0.10. Ainsi, les films $Zn_{1-x}Mg_xO$ ne sont pas seulement des matériaux prometteurs émettant de la lumière ultraviolet, mais peuvent aussi être considérés comme couches actives pour l'ingénierie de bande interdite comme puits quantiques.

Précisons enfin que nos résultats de photoluminescence ont permis de déceler un décalage vers le bleu égal à ~ 0.23 eV pour la gamme de composition jusqu'à 30% de Mg. Il a ainsi été démontré qu'en ce qui concerne l'ingénierie de bande interdite des films, les propriétés de luminescence accordables ont été atteintes.

Des résultats similaires ont été rapportés pour des nanocristaux de $Zn_{1-x}Mg_xO$ synthétisés par une méthode de décomposition thermique de zinc et d'acétate de magnésium ainsi que par la technique PLD, et où un décalage vers le bleu respectivement de ~ 0.25 et 0.4 eV a été observé sur la PL, pour la gamme de composition $\sim 30\%$ [130,131].

En outre, les largeurs à mi-hauteur (FWHM) du pic UV des films $Zn_{1-x}Mg_xO$ pour des teneurs en Mg ($x = 0.00, 0.10, 0.26$ et 0.30) sont respectivement égales à 61, 90, 110 et 116 meV.

L'élargissement du pic UV des films $Zn_{1-x}Mg_xO$ est probablement dû à une augmentation des fluctuations de composition et au désordre du réseau dans ces films causée par l'addition de Mg.

La détermination du rapport de l'émission (UV) à l'émission du niveau profond (DLE) est une donnée cruciale pour obtenir des informations quant aux propriétés optiques des échantillons.

Les rapports de UV / DLE pour les films $Zn_{1-x}Mg_xO$ avec différentes concentrations en Mg ($x = 0.00, 0.10, 0.26$ et 0.30) sont environ égales respectivement à 3, 6, 32 et 58. L'intense pic de l'émission UV et la faible émission du pic visible indique que le film $Zn_{0.7}Mg_{0.3}O$ à 30% de Mg a de bonnes propriétés d'émission et peu de défauts. Les sommets (DLE) et les intensités des films $Zn_{1-x}Mg_xO$, illustrés en insert de la figure V.4 montrent un changement très faible avec l'augmentation en Mg. Enfin, les multiples émissions de photoluminescence UV des films $Zn_{1-x}Mg_xO$ peuvent être attribués à un effet de séparation de phase : le pic à basse énergie de 3.26 eV (en insert de la figure V.4) est dû à la phase pure de ZnO correspondant à la structure wurtzite, tandis que celui d'énergie PL plus élevée correspond à des phases de composition Mg plus importantes, dont certaines sont de structure cubique.

V.5 Analyse des dépôts de $Zn_{1-x}Mg_xO$ par spectroscopie infrarouge

Les spectres des échantillons $Zn_{1-x}Mg_xO$ enregistrés dans les conditions expérimentales énumérées dans la figure V. 5, montrent une série de bandes d'absorption dans la gamme 4000-400 cm^{-1} . Cette région spectrale englobe plusieurs modes d'allongement qui sont clairement représentés impliquant les liaisons carbone hydrogène, carbone oxygène ainsi que les liaisons Zn-O. Une bande d'absorption révélant les propriétés vibratoires de $Zn_{1-x}Mg_xO$ est observée pour chaque échantillon dans l'ordre de 430-440 cm^{-1} . Des bandes communes existent dans tous les cas, comme la bande large de OH autour 3420 à 3644 cm^{-1} , et la bande de vibration H_2O à 1640 cm^{-1} . La très grande surface spécifique de ces matériaux entraîne une rapide adsorption de l'eau de l'atmosphère.

Les calculs théoriques prédisent les vibrations O-H (libres) dans ZnO allant de 3216 à 3644 cm^{-1} , dépendant de la configuration et du nombre d'atomes d'hydrogène dans le complexe [132]. La nature hygroscopique du ZnO est due aux groupes hydroxyles. Trois pics d'intensité très faible à 2850 cm^{-1} , 2920 cm^{-1} et 2960 cm^{-1} sont observés et sont dus à des vibrations d'élongation C-H des groupes alcane. Ces pics spécifiques sont en bonne corrélation avec les fréquences observées de l'élongation symétrique C-H₂ (2855±10 cm^{-1}), l'élongation asymétrique C-H₂ (2926±10 cm^{-1}), et l'élongation asymétriques C-H₃ (2962±10 cm^{-1}) d'hydrocarbures saturés [133, 134]. L'absorption à ~ 2370 cm^{-1} est due à la présence de CO₂ moléculaire dans l'air.

Dans nos expériences, le mode de vibration autour de 520 cm^{-1} est également observé dans les films minces de $Zn_{1-x}Mg_xO$, il représente le mode intrinsèque de ZnO induit par la substitution de Mg^{2+} , comme suggéré par Yang et al. [135] et est attribué à des défauts intrinsèques du réseau hôte de nanostructures ZnO dopées Mg. De plus, les modes anormaux (MA) à environ 520 cm^{-1} n'ont pas été observés dans les travaux précédents pour les systèmes $Zn_{1-x}Mg_xO$. Nous suggérerons provisoirement que les modes locaux de vibration (MLV) sont liés au magnésium. L'équation (1) [136] nous donne une estimation approximative de la fréquence Mg liée au MLV à partir de la

masse effective réduite $\mu = \left(\frac{1}{M} + \frac{1}{m} \right)^{-1}$ de ZnO et de MLV:

$$\frac{\omega(MLV)}{\omega(ZnO)} \approx \sqrt{\frac{\mu_{ZnO}}{\mu_{MLV}}} \quad (1).$$

La masse molaire $M_{Zn}=65.38$ g/mol, $M_{Mg}=24.305$ g/mol, $M_O=16$ g/mol.

$$\mu_{Zn-O} = [(1/65.38)+(1/16)]^{-1} = 12.854 \text{ g/mol}$$

$$\mu_{Mg-O} = [(1/24.305)+(1/16)]^{-1} = 9.6484 \text{ g/mol}$$

$$\mu_{Zn-Mg} = [(1/24.305)+(1/65.38)]^{-1} = 17.718 \text{ g/mol}$$

$$\omega_{Zn-Mg}(MLV) \approx \omega(ZnO) \sqrt{\frac{\mu_{ZnO}}{\mu_{MLV}}} \approx 437.7 \times \sqrt{\frac{12.854}{17.718}} \approx 372.81 \text{ cm}^{-1}$$

$$\omega_{Mg-O}(MLV) \approx \omega(ZnO) \sqrt{\frac{\mu_{ZnO}}{\mu_{MLV}}} \approx 437.7 \times \sqrt{\frac{12.854}{9.6484}} \approx 505.21 \text{ cm}^{-1}$$

En utilisant $\omega(ZnO-E_{2(\text{élevé})}) = 437.7 \text{ cm}^{-1}$ mesurée à partir des films minces de ZnO, nous avons obtenu respectivement les valeurs de 373 et 505 cm^{-1} pour MLV de Mg sur les sites de substitution O et Zn dans le réseau de ZnO. Les fréquences calculées des MLV pour les paires Mg-Zn et Mg-O sont assez proches des valeurs expérimentales de 383 et 520 cm^{-1} . Néanmoins, la ligne autour de 520 cm^{-1} a également été observée dans les spectres Raman de ZnO dopé par Fe, Sb, Al, N, et Ga-N [137,138].

En raison des grandes différences de masse entre les espèces dopantes, ce mode 520 cm^{-1} doit être lié à des défauts intrinsèques du réseau hôte plutôt que le MLV susmentionnés. Par conséquent, une autre explication possible sur la bande 520 cm^{-1} peut être attribuée à des défauts du réseau hôte induite par l'incorporation de Mg.

En raison des différences dans les rayons ioniques des impuretés Mg et les ions hôtes, lorsque des ions Mg^{2+} occupent les sites Zn, certains défauts du réseau ou l'introduction de nouveaux défauts intrinsèques du réseau hôte sont activés.

En conséquence, certains modes de vibrations supplémentaires, caractéristiques des vibrations induites par substitution, apparaissent dans les spectres FTIR et sont probablement liés à l'intensité élevée d'émission du niveau profond.

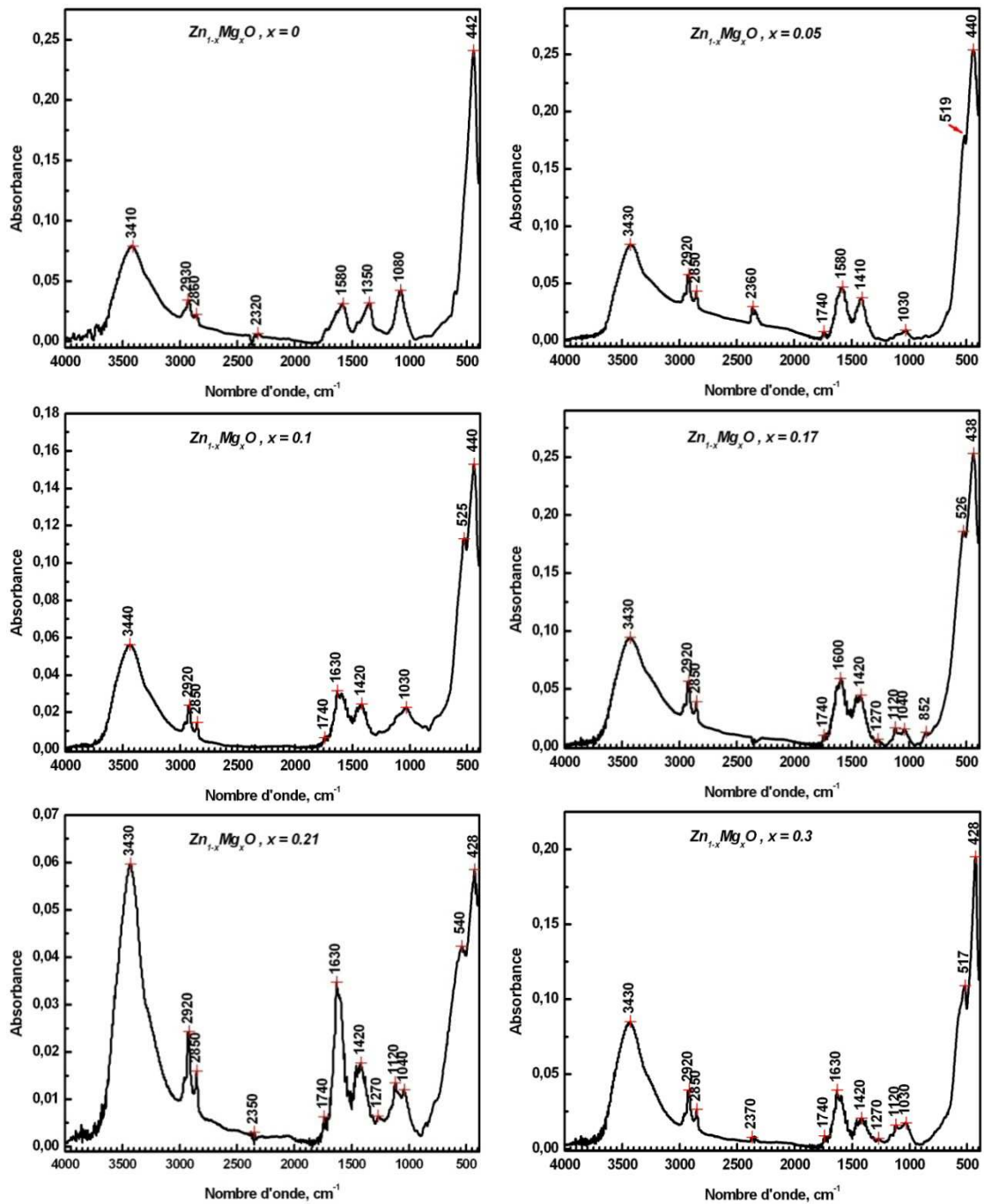


Figure V. 5 : Spectres infrarouges à transformée de Fourier du produit gratté de couches minces $Zn_{1-x}Mg_xO$ déposées sur substrat de verre par la technique USP à $T_s = 410^\circ C$.

V.6 Conclusion du chapitre V

Les couches minces de $Zn_{1-x}Mg_xO$ ont été préparées par la technique de pulvérisation ultrasonique utilisant l'acétate de zinc dihydraté et l'acétate de magnésium dihydraté dissous dans du méthanol, de l'éthanol et l'eau désionisée. Pour de faibles teneurs en Mg, les films sont orientés préférentiellement selon l'axe c.

Les résultats ont montré que l'augmentation de la fraction molaire MgO permet de réduire la constante du réseau et, par conséquent, la structure des films $Zn_{1-x}Mg_xO$ s'écarte progressivement de la structure wurtzite. Les images AFM des films ont montré clairement la formation de nanoparticules $Zn_{1-x}Mg_xO$ de différentes tailles.

La bande interdite de ces couches minces a pu être contrôlée de 3.26 eV à 3.93 eV en faisant varier la teneur en Mg (de $x = 0.00$ à $x = 0.30$).

Le mode de vibration autour de 520 cm^{-1} a été également observé dans les films minces de $Zn_{1-x}Mg_xO$, il représente le mode intrinsèque de ZnO induit par la substitution Mg^{2+} . Les spectres de PL nous ont permis de déceler un bleu-shift de l'émission à proximité du bord de bande avec l'augmentation de la teneur en Mg.

Les films $Zn_{1-x}Mg_xO$ avec une cristallinité élevée mais sans changement significatif du réseau pourraient ainsi être considérés comme des couches actives pour l'ingénierie de bande interdite, tel que les puits quantiques.

Conclusion générale et perspectives

Dans le cadre de cette thèse de doctorat, nous avons apporté une modeste contribution à la croissance et à la caractérisation des couches minces de ZnO préparées par pulvérisation ultrasonique. Au cours de ce travail nous avons acquis une expérience des dépôts de films par pulvérisation ultrasonique (USP). Cette technique simple et peu coûteuse nous a permis de faire croître des couches minces avec un très bon contrôle des propriétés des éléments déposés.

Plusieurs séries de films dans diverses conditions opératoires et avec différents traitements ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage, microscopie à force atomique (AFM), Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et Spectroscopie de photoluminescence à température ambiante.

L'association de toutes ces techniques expérimentales nous ont permis d'analyser, conjointement, les propriétés structurales, optiques, électriques, ainsi qu'une qualification et quantification des défauts présents dans nos films.

Nous avons, par ailleurs, étudié l'effet du dopage au magnésium et essayé de corréler les propriétés avec la structure.

Le préambule à cette étude a consisté en la préparation de notre dispositif de dépôt. Nous avons tout d'abord conçu un bâti de dépôt par pulvérisation ultrasonique, puis apporté les modifications nécessaires à la réalisation de nos expériences d'élaboration de films homogènes d'oxyde de zinc au laboratoire des Structures, Propriétés et Interactions Inter Atomiques (LASPI²A) de université de Khenchela.

Dans le but de déterminer les conditions optimales de dépôts et sélectionner les meilleures couches en termes de qualité structurale et de pureté cristalline, différentes couches minces de ZnO non dopées élaborées par le procédé USP ont été caractérisées.

Nous avons étudié l'influence de la température et de la quantité d'eau dans la solution de départ. Il a ainsi été démontré qu'un traitement à basse température induit une structure lenticulaire avec une densité importante de défauts structuraux tandis qu'une température élevée permet de s'affranchir de ce désagrément.

Les couches obtenues sont orientées selon un axe d'orientation préférentielle perpendiculaire au substrat. La concentration des défauts est trop affectée par l'augmentation de la température et le matériau est de grande qualité.

La photoluminescence a contribué, pour l'essentiel, à la détection des défauts dans nos couches minces et nous a permis de définir leur nature. En effet l'analyse d'échantillons excités par le rayonnement à 313 nm (3.96 eV) d'une lampe UV a révélé que les lacunes d'oxygène (V_O) sont impliquées dans le mécanisme de recombinaison et sont le facteur le plus important des causes des fortes émissions visibles. L'essentiel de notre étude en PL nous a permis de proposer un nouveau mécanisme de luminescence basé sur la recombinaison liée aux lacunes d'oxygène dans les conditions Zn- riche ou stœchiométriques.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier s'est révélée pour sa part être un outil adapté à la détection d'éventuelles impuretés dans nos couches minces de ZnO, ainsi que l'évolution de leur concentration en fonction de la température de dépôt. Notre étude en FTIR fut aussi consacrée à la détermination des contraintes intrinsèques. L'étude de l'évolution des propriétés structurales et optiques des couches minces dopées au magnésium a constitué la dernière partie de notre travail expérimental. En analysant, tout d'abord, l'effet de la teneur en Mg, nous avons mis en évidence une forte orientation selon l'axe-c pour les faibles teneurs en Mg.

Le mode de vibration autour de 520 cm^{-1} et représentant le mode intrinsèque de ZnO induit par la substitution Mg^{2+} a été également observé dans les films minces de $Zn_{1-x}Mg_xO$. L'incorporation croissante du magnésium dans la structure a conduit à une augmentation de la largeur de la bande interdite. Un bleu shift des pics de PL a été observé dans la gamme de composition allant jusqu'à 30% de Mg.

De nouvelles perspectives sont envisageables pour ce matériau. En prolongement de ce travail, il serait intéressant de réaliser un dopage de type p du semiconducteur ZnO. Parmi les alternatives intéressantes aussi se trouve la spintronique qui utilise non seulement la charge mais le spin des électrons pour coder l'information.

Pour réaliser des composants de spintronique innovants, on recherche aujourd'hui des semiconducteurs ferromagnétiques à température ambiante. Une autre perspective serait donc l'étude des propriétés magnétiques des semiconducteurs magnétiques dilués de type II-VI.

Références bibliographiques

- [1] Kühn H., Zinc White. A Handbook of Their History and Characteristics, vol.1, National Gallery of Art, Washington, 1986, p. 169-186.
- [2] <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/zinc/>.
- [3] A.R. Hutson, Phys. Rev. Lett. **4**, 505 (1960).
- [4] F.S.Hickernell, Proc. IEEE **64**, 631 (1976).
- [5] K.Nomura, H.Ohta, K.Ueda, T.Kamiya, M.Hirano, H. Hosono, Science **300**, (2003), 1269 .
- [6] B. Clafin, D.C. Look , J. Cryst. Growth **287**, 16 (2006).
- [7] R.G.W. Wyckoff, Crystal Structures (Interscience, New York, 1963).
- [8] A.N. Mariano,R.E. Hanneman , J. Appl. Phys. **34**, 384 (1963).
- [9] Klaus. Ellmer, Andreas. Klein, Bernd . Rech, Transparent Conductive Zinc Oxide vol.**104**, (Springer, New York 2008).
- [10] H.L. Harnagel, A.L. Dawar, A.K. Jain, C. Jagadish, Semiconductors (John Wiley et Sons, West Sussex, England, 2005)
- [11] D.S. Ginley,C. Bright, MRS Bull. **25** (Aug), 15 (2000).
- [12] T.Minami, Semicond. Sci.Technol. **20**, S35 (2005).
- [13] T.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian, L. Kacprzak (eds.), Binary Alloy Phase Diagrams, Vol. 3 (1990).
- [14] D.F. Antrop, A.W. Searcy , J. Phys. Chem. **68**, 2335 (1964).
- [15] A. A. Khan, Acta Cryst. A **24** , 403 (1968).
- [16] R .R. Reeber, J. Appl. Phys. **41**, 5063 (1970).
- [17] D. Rykl, J. Bauer, Kristall und Technik **3**, 375 (1968).
- [18] K. Maeda, M. Sato, I. Niikura, T.Fukuda, Semicond.Sci.Technol. **20**, S49 (2005)
- [19] R. Helbig, J. Cryst . Growth **15**, 25 (1972).
- [20] G. Bogner, E. Mollwo, J. Phys Chem. Solids **6**, 136 (1958).
- [21] D. Schulz, S. Ganschow, D. Klimm, M. Neubert, M. Robberg, M. Schmidbauer, R. Fornari, J. Cryst. Growth **296**, 27 (2006).
- [22] H.L. Hartnagel, A.L. Dawar, A.K. Jain, C. Jagadish, Semiconducting transparent Thin Films, Bristol (1995).
- [23] K. Ellmer, J. Phys. D: Appl. Phys. **33**, R17 (2000).
- [24] O. Fritsch, Ann. Phys. [5], **22** , 375 (1935).
- [25] E. Scharowsky, Z. Phys.**135**, 318 (1953).

- [26] L. Liao , D.H. Liu, J.C. Li, C. Liu, Q. Fu, M.S. Ye, *Applied Surface Science* **240** (2005).
- [27] P. Erhart, A. Klein, K. Albe, *Phys. Rev. B* **72**, 085213 (2005).
- [28] A.F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, C.G. van de Walle, *Phys. Rev. B* **61**, 15019 (2000).
- [29] S.B. Zhang, S.H. Wei, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **63**, 075205 (2001).
- [30] F. Oba, S.R. Nishitani, S. Isotani, H. Adachi, I. Tanaka, *J. Appl. Phys.* **90**, 824 (2001).
- [31] F. A. Kröger, “The Chemistry of Imperfect Crystals,” p. 691. Amsterdam (1964).
- [32] K.I. Hagemark and L.C. Chacka, *J. Solid State Chem.* **15**, 261(1975).
- [33] M. Neuberger, “II-VI Semiconducting Compounds Data Tables,” EPIC, Hughes Aircraft Company, Culver City, California, S-1 1, (October 1969).
- [34] P. Erhart, K. Albe, A. Klein, *phys. Rev. B* **73**, 205203 (2006).
- [35] K. I. Hagemark, Defect Structure of Zn-Doped ZnO, *J. solid state chemistry* **16**, 293-299 (1976).
- [36] Jiaping Han, P.Q. Mantas, A.M.R. Senos, *J. Eur. Ceram. Soc.* (2002) **22**, 49–59.
- [37] M. H. Sukker and H. L. Tuller. Vol. 7, M. F. Yan and A. H. Heuer, American Ceramic Society, OH, 1983, pp. 71–90.
- [38] S.B. Zhang, J.E. Northrup, *phys. Rev. Lett.***67**, 2339 (1991).
- [39] E.C. Lee, Y.S. Kim, Y.G. Jin, K.J. Chang, *Phys. Rev. B* **64**, 085120 (2001).
- [40] S. Lany, A. Zunger , *phys . Rev. Lett.***98**, 045501 (2007).
- [41] A. Janotti and C. G. Van de Walle, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 122102 (2005).
- [42] D. C. Look, J. W. Hemsky, and J. R. Sizelove, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2552 (1999).
- [43] Y. Lu, N. W. Emanetoglu, Y. Cheng, ed. by C. Jagadish, S.J. Pearton (2006) pp. 443-489.
- [44] B. Drafts, *Sensors* 17 (October), **68** (2000).
- [45] J. W. Grate, S. J. Martin, R.W. White, *Analyt Chem.* **65** , 987 (1993).
- [46] I. Satoh, T. Kobayashi, K. Katayama, T. Okada, T. Itoh, *Appl. Phys. A* **79**, 1445 (2004).
- [47] M. Tammenmaa, T. Koskinen, L. Hiltunen, L. Ninisto, M. Leskela, *Thin Solid Films*, **24**, (1985), 125.
- [48] J. S. Kim, H. A. Marzouk, P. J. Reucroft and C. E. Hamrin Jr., *Thin Solid Films*, 217, (1992), 133.
- [49] N. Koga, H. Tanaka, *Thermochimica Acta*, **303**, (1997), 69.

- [50] Hyo-Won Suh, Gil-Young Kim, Yeon-Sik Jung, Won-Kook Choi and Dongjin Byun, *J. Appl. Phys.*, **97**, (2005), 044305.
- [51] T. Aarii, A. Kishi, *Thermochimica Acta*, **400**, (2003), 175.
- [52] T. Aarii, N. Fujii, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **39** (1997) 129.
- [53] T. Aarii, H. Nakagawa, Y. Ichihara, N. Fujii, *Thermochim. Acta* **319** (1998) 139.
- [54] *Encyclopedia Chimica*, Kyoritsu Shuppan, pp. 812–813
- [55] S. Glasstone and D. Lewis, *Elements of Physical Chemistry* (2nd edition), The Macmillan Press Ltd, New Delhi (1983) pp. 316.
- [56] D. R. Lide (Ed.), *Handbook of Chemistry and Physics*, 87nd edition, CRC Press, Boca Raton, 2006/2007, pp. 5–2/5–3/5–13/5–16/5–22/5–50/ 5–57/58.
- [57] D. R. Lide (Ed.), *Handbook of Chemistry and Physics*, 61nd edition, CRC Press, Boca Raton, 1980/1981, p. D-77.
- [58] NIST database, <http://www.webbook.nist.gov/chemistry/>.
- [59] Z.N. Prozorovskaya, I.V. Arkhangel'skii, C.A. Castillo, *Zhur. Neorg. Khim.* **29**, (1984), 1042.
- [60] C. F. Powell, J. H. Oxley, J. M. Blocker (1966) *Vapor deposition*, New-York – U.S.A.
- [61] J. Tauc, A. Menthe, *J. Non-Cryst. Sol.*, 8-10 (1972) 569.
- [62] J. I. Pankove, *Phys. Rev.* **140**, A 2059 (1965).
- [63] V. Srikant and D. R. Clarke, *J. Appl. Phys.* **81** (1997) 6357.
- [64] Y. Natsume, H. Sakata, *Thin Solid Films*, **30** (2000) 372
- [65] B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, 2nd ed. (Addison- Wesley, Reading, MA, 1978), p.102.
- [66] M. R. Baklanov, K. P. Mogilnikov, V. G. Polovinkin, and F. N. Dultsev, *J. Vac. Technol. B* **18**, 1385 (2000).
- [67] G. Wypych, *Handbook of Fillers*, 2nd ed. (Chem Tech Publishing, Canada, 1999), p. 172.
- [68] F. K. Shan, G. X. Liu, W. J. Lee, G. H. Lee, I. S. Kim, B. C. Shin, and Y. C. Kim, *J. Cryst. Growth* **277**, 284 (2005).
- [69] R. Swanepoel, *J. Phys. E* **17**, 896 (1984).
- [70] R. Swanepoel, *J. Phys. E* **16**, 1214 (1983).
- [71] J. C. Manificier, J. Gasiot, and J. P. Fillard, *J. Phys. E* **9**, 1002 (1976).
- [72] E. M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, and M. Jacquet, *Thin Solid Films* **348**, 165 (1999).

- [73] E. Çetinörgü, S. Goldsmith, and R. L. Boxman, *J. Cryst. Growth* **299**, 259 (2007).
- [74] X. T. Hao, J. Ma, D. H. Zhang, T. L. Yang, H. L. Ma, Y. G. Yang, C. F. Cheng, and H. Huang, *Appl. Surf. Sci.* **183**, 137 (2001).
- [75] D. Zhang, Q. Wang, Z. Xue, *Appl. Surf. Sci.*, **207**, 20 (2003)
- [76] B. Lin, Z. Fu, Y. Jia, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 943 (2001)
- [77] Kyu-Seog Hwang, Ju-Hyun Jeong, Young-Sun Jeon, Kyung-Ok Jeon and Byung-Hoon Kim, *Ceramics International*, **33**, (2007), 505.
- [78] D. Zaouk, Y. Zaatar, R. Asmar, J. Jabbour, *Microelectronics Journal*, **37**, (2006), 1276.
- [79] R. Ghosh, D. Basak, and S. Fujihara, *J. Appl. Phys.* **96**, 2689 (2004).
- [80] M. S. Tokumoto, A. Smith, C. V. Santilli, S. H. Pulcinelli, A. F. Craievich, E. Elkaim, A. Traverse, and V. Briois, *Thin Solid Films* **416**, 284 (2002).
- [81] C. Lee, K. Lim, and J. Song, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **43**, 37 (1996).
- [82] E. V. Lavrov, J. Weber, F. Börrnert, C. G. Van de Walle, and R. Helbig, *Phys. Rev. B* **66**, 165205 (2002).
- [83] N. B. Colthup, L. H. Daly, and S. E. Wiberly, 3rd ed. (Academic Press, New York, 1990), p. 546.
- [84] G.-C. Yi and B. W. Wessels, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 357 (1997).
- [85] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, 3rd ed. (Wiley, New York, 2001), p. 347.
- [86] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* (Wiley, New York, 1986), p. 231.
- [87] S. Sakohara, M. Ishida, and M. A. Anderson, *J. Phys. Chem. B* **102** (50), 10169 (1998).
- [88] W. Water and S. Y. Chu, *Mater. Lett.* **55**, 67 (2002).
- [89] N. B. Pilling and R. E. Bedworth, *J. Inst. Met.* **29**, 529 (1923).
- [90] I. de Wolf, *Semicond. Sci. Technol.* **11**, 139 (1996).
- [91] S. S. Mitra, O. Brafman, W. B. Daniels, and R. K. Crawford, *Phys. Rev.* **186** (3), 942 (1969).
- [92] D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, J. E. Van Nostrand, R. Jones, and J. Jenny, *Solid State Commun.* **106**, 701 (1998).
- [93] Y. C. Kong, D. P. Yu, B. Zhang, W. Fang, and S. Q. Feng, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 407 (2001).

- [94] K. Vanheusden, W. L. Warren, C. H. Seager, D. R. Tallant, J. A. Voigt, and B. E. Gnade, *J. Appl. Phys.* **79**, 7983 (1996).
- [95] D. C. Look and B. Claflin, *Phys. Status Solidi B* **241**, 624 (2004).
- [96] A. Janotti and C. G. Van de Walle, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 122102 (2005).
- [97] S. A. Studenikin, N. Golego, and M. Cocivera, *J. Appl. Phys.* **84**(4), 2287 (1998).
- [98] M. H. Huang, Y. Wu, H. Feick, N. Tran, E. Weber, and P. Yang, *Adv. Mater.* **13**, 113 (2001).
- [99] V. Srikant and D. R. Clarke, *J. Appl. Phys.* **83**, 5447 (1998).
- [100] L. N. Dem'yanets, L. E. Li, and T. G. Uvarova, *J. Cryst. Growth* **287**, 23 (2006).
- [101] F. A. Selim, M. H. Weber, D. Solodovnikov, and K. G. Lynn, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 085502 (2007).
- [102] D. Wang, H. W. Seo, C.-C. Tin, M. J. Bozack, J. R. Williams, M. Park, N. Sathitsuksanoh, An-jen Cheng, and Y. H. Tzeng, *J. Appl. Phys.* **99**, 113509 (2006).
- [103] D. H. Zhang, Z. Y. Xue, and Q. P. Wang, *J. Phys. D* **35**, 2837 (2002).
- [104] B. J. Jin, S. Im, and S. Y. Lee, *Thin Solid Films* **366**, 107(2000).
- [105] S. Sakohara, L. D. Tickanan, and M. A. Anderson, *J. Phys. Chem.* **96**, 11086 (1992).
- [106] G. H. Jonker, *Solid State Electron.* **7**, 895 (1964).
- [107] A. van Dijken, E. A. Meulenkaamp, D. Vanmaekelbergh, and A. Meijerink, *J. Lumin.* **90**, 123 (2000).
- [108] J. D. Ye, S. L. Gu, F. Gi, S. M. Zhu, S. M. Liu, X. Zhou, W. Liu, L. Q. Hu, R. Zhang, Y. Shi, and Y. D. Zheng, *Appl. Phys. A* **81**, 759 (2005).
- [109] Z.-M. Liao, H.-Z. Zhang, Y.-B. Zhou, J. Xu, J.-M. Zhang, and D.-P. Yu, *Phys. Lett. A* **372**, 4505 (2008).
- [110] J.M. Calleja and M. Cardona, *Phys. Rev. B* **16** (1977) 3753.
- [111] A. Djelloul, M-S. Aida, J. Bougdira, *Journal of Luminescence* **130** (2010) 2113–2117.
- [112] A. Djelloul, K. Bouzid, F. Gherrab, *Turkish journal of Physics* **32**(2008) 49-58.
- [113] T.J. Bukowski, K. McCarthy, F. McCarthy, G. Teowee, T.P. Alexandre, D.R. Uhlmann, J.T. Dawley, and B.J.J Zelinski, *Intergrated Ferroelectrics*, **17**, 339 (1997).

- [114] S. Major, K.L. Chopra, Indium-doped zinc oxide films as transparent electrodes for solar cells, *Sol. Energy Mater.* **17** (1988) 319–327.
- [115] K.L. Chopra, S. Major, D.K. Panday, Transparent conductors—a status review, *Thin Solid Film* **102**(1983) 1–46.
- [116] S.J. Pearton, D.P. Norton, Y.W. Heo, T. Steiner, Recent progression processing and properties of ZnO, *Prog. Mater. Sci.* **50** (2005) 293–340.
- [117] P. Bhattacharya, R.R. Das, R.S. Katiyar, Fabrication of stable wide-band-gap ZnO/MgO multilayer thin films, *Appl. Phys. Lett.* **83** (2003) 10–12.
- [118] R. Schmidt-Grund, A. Carsten, B. Rheinlander, D. Spemann, H. Hochmut, G. Zimmermann, M. Lorenz, M. Grundmann, *J. Appl. Phys.* **99** (2006) 123701–123707.
- [119] Ch.-H. Fischer, M. Bär, Th. Glatzel, I. Lauer mann, M.C. Lux-Steiner. *Sol. Cells* **90** (2006) 1471–1485.
- [120] N.G. Dhere, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **91** (2007) 1376–1382.
- [121] H. Matsui, H. Tabata, N. Hasuike, H. Harima, *J. Appl. Phys.* **99** (2006) 024902–024908.
- [122] Kittel Charles, “Physique de d’état solide”, Dunod, Paris, (1998), p. 71
- [123] S. Shirakata, T. Sakemi, K. Awai and T. Yamamoto, *Thin Solid Films*, **212**, 451 (2004).
- [124] T. Makino, Y. Segawa, M. Kawasaki, A. Ohtomo, R. Shiroki, K. Tamura, T. Yasuda, H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1237 (2001).
- [125] E.R. Segnit, A.E. Holland, *J. Am. Ceram. Soc.* **48** (1965) 412.
- [126] A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Koida, K. Masubuchi, H. Koinuma, Y. Sakurai, T. Yasuda, Y. Segawa, *Appl. Phys. Lett.* **72** (1998) 2466.
- [127] W.I. Park, G.C. Yi, H.M. Jang, *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001) 2022.
- [128] T. Minemoto, T. Negami, S. Nishiwaki, H. Takakura, Y. Hamakawa, *Thin Solid Films* **372** (2000) 173.
- [129] K. Bouzid, A. Djelloul, N. Bouzid, J. Bougdira, *Phys. Status Solidi (a)* **206** (2009) 106.
- [130] A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Koida, K. Masabuchi, H. Koinuma, Y. Sakurai, and Y. Yoshida, *Appl. Phys. Lett.* **72** (1998) 2466.
- [131] J. L. Morrison, J. Huso, H. Hoock, E. Casey, J. Mitchell, L. Bergman, and M. G. Norton, *J. Appl. Phys.* **104** (2008) 123519.

- [132] E.V. Lavrov, J. Weber, F. Börrnert, C.G. Van de Walle, and R. Helbig, Phys. Rev. B **66** (2002) 165205.
- [133] N.H. Nickel and K. Fleischer, Phys. Rev. Lett. **90** (2003) 197402.
- [134] G.-C. Yi and B.W. Wessels, Appl. Phys. Lett. **70** (1997) 357.
- [135] L.W. Yang, X.L. Wu, G.S. Huang, T. Qiu, Y.M. Yang, J. Appl. Phys. **97** (2005) 014308.
- [136] A. Kaschner, U. Haboeck, M. Strassburg, G. Kaczmarczyk, A. Hoffmann, C. Thomsen, A. Zeuner, H.R. Alves, D.M. Hoffmann, B.K. Meyer, Appl. Phys. Lett. **80** (2002) 1909.
- [137] C. Bundesmann, N. Ashkenov, M. Schubert, D. Spemann, T. Butz, E.M. Kaidashev, M. Lorenz, M. Grundmann, Appl. Phys. Lett. **83** (2003) 1974.
- [138] H. Harima, J. Phys.: Condens. Matter **16** (2004) S5653.

Résumé

Les couches minces d'oxyde de zinc ont été préparées par (USP) technique utilisant l'acétate de zinc dihydraté dissous dans du méthanol, l'éthanol et l'eau désionisée. Un certain nombre de techniques ont été utilisées pour caractériser les couches minces de ZnO et $Zn_{1-x}Mg_xO$. Un suivi de la cinétique de transformation de la réaction de décomposition de l'acétate de Zinc désionisé a permis de cerner les conditions du processus de croissance de nos couches minces. L'augmentation de la température de dépôt a entraîné un changement des orientations préférentielles de (100) à (002) avec une étape intermédiaire semblable à une structure de poudre. Les films ont montré différentes morphologies de la surface des grains qui sont tributaires de la température de dépôt. L'augmentation de la pression d'eau dans la solution de départ a facilité la décomposition thermique de la réaction ce qui a entraîné la formation de ZnO avec des caractéristiques très intéressantes à savoir production d'un axe c d'orientation préférentielle. Les mesures optiques ont révélé que les films ont un maximum de transmission au environ de 90% et un gap direct large de 3.26eV.

Les mesures de Photoluminescence ont montrés l'existence de bandes d'émission UV et verte. Un "red-shift" à proximité du bord de la bande (NBE) a été observé avec l'augmentation de la température du substrat et a été attribué à la contrainte intrinsèque de compression présente dans les films. Il a été confirmé que les lacunes d'oxygène (V_o) sont le facteur prépondérant des causes des fortes émissions visibles. De plus il a été intéressant de trouver que l'intensité de l'émission verte à ~ 2.5 eV a augmenté remarquablement quand les films minces de ZnO ont été déposés à 320°C. La raison pourrait être les lacunes d'oxygène, les contraintes intrinsèques, la proportion surface –volume et la porosité dans les échantillons qui augmentent à basse température du substrat. La résistivité suit le même comportement que l'intensité de l'émission verte. Un nouveau mécanisme de luminescence basé sur la recombinaison liée aux lacunes d'oxygène dans les conditions Zn- riche ou stœchiométriques a été donc proposé. La bande interdite de ces mêmes couches minces mais dopées au magnésium a pu être contrôlée de 3.26 eV à 3.93 eV pour des teneurs en Mg variant (de $x = 0.00$ à $x = 0.30$). Le mode de vibration autour de 520 cm^{-1} a été également observé dans les films minces de $Zn_{1-x}Mg_xO$. Une diminution du paramètre (c) et un décalage vers le bleu avec l'augmentation de la teneur en Mg ont été reportés.

Mots clés : oxyde de Zinc; procédé pyrosol (spray pyrolyse à ultrason) ; étude thermodynamique; diffraction rayon X ; propriétés optiques; spectroscopie infrarouge Photoluminescence; lacunes d'oxygène; films minces $Zn_{1-x}Mg_xO$; bande d'énergie interdite.

Abstract

Zinc oxide (ZnO) thin films have been prepared by ultrasonic Spray pyrolysis (USP) technique using zinc acetate dihydrate dissolved in methanol, ethanol and deionized water. A number of techniques were used to characterize the obtained ZnO thin films and $Zn_{1-x}Mg_xO$.

Monitoring the transformation kinetics of the decomposition reaction of zinc acetate deionized allowed to identify the conditions of the growth process of thin films.

Increasing of the growth temperature has resulted in a change of preferred orientations of (100) to (002) with an intermediate structure similar to a powder. The films showed different morphologies of the grains surface that are dependent on the deposition temperature.

The increase water pressure in the starting solution has facilitated the thermal decomposition reaction which resulted in the formation of ZnO with very interesting characteristics such as the production a preferential axis c orientation. The optical measurements revealed that the films have a maximum transmission around 90% and a band gap of 3.26eV. The PL measurements indicated that the as-grown ZnO thin films showed UV and green emission. A red-shift in the near band edge (NBE) was observed with the increase of the substrate temperature and has been attributed to the compressive intrinsic stress present in the films. It is confirmed that oxygen vacancy (V_o) is the most important factor that causes the broad visible emission. Also, it has been interestingly found that the intensity of green emission at ~ 2.5 eV remarkably increased when the obtained ZnO films were deposited at 320 °C. The reason might be the oxygen vacancy (V_o), intrinsic stress, surface-to-volume ratio and porosity in the sample increased at low substrate temperature. The resistivity follows the same behavior as the intensity of the green emission. A new luminescence mechanism based on the recombination related to oxygen vacancies in Zn-rich or stoichiometric conditions was therefore proposed. The band gap energy of $Zn_{1-x}Mg_xO$ could be controlled than 3.26 eV to 3.93 eV with varying Mg content ($x = 0.0$ to $x = 0.3$). The vibration mode around 520 cm^{-1} was also observed in thin films of $Zn_{1-x}Mg_xO$. The lattice parameter of $Zn_{1-x}Mg_xO$ decreases with corresponding increase in Mg content which result in the structure gradually deviating from the wurtzite structure. A blue-shift in the luminescence peak was observed with increase of Mg-content in the layers.

Keywords : Zinc oxide; Ultrasonic spray pyrolysis; Thermodynamic study; X-ray diffraction; Optical properties ; Infrared spectroscopy; Photoluminescence; Oxygen vacancies; Thin films $Zn_{1-x}Mg_xO$; Optical bandgap.