

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

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU



FACULTE DE GENIE ELECTRIQUE ET D'INFORMATIQUE
DEPARTEMENT D'ELECTRONIQUE

Mémoire de Fin d'Etudes
MASTER ACADEMIQUE
Filière : **Génie Electrique**
Spécialité :
MATERIAUX ET DISPOSITIFS ELECTRONIQUES
ET PHOTOVOLTAIQUES.

Présenté par

ABED Abdelkrim
MENGUELLATI Mahmoud

Thème

Élaboration des couches minces de ZnO
par voie électrochimique

Mémoire soutenu publiquement le 29/09/2016 devant le jury composé de :

M. ZIRMI R.

Maitre de Conférence, UMMTO, Président

Mme HATEM D.

Maitre de Conférences, UMMTO, Encadreur

Mme SIDI-SAID A.

Maitre-assistant, UMMTO, Examineur

M. ATTAFF Y.

Maitre de Conférences, UMMTO, Examineur

REMERCIEMENTS

Nous remercions tout d'abord, Allah qui nous a donné la force et le courage de terminer nos études et élaborer ce modeste travail.

Nous tenons à remercier toutes les personnes sans lesquelles ces années d'études n'auraient été que le pâle reflet de celles que nous avons passées.

*Nos vifs remerciements s'adressent à notre encadreur **M^{me} HATEM Djedjiga** qui nous a bien encadré et pour nous avoir encouragé tout le long de notre travail.*

*Nous tenons à remercier **le doyen** de notre faculté qui nous a assuré les meilleures conditions de travail et de nous avoir accueillis au sein de son laboratoire de recherche.*

*Nous remercions également les membres du jury, **M. ZIRMI Rachid** président du jury, **M^{me} SIDI-SAID Amel** et **M. ATTAF Youcef** pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de juger notre travail.*

*Nous tenons, particulièrement à exprimer notre profonde gratitude à **M. SAIFI Amirouche** pour l'analyse micrographique par le MEB de nos échantillons.*

Abréviations

BC : Bande de Conduction.

BV : Bande de Valence.

CVD: Chemical vapor deposition.

ITO: Indium doped Tin Oxide.

MEB : Microscope Electronique à Balayage.

MO: Metal Oxides.

OTC : Oxydes Transparents et Conducteurs.

P : Porosité.

PECVD : dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma.

PVD : Physical Vapor Deposition.

SEM: Scanning Electron Microscopy.

UV: Ultra-Violet.

WZ : La phase wurtzite.

XRD: X-Ray Diffraction.

ZB : Zinc Blende.

ZnO: Zinc Oxide.

ZTO : Zinc Tin Oxide.

LPCMA : Laboratoire de Physique des Couches Minces et Applications.

liste des figures

Figure I.1 : Structure de bande d'énergie des TCO.....	4
Figure I-2 : Maille élémentaire du SnO ₂ (structure rutile).....	9
Figure I-3 : Transmission et réflexion d'un film d'oxyde d'étain dopé fluor	10
Figure I.4: Structure cristalline du TiO ₂	11
Figure I.5: Spectres RDX des couches de TiO ₂ obtenues par APCVD à T =490°C à partir de TiCl ₄	12
Figure. I.6 Evolution de l'indice de réfraction et de porosité des couches minces de TiO ₂ en fonction de la température	14
Figure I-7. Maille primitive de la phase Würtzite du ZnO.....	16
Figure. I-8 : Dispersion des indices de réfraction n ₀ (a), n _e (b).....	18
Figure II.1 : Classification des techniques de dépôt des couches minces	23
Figure II.2 : Représentation schématique du principe de la pulvérisation cathodique.....	25
Figure II. 3: Représentation schématique d'un évaporateur sous vide.....	26
Figure II.4: Dépôt de couches minces par centrifugation.....	27
Figure II .5 : schéma du dispositif spray.	28
Figure II.6: Schéma de principe de sol-gel, (a) spin-coating (b) dip-coating.....	31
Figure II.7: Représentation schématique d'un système de dépôt par APCVD cas de dépôt de couches minces de TiO ₂	32
Figure II.8 : représentation schématique d'un dispositif d'électrochimie.....	33
Figure II.9: Schéma de principe de la Microscopie à force atomique (AFM).....	35
Figure II.10 Schéma descriptif d'un MEB	38
Figure II.11 Schéma d'un diffractomètre (équipé d'un goniomètre)	39
Figure II. 12 : Schéma de principe de la méthode des quatre pointes.	41
Figure III.1 : Schéma expérimentale de dépôt par voie électrochimique.....	42
Figure III.2 : Image du Montage expérimental de dépôt par voie électrochimique.	43
Figure III.3 : Spectre de diffraction des rayons X des nano-mur ZnO	44
Figure III.4 : Micrographies MEB du premier échantillon (ZnCl ₂ avec une concentration de 0,1 mol x 10 ⁻⁵ /L).	46

Figure III.5 : Micrographies MEB du premier échantillon (ZnCl_2 avec une concentration de 1×10^{-5} mol /L).	46
Figure III.6 : Micrographies MEB du premier échantillon (ZnCl_2 avec une concentration de 5×10^{-3} mol /L).	47
Figure III.7 : Micrographies MEB du premier échantillon (ZnCl_2 avec une concentration de 6×10^{-3} mol /L).	47
Figure III.8 : Micrographies MEB du premier échantillon (ZnCl_2 avec une concentration de 1×10^{-1} mol/L).	48
Figure III.9 : Micrographies MEB du premier échantillon (ZnCl_2 avec une concentration de 2×10^{-1} mol/L).	48
Figure III.10 : micrographie MEB d'une structure nano-fils	49
Figure III.11 : micrographie MEB d'une structure nano-murs	49

L'oxyde de zinc (ZnO) fait partie des Oxydes Transparents Conducteurs (TCO) qui sont des matériaux semi-conducteurs à large gap. Ces TCO sont transparents dans le visible et le proche infrarouge, pouvant présenter une très bonne conductivité lorsqu'ils s'écartent de leur stoechiométrie. Ces deux qualités, transparence et conductivité, rendent ces TCO très prometteurs dans le domaine photovoltaïque, utilisés soit comme électrodes transparentes et/ou couches antireflet. De plus, le dépôt de ces matériaux en couches minces, sur des semi-conducteurs peut donner naissance à des hétérostructures, et cela en choisissant un dopage adéquat, qui nous permet d'avoir un champ permanent (interne), dû à la barrière de potentielle à l'interface semiconducteur-TCO, pouvant servir comme celui de l'homojonction PN des cellules conventionnelles.

Dans la pratique, les TCO les plus utilisés sont des oxydes métalliques et principalement l'oxyde d'indium dopé étain (ITO), l'oxyde d'étain (SnO_2) et l'oxyde de zinc (ZnO). L'oxyde de zinc est connu par la non toxicité de ses constituants et leur abondance sur la croûte terrestre. Un intérêt particulier est porté actuellement sur l'étude des propriétés physicochimiques de l'oxyde de zinc et ce pour son utilisation dans divers applications liées à son utilisation dans les dispositifs optiques émettant dans le bleu, les transducteurs électrique.

Dans la conversion photovoltaïque, ses propriétés ont fait de ZnO un matériau très prometteur incitant des travaux de recherche pour son utilisation.

L'objectif de notre travail, consiste à étudier et à réaliser des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) nanostructurées en vue de leurs utilisations dans différents applications tels que des détecteurs électroniques ou des couches antireflets, contribuant à un meilleur taux de conversion du rayonnement solaire.

Notre travail est organisé comme suit :

Nous aborderons, dans le premier chapitre, le rôle important des oxydes transparents conducteurs dans plusieurs domaines d'application. Nous nous sommes intéressés aux propriétés de l'oxyde de zinc, objet de notre étude, cristallographiques, morphologiques et électriques. Nous avons décrit le rôle important des oxydes transparents conducteurs dans plusieurs domaines d'applications.

Ensuite, dans le deuxième chapitre, nous avons présenté des notions sur les couches minces, puis nous avons donné les différentes techniques d'élaboration des couches minces selon le processus physique (PVD) et chimique (CVD). Nous avons consacré la dernière partie de ce chapitre à la description des techniques de caractérisation à savoir la diffraction de rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) ainsi que la méthode des quatre pointes.

Enfin le troisième chapitre est consacré à la description du montage expérimental, que nous avons réalisé pour l'électrodéposition des couches minces de ZnO sur des substrats d'ITO déposé sur verre transparent. Par la suite, nous avons décrit la procédure et les étapes de l'électrodéposition, et nous avons étudié l'effet de la variation de la concentration de la solution sur les propriétés structurales (DRX), morphologique (MEB) et électrique (quatre pointes) des couches de ZnO. Les résultats obtenus et leurs interprétations sont exposés dans ce chapitre.

Notre travail est parachevé par une conclusion.

I.1. Historique des Oxydes Transparents Conducteurs (TCO)

Le premier TCO étudié et synthétisé est l'oxyde de cadmium en 1907 par K. Baedeker; il a remarqué qu'après exposition à l'air d'un film d'oxyde de cadmium, celui-ci devient transparent tout en maintenant son aspect conducteur. Le premier oxyde transparent conducteur qui a été breveté pour sa découverte à l'état non dopé et à l'état dopé est l'oxyde d'étain SnO_2 , ceci respectivement en 1931 et 1942. En 1951, il y a eu la synthèse de l'oxyde d'indium dopé étain par la technique de pulvérisation cathodique par J.M. Mochel. L'oxyde de zinc ZnO a été découvert en 1971 par M. Matsuoka. Durant les années 2000, les recherches sur les TCO se sont concentrées sur l'étude et la synthèse des oxydes transparents conducteurs binaires et ternaires tels que : l'oxyde de zinc étain ZTO, l'oxyde de cadmium indium Cd-In-O et l'oxyde d'indium étain gallium $(\text{Ga-In-Sn})\text{-O}$ [1].

I.2. Définition d'un TCO

Selon la théorie des bandes d'énergie, trois états électroniques sont possibles : métal, isolant et semi-conducteur. Dans le métal, la bande de conduction (BC) et la bande de valence (BV) se recouvrent, permettant la libre circulation des électrons. Le semi-conducteur, quant à lui, a une bande interdite qui sépare BV et BC communément appelée gap et notée E_g . Les électrons ne peuvent pas prendre les énergies situées dans cette bande. Il faut qu'ils acquièrent de l'énergie pour passer dans BC. Pour un gap supérieur, on parle d'isolant car même à température ambiante, BC est vide. Leur gap est supérieur à 4 eV [2].

Un matériau, avec une transparence dans le visible et des propriétés de conduction, a des propriétés antinomiques d'un point de vue physique. En fait, les matériaux conducteurs tels que les métaux réfléchissent une grande partie du spectre électromagnétique dont la partie du visible grâce à leurs électrons libres.

Les verres sont des matériaux transparents dans le visible. Un verre est un matériau amorphe, c'est-à-dire sa structure n'est pas cristallisée. Ce matériau a une valeur de gap très élevée et ne peut conduire un courant électrique. Il est alors dit isolant. A première vue, l'association des deux propriétés est incompatible.

Cependant, les semi-conducteurs possédant un large gap (au minimum supérieur à 3.1 eV correspondant à une longueur d'onde de 400 nm). Ils sont théoriquement transparents dans

le domaine du visible. Le dépôt en couche mince de ce type de matériau assure une faible absorption. Grâce au dopage du matériau, soit un apport d'impuretés qui augmente le nombre d'électrons libres, la conduction est accrue pour en faire un « mauvais métal ».

Les oxydes métalliques sont en général des semi-conducteurs à grand gap. Ils peuvent être symbolisés par MO avec M un atome de métal et O un atome d'oxygène [3].

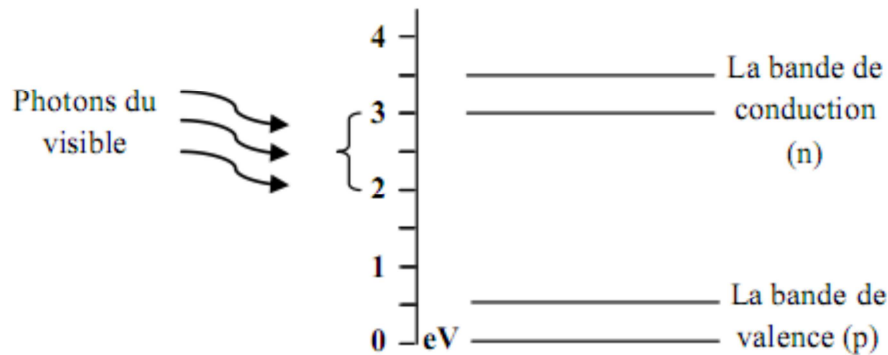


Figure I.1 : Structure de bande d'énergie des TCO [3]

Par ailleurs la synthèse d'un TCO se résume en général à un compromis entre la transparence et la conductivité de la couche de TCO. C'est pourquoi, des essais d'évaluation quantitative de la qualité d'un TCO ont été proposés sous la forme de "figures de mérite", dont un exemple est décrit par l'équation (I.1) de Gordon [5] :

$$\frac{\sigma}{\alpha} = - \left(\frac{1}{R_{sq} \ln(T + R)} \right) \quad (\text{I.1})$$

σ [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$] : conductivité.

α [cm^{-1}] : coefficient d'absorption.

R_{sq} [Ωsq] : résistance carrée.

T [%] : transmission totale.

R [%] : réflexion totale.

Ainsi, si l'absorption (α) du TCO est trop élevée, ou si sa conductivité (σ) est trop faible, cette figure de mérite va avoir une faible valeur. Cela permet ainsi de comparer plusieurs TCO. A l'aide de l'équation (I.1), Gordon a évalué les figures de mérites de plusieurs TCO (Gordon1996, 2000). Les valeurs qu'il a obtenues sont comprises entre 0 et 7 [4].

Tableau I.1 : Figure de mérite de quelques oxydes transparents conducteurs

Matériaux	Résistance carrée (Ω/\square)	Coefficient d'absorption (cm^{-1})	Facteur de mérite(Ω) ⁻¹
ZnO_F	5	0.03	7
Cd2SnO4	7.2	0.02	7
ZnO_Al	3.8	0.05	5
In ₂ O ₃ _Sn	6	0.04	4
SnO ₂ _F	8	0.04	3
ZnO_Ga	3	0.12	3
ZnO_B	8	0.06	2
SnO ₂ _Sb	20	0.12	0.4
ZnO_In	20	0.20	0.2

I.3. Critères de choix des TCOs

Pour chaque application, le TCO le plus approprié est celui qui montre une bonne conductivité électrique avec une bonne transparence optique, cependant une limite supérieure de conductivité σ et de transmission T déterminée par la théorie de transport des électrons dans un métal selon l'équation (I-2) [5]

$$\frac{\sigma}{\lambda} = 4. \pi. \varepsilon_0. X. C^3. n. (m^*. \mu). 2. \lambda^{-2}. e^{-2} \quad (\text{I-2})$$

ε_0 : Permittivité du vide.

C : Vitesse de la lumière.

n : Indice de réfraction de film.

m^* : Masse effective des électrons de conduction.

μ : Mobilité.

λ : Longueur d'onde.

e : Charge électronique.

Dans de nombreuses applications et en particulier dans les systèmes d'affichage, il est souhaitable et nécessaire que le film ait une épaisseur minimale afin de conserver une surface aussi lisse que possible. Le paramètre important devient alors la conductivité c'est à dire le produit de la mobilité par la concentration de porteurs. Le tableau I.2, représente la caractéristique minimale pour un TCO.

Tableau I.2 : Caractéristique minimale D'un TCO

Paramètre	Matériau conducteur Transparent
Gap	>3.1 ev (380) nm
Transparence (550) nm	>90% type (n) ,> 85% type (p)
Résistivité	> 10^{-4} Ω .cm type (n*),> 10^{-3} Ω .cm type (p)
Concentration des porteurs	> 10^{20} cm ² type (n) ,> 10^{20} cm ² type (p)
Mobilité	> 40cm ² (vs)-1 type (n),> 40cm ² (vs)-1type (p).
Résistance carrée	< 10K Ω / carrée (pour 20nm d'épaisseur)

Outre les facteurs susmentionnés, il y'a d'autres facteurs pertinents, par exemple: le travail de sortie (l'énergie minimale nécessaire pour arracher un électron à partir de la bande de conduction), la stabilité thermique (une certaine plage de températures élevées dans laquelle le TCO montre une résistivité stable). La température de dépôt joue un rôle clé dans le cas de substrats flexibles et sensibles à la chaleur, la barrière de diffusion entre le film et le substrat (pour éviter la diffusion de matériaux de substrat dans les films et vice versa à températures de dépôt élevées et post-dépôt des procédés thermiques), la facilité du gravure (gravure facile des films minces TCO est favorisée dans certaines applications), la durabilité chimique (la capacité du TCO à résister à l'environnement chimique corrosif), la dureté mécanique (résistance aux rayures), le coût de production y compris le coût des matières premières et le processus de préparation et la toxicité (supplémentaires doivent être

encapsuler comme un bouclier pour TCO utilisant un élément toxique pour protéger la fuite de matières toxiques dans l'environnement)[1].

I.4. Propriétés des TCOs

La première coexistence d'une conductivité électrique et d'une transparence optique dans le visible a été observée en 1957 sur des couches minces d'oxydes de cadmium CdO [1]. Cependant, les avancées dans le domaine des oxydes transparents et conducteurs ont seulement émergé dans les années 40. En 1956, Thelen et al. [6] démontrent cette bivalence de l'oxyde d'indium. Après des années de recherche, le dopage à l'étain de cet oxyde a permis l'obtention des propriétés connues de l'ITO d'aujourd'hui.

I.4.1. Propriétés optiques

L'existence d'une fenêtre optique couvrant tout le domaine du visible est caractéristique des TCOs. La transmission optique est définie comme le rapport entre l'intensité de la lumière incidente et l'intensité de la lumière transmise à travers le matériau considéré. Le spectre d'absorption se déduit des spectres de transmission et de réflexion.

I.4.2. Propriétés électriques

La physique des semi-conducteurs à grand gap décrit les propriétés électriques des TCOs. La conductivité σ exprimée en $(\Omega.cm)^{-1}$ est donnée par la relation I.3.

$$\sigma = q \cdot n \cdot v \cdot \mu = \frac{1}{\rho} \quad (I.3)$$

μ : Mobilité.

q : Charge électrique.

n : Concentration des porteurs de charge.

ρ : Résistivité.

v : Charge électrique.

Une propriété électrique de surface importante dans le domaine des TCOs est la résistance surfacique R_s définie comme le rapport de la résistivité par l'épaisseur de la couche suivant la relation (1.4). [6]

$$R_s = \rho/e(1.4)$$

I.5. Applications des TCOs

Les propriétés des TCOs démontrées précédemment permettent d'envisager leur emploi dans de nombreuses applications. Les principales utilisations de ces matériaux sont :

- ✓ écrans plats,
- ✓ fenêtre antigel,
- ✓ fenêtre réfléchissant la chaleur (bâtiment, four,...),
- ✓ protection électromagnétique,
- ✓ cellules solaires : comme contact avant à travers lequel la lumière doit passer afin d'entrer dans la cellule.

Pour chaque application le TCO est choisi en fonction des exigences de fabrication et des propriétés (stabilité contre quelques éléments...), nécessaires à l'application. [4]

I.6. Différents types de TCO

Les TCOs sont synthétisés pour répondre aux applications particulières, on peut citer

1. Oxyde d'étain SnO_2 ,
2. Dioxyde de titane TiO_2 ,
3. Indium dopé étain ITO,
4. Oxyde de zinc ZnO .

Dans ce qui suit nous allons présenter les propriétés de ces TCOs.

I.6.1. Propriété de SnO_2

L'oxyde d'étain est un oxyde transparent conducteur de type n. Il a été le premier TCO à être commercialisé. Le SnO_2 est un matériau chimiquement inerte et dur mécaniquement ; il résiste aux hautes températures et il est stable vis à vis de l'atmosphère [8].

a. Structure cristalline

L'oxyde d'étain SnO_2 cristallise dans le système tétragonales rutile (figure 1-2) représenté avec les paramètres suivants : $a = b = 4.737 \text{ \AA}$ et $c = 3.186 \text{ \AA}$.

La maille contient six atomes, quatre atomes d'oxygène et deux atomes d'étain. Dans ce système chaque atome d'oxygène est entouré de trois atomes d'étain et tout atome d'étain est entouré de six atomes d'oxygène. [8]

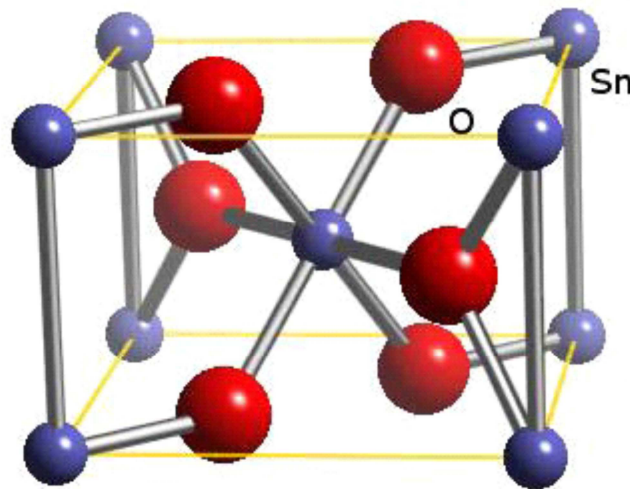


Figure I.2 : Maille élémentaire du SnO_2 (structure rutile)

Le gap de l'oxyde d'étain en couches minces varie entre 3.6 et 4.2eV, ses variations sont liées aux techniques utilisées pour son élaboration. Le gap de l'oxyde d'étain est de type direct [8].

b. Propriété électriques

L'oxyde d'étain présente une concentration en électrons libres de l'ordre de 10^{19} à 10^{20} cm^{-3} . Celui-ci peut être dopé pour améliorer ses propriétés électriques. Le SnO_2 est dopé principalement avec l'antimoine (Sb), le fluor (F), l'arsenic (As) et le niobium (Nb).

Le fluor augmente la conductivité de l'oxyde d'étain et n'affecte pas sa transmission dans la gamme du visible. Ceci grâce aux grandeurs proches des tailles des atomes d'oxygène

($r=0.132$ nm) et du fluor (0.133 nm) ainsi que des énergies de liaisons Sn-F (466.5 k.J. mol⁻¹) et Sn-O (527.6 k.J.mol⁻¹) [8].

c. propriétés optiques

Le SnO₂ présente une réflexion importante du rayonnement solaire dans la gamme de l'infrarouge, et une forte absorption dans le domaine ultraviolet, tandis qu'il a une transmission de l'ordre de 85% dans la gamme du visible et il devient opaque au-delà de 1200nm. Cette diminution de la transmission optique est due à la forte augmentation de l'absorption provoquée par la présence des électrons libres. La figure (1-3) présente la transmission et la réflexion d'un film SnO₂ dopé fluor. [8]

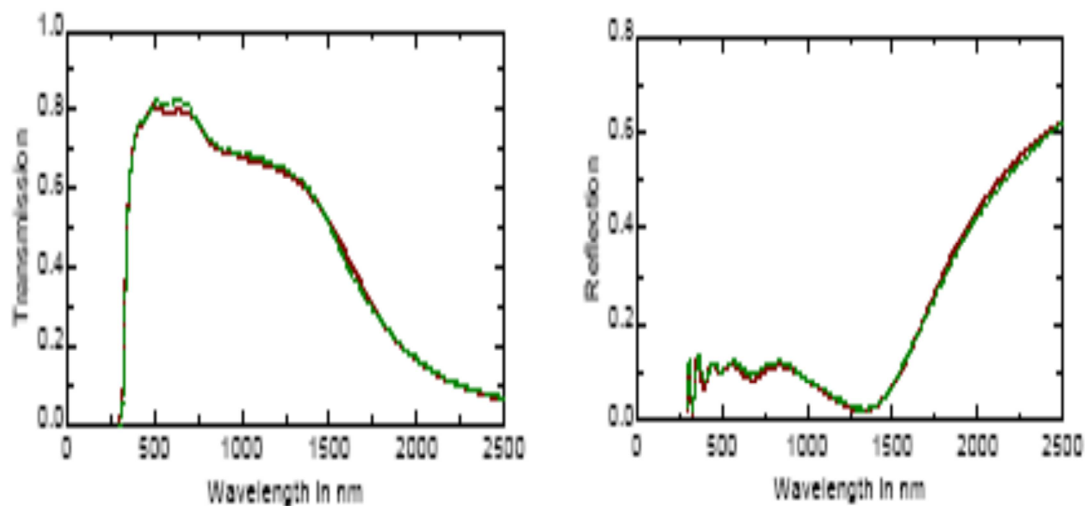


Figure I.3 : Transmission et réflexion d'un film d'oxyde d'étain dopé fluor. [8]

I.6.2 Propriété de TiO₂

Le dioxyde titane TiO₂ est un semi-conducteur dégénéré de type n qui existe sous plusieurs formes cristallographiques, présentant des propriétés électriques et optiques, très recherchées dans diverses applications comme les couches antireflet sur les surfaces des cellules solaires à conversion photovoltaïque.[4]

a. Structure cristalline

Le dioxyde de titane « TiO_2 » existe sous plusieurs formes dont les trois principales sont l'anatase, le rutile et la brookite. Leurs structures cristallographiques sont représentées respectivement sur la figure I.4.

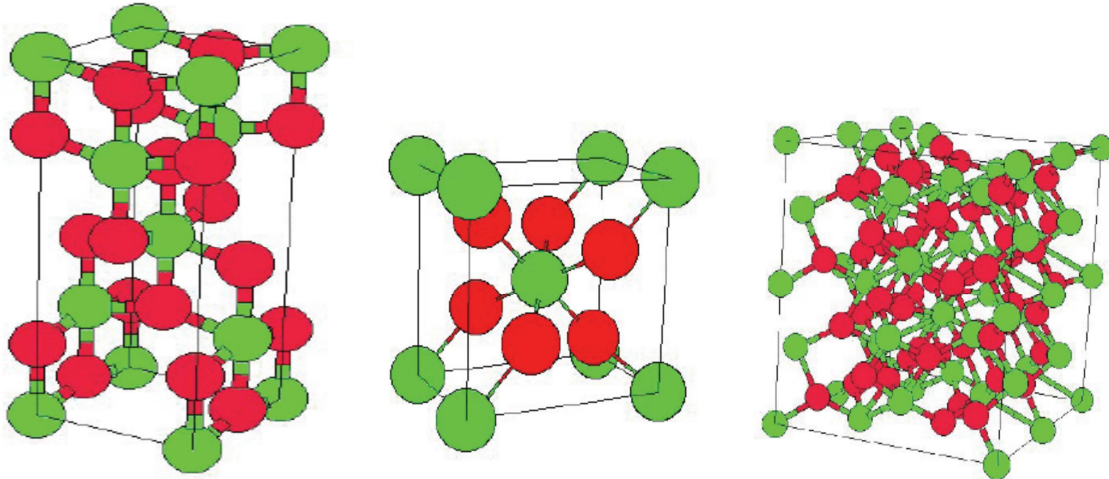


Figure I.4: Structure cristalline du TiO_2 . [4]

Seules l'anatase et le rutile présentent un intérêt technologique. Ces deux phases sont tétragonales. Dans les deux structures, l'atome de titane est entouré de six atomes d'oxygène et chaque atome d'oxygène est entouré de trois atomes de titane. TiO_2 possède une bande interdite de 3,2 à 3,3eV pour l'anatase et 3,0 à 3,06 eV pour le rutile. Nous pouvons dire c'est un semi-conducteur à grand gap.[4]

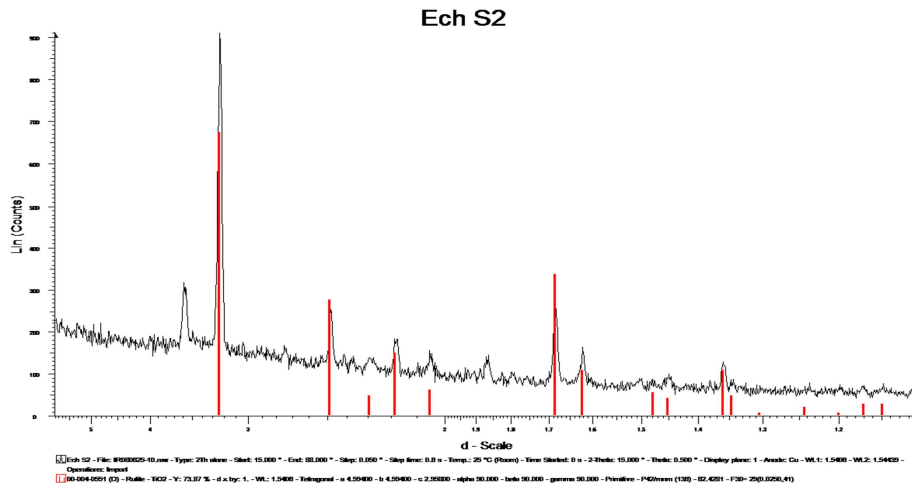


Figure I.5: Spectres RDX des couches de TiO₂ obtenues par APCVD à T = 490°C à partir de TiCl₄. [4]

b. Propriétés électriques

▪ La conductivité

Le dioxyde de titane est un semi-conducteur qui a une conductivité comprise entre celle d'un conducteur et celle d'un isolant. La conductivité d'un semi-conducteur est définie par l'équation (I.5) suivante :

$$\sigma = \sigma_n + \sigma_p = q (n \cdot \mu_n + p \cdot \mu_p) \quad (\text{I.5})$$

Où: q est la charge de Colomb, n et p les concentrations en électrons libres et en trous, μ_n et μ_p la mobilité des électrons et des trous. [16]

$$n = N_C \exp[- (E_C - E_F) / K T] \quad (\text{I.6})$$

$$p = N_V \exp[- (E_F - E_V) / K T] \quad (\text{I.7})$$

Le dioxyde de titane est un semi-conducteur extrinsèque de conductivité de type n (les porteurs électriques majoritaires sont les électrons), le nombre d'électron libres est très supérieur à celui des trous.

Sa conductivité peut donc s'écrire :

$$\sigma = n \cdot \mu_n \cdot q \quad (\text{I.8})$$

- **Le gap**

Les deux formes cristallographiques du TiO₂ présentent des largeurs de bandes interdites différentes : 3.23 eV (384 nm) pour l'anatase et 3.02 eV (411 nm) pour le rutile. La largeur de la bande interdite des films constitués uniquement l'anatase a été déterminée à partir des spectres de Transmittance des couches minces de TiO₂ sur verre [16].

c. Propriétés optiques

Les bonnes propriétés optiques du dioxyde de titane TiO₂ sont dues d'une part à son indice optique élevé ($n = 2,70$ à $\lambda = 590$ nm pour le rutile) et d'autre part de sa transparence dans le visible. Le TiO₂ en couches minces est présent dans la plupart des traitements optiques, que ce soit des antireflets pour les verres ophtalmiques ou des filtres interférentiels pour les applications en télécommunication optique. La diminution de la porosité avec la température de recuit, à été confirmée par les travaux de Negishi et Takeuchi. En utilisant le polyéthylène glycol comme catalyseur, ils ont constaté que La température du traitement thermique contrôle également la taille des pores ainsi que la taille des cristaux de TiO₂.

WU et al. Ont montré que la taille des pores de TiO₂ diminue avec l'augmentation de la température de recuit. Ils attribuent ce phénomène à la transition de phase de l'anatase vers le rutile. Comme la surface du TiO₂ présente des propriétés de photo catalyse en présence d'ultraviolets. Cette dernière est très intéressante pour des applications industrielles : piles solaires, miroirs antibuée, autonettoyants, purification de l'eau [16].

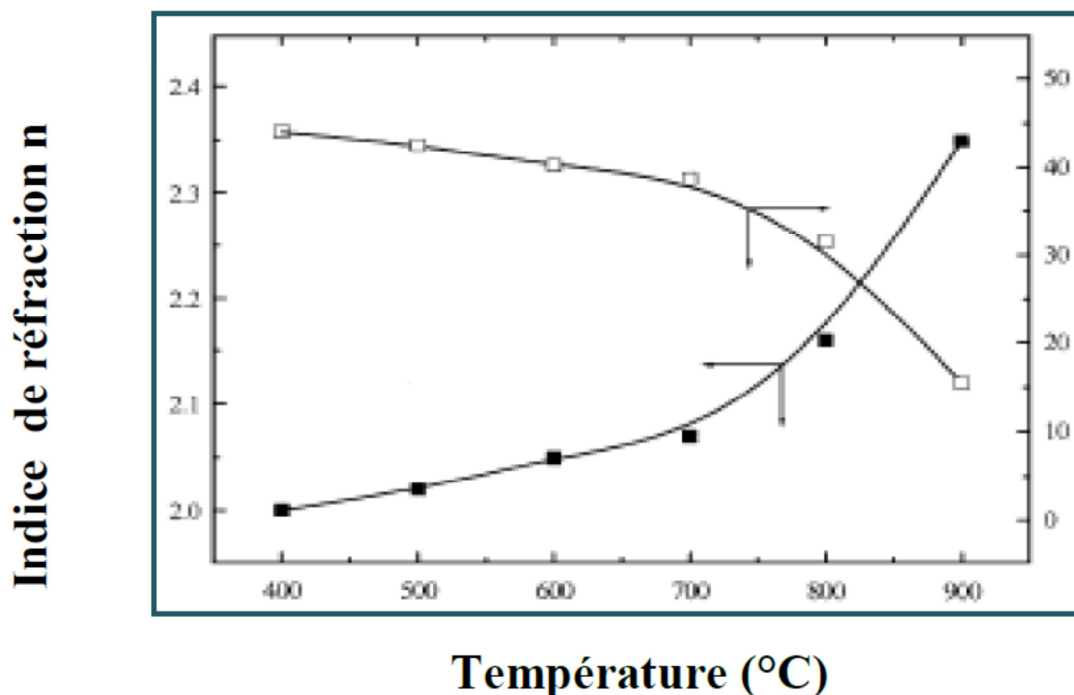


Figure I.6 : Evolution de l'indice de réfraction et de porosité des couches minces de TiO₂ en fonction de la température

I.6.3 Propriété de l'ITO

a. Structure cristalline

L'ITO possède une structure très proche de celle de l'oxyde d'indium, In₂O₃, avec l'existence des lacunes d'oxygène. Suivant les conditions d'élaboration, l'ITO peut se présenter sous deux formes: la première est cubique et la deuxième est hexagonale.

b. Propriétés électriques

L'ITO est un semi-conducteur de type n fortement dégénéré à large gap direct. L'ITO étant dégénéré, le niveau de Fermi est situé à l'intérieure de la bande de conduction, son comportement est alors quasi métallique. L'origine de la dégénérescence vient à la fois de lacunes d'oxygène et du dopage en étain. Sn⁴⁺ remplace In³⁺ et se comporte donc comme un donneur de type n. La conductivité est donc assurée par les atomes d'étain et surtout les lacunes d'oxygène. [9]

Ce dernier présente une résistivité électrique qui peut diminuer jusqu'à 10⁻⁴ Ω.cm, selon la méthode d'élaboration. Cette faible résistivité électrique est due à une importante

concentration de porteurs de charges. La conductivité électrique σ ($\sigma=N.e.\mu$) dépend de la concentration N des porteurs libres et de leur mobilité μ , e étant la charge de l'électron. [9]

c. Propriétés optiques

L'ITO est un semi-conducteur à large gap qui présente une forte transmission dans le spectre visible (90% transparents pour l'œil humain) et infrarouge. En fait la transmission est importante dans la gamme $200\text{nm} < \lambda < 800\text{nm}$. La forte décroissance pour $\lambda < 400\text{nm}$ est liée à l'absorption des transitions électronique à travers le gap du semi-conducteur (3.5eV \approx 354nm). Un accroissement du dopage en Sn cause une augmentation de la réflexion et parallèlement une diminution de transmission dans l'infrarouge, et au-delà de 10^{18} porteurs/cm³, le gap augmente, c'est l'effet Brustein MOSS. [9]

I.6.4. Propriété de l'oxyde de zinc (ZnO)

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

Il possède aussi des propriétés électromécaniques très intéressantes, ce qui lui permet d'être utilisé, à grande échelle, comme conducteur transparent dans les dispositifs acoustiques et dans les lignes à retard micro-ondes ou encore comme matériel piézoélectrique. [1].

a. Structure cristalline

L'oxyde de zinc (ZnO) que l'on trouve dans la nature est connu sous le nom de Zincite. Il se cristallise généralement selon la phase hexagonale compacte B4 (Würtzite). Cependant il peut être synthétisé selon la phase cubique B3 (Blende) lorsqu'il est déposé sur certains substrats de symétrie cubique. L'application d'une grande pression hydrostatique (10-15 GPa) au ZnO de structure Würtzite, le transforme en phase B1 (Rocksalt) qui est

métastable. Dans tout ce travail, nous nous intéresserons uniquement au ZnO de structure Würtzite. Le ZnO de structure hexagonale compacte Würtzite peut être décrit par l'alternance de deux réseaux de type hexagonal compact l'un de Zn^{2+} et l'autre d' O^{2-} décalés d'un vecteur $u = 0,379 c$ (Figure I-8). Les paramètres de la maille primitive du ZnO dans les conditions normales de température et de pression sont donnés par $a = 0,32498 \text{ nm}$ et $c = 0,52066 \text{ nm}$. [10]

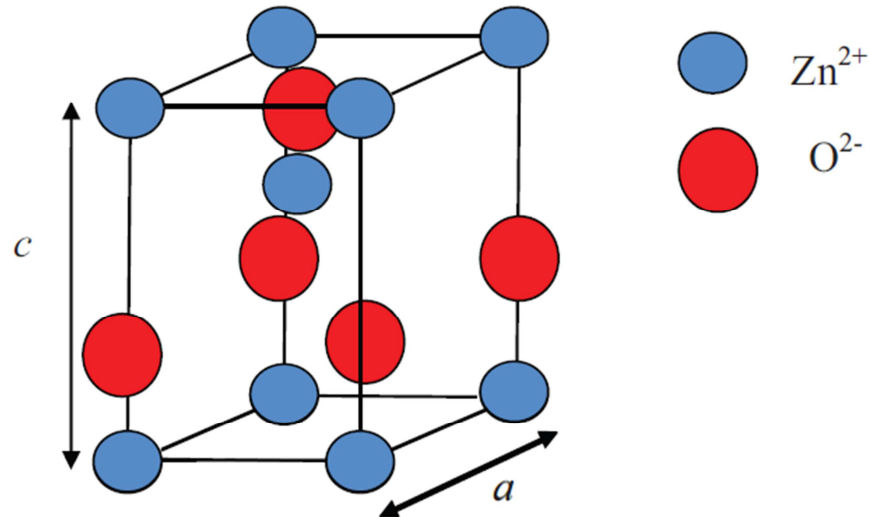


Figure I.7 : Maille primitive de la phase Würtzite du ZnO

b. Propriétés électriques

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur de type II-VI à large bande interdite directe de 3,37 eV à température ambiante. Cette énergie appelée également gap correspond à celle qui fait passer un électron de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC).

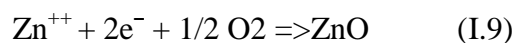
Le ZnO présente une conductivité électrique naturelle de type n qui est due à la présence des atomes de zinc interstitiels. En faisant varier la valeur de la conductivité par des procédés de dopage, on peut faire passer le gap de 3,30 à 3,39 eV. Les dopants usuellement utilisés pour le ZnO appartiennent généralement aux groupes III et IV du tableau de Mendeleïev. Dans ce cas, ils remplaceront les atomes de zinc en occupant leurs sites atomiques [10].

Par ailleurs le ZnO possède des propriétés piézoélectriques dues à sa symétrie axiale. La grande conductivité des couches d'oxydes ZnO purs est due à la forte concentration en porteurs (électrons), étant donné que la mobilité dans ces couches est considérablement plus faible que celle en volume du matériau correspondant. La forte concentration en électrons est attribuée à la déviation par rapport à la stœchiométrie (ou défauts dans la structure).

Une conductivité élevée ($> 5.10^3 \Omega^{-1}.cm^{-1}$) est possible dans le ZnO de type n en raison des défauts intrinsèques, des dopants (Al, In, Ga, B, F, autres) ou en combinaison [1].

Les mobilités des électrons dans des couches minces de ZnO rapportées, sont typiquement de l'ordre de 20 à 30 $cm^2/V.s$. En outre, la mobilité maximale obtenue dans les cristaux simples de ZnO est de l'ordre de 200 $cm^2/V.s$.

La réaction de formation de ZnO (stœchiométrique) est la suivante



De nombreuses études ont montré qu'un traitement thermique adéquat après la croissance des cristaux de ZnO (recuit à haute température) peut changer considérablement les propriétés électriques des cristaux [1].

Tableau I.3 : Quelques propriétés électriques de ZnO.

Nature de la bande interdite	Directe
Largeur de la bande interdite à 4.2 k	3.4eV
Largeur de la bande interdite à 300 k	3.34 ± 0.02
Type de conductivité	n et (p)
Mobilité maximale des électrons	$.200 cm^2 /V.s$
Masse effective des électrons	0.28 m_0
Masse effective des trous	0.60 m_0
Densité d'états dans BC	$3.71 10 cm.s^{-3}$
Densité d'états dans BV	$1.16 10 cm.s^{-3}$
Vitesse thermique des électrons	$2.2 10 cm.s^{-1}$
Vitesse thermique des trous	$1.5 10 cm.s^{-1}$
Résistivité maximale	10 Ωcm
Résistivité minimale	10 Ωcm

c. Propriétés optiques du ZnO

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dans le domaine du visible grâce à son large gap, ce qui lui permet d'être classé parmi les oxydes transparents conducteurs TCO_s lorsqu'il est dopé.

Du fait de l'anisotropie de sa structure cristalline hexagonale, la lumière se propageant dans un cristal de ZnO sera soumise au phénomène de la biréfringence optique. La propagation de la lumière aura lieu dans ce cas selon deux directions : elle se propagera ainsi suivant la première direction avec une polarisation parallèle à l'axe optique du cristal (l'axe c) et sera soumise à un indice de réfraction dit ordinaire noté n_0 ; et elle se propagera suivant la seconde direction avec une polarisation perpendiculairement à l'axe optique avec un indice de réfraction dit extraordinaire noté n_e . [10]

La figure I.8 montre la dispersion des indices de réfraction de la lumière en fonction de la longueur d'onde. [10]

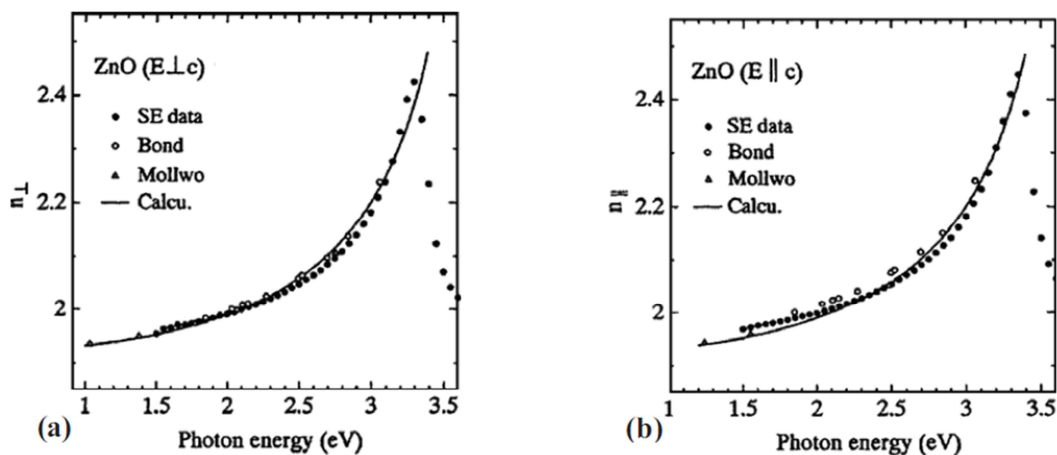


Figure I.8 : Dispersion des indices de réfraction n_0 (a), n_e (b)[10]

Tableau I.4 : Quelques propriétés optiques de ZnO [1].

Coefficient d'absorption	10^4 cm^{-1}
Indice de réfraction à 560 nm	1.8-1.9
Indice de réfraction à 590 nm	2.013-2.029
Largeur de la bande excitonique	60 meV
Transmittance	> 90%

I.7. Choix du ZnO

Dans notre travail nous nous sommes intéressés à l'élaboration et la caractérisation des couches minces de ZnO, le choix de ce matériau est essentiellement basé sur les avantages que présente ce dernier.

Les principaux avantages de ZnO sont les suivants :

- ✓ Effet piézoélectrique élevé ($e_{33} = 1.2 \text{ C/m}^2$. parmi le plus haut de tous les Semi-conducteurs),
- ✓ Conductivité thermique élevée de $0.54 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (comparés à 0.5 pour la GaAs),
- ✓ La plus grande énergie de liaison d'excitons des semi-conducteurs 60 meV (émission légère stimulée excitonique jusqu'à 550K),
- ✓ La mobilité de dérive sature à des champs plus élevés et des valeurs plus élevées que GaN (attrayant pour les dispositifs à haute fréquence),
- ✓ Détecteurs UV avec une réponse spectrale maximale à 350nm,
- ✓ Module de cisaillement très grand $\sim 45.5 \text{ GPa}$ (ce qui indique la stabilité de cristal), par exemple: 18.35 pour ZnSe, 32.60 pour la GaAs, 51.37 pour le silicium.

Le principal avantage du ZnO est le fait que ses composants sont non toxiques (contrairement à l'indium dans l'ITO), et très abondants sur Terre. C'est un atout indéniable car il permet de réduire les coûts de production.

De plus, le ZnO, lorsqu'il est exposé à un plasma d'hydrogène, est beaucoup plus stable que le SnO₂ et l'ITO, dont la transmission optique est dégradée par ce plasma.

I.7.1. Intérêt technologique de ZnO

L'oxyde de zinc présente un ensemble de propriétés physiques susceptibles de recevoir des applications dans le domaine de l'électronique et de l'optoélectronique. La mise en œuvre de technologies de fabrication de couches minces de ZnO a conduit à de nombreuses applications dans des domaines très divers. Nous citerons, sans prétendre être exhaustif, le domaine des composants électroniques, celui des transducteurs pour capteurs, l'optique, la décoration et la protection des surfaces. Selon le type d'application des procédés de fabrication sont plus ou moins complexes dont on va parler dessus dans le deuxième chapitre. Nous allons expliciter ci-dessous ces principaux domaines d'application en insistant évidemment un peu plus sur ceux liés à l'instrumentation [1].

I.7.2. Application de ZnO

Ce matériau est très recommandé pour un grand nombre d'applications, parmi lesquelles on peut citer :

- ✓ Varistances.
- ✓ Peinture.
- ✓ Détection des gaz.
- ✓ Laser.
- ✓ Substrats pour l'épitaxie de GaN.
- ✓ Guides d'ondes.
- ✓ Diode Schottky et photodiode.
- ✓ Composants électroniques (MSM, transistors ...).

II.1. Définition d'une couche mince

La couche mince est une pellicule fine d'un matériau déposé sur un autre matériau, appelé substrat, dont l'une des dimensions qu'on appelle épaisseur a été fortement réduite de sorte à obtenir une faible distance entre les deux surfaces limites de l'ordre du μm , ce qui confère à la couche la quasi bidimensionnelle, ce qui entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celle en couches minces est que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont, au contraire, les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident qu'à chaque épaisseur plus faible, cet effet de bidimensionnelle sera plus important. Cependant, lorsque l'épaisseur dépassera un certain seuil; son effet deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif. [11]

Le but de la couche mince est de donner des propriétés particulières à la surface de la pièce tout en bénéficiant des propriétés massives du substrat, notamment la conductivité électrique, en minimisant les étapes technologiques dans l'élaboration des composants électroniques.

II.2. Principe de fonctionnement d'une couche mince

Le principe de fonctionnement d'une couche mince s'effectue par une combinaison de deux processus distincts, le processus de nucléation et le processus de croissance qui sont décrits comme suit:

Dans le processus de nucléation, au moment de l'impact sur le substrat, les espèces perdent leur composante de vitesse de déplacement et sont absorbées physiquement sur la surface du substrat.

Initialement, les espèces absorbées ne sont pas en équilibre thermique avec le substrat, et se déplacent donc sur sa surface. Pendant ces déplacements, elles vont interagir entre elles; créant des amas (clusters) qui iront en se développant. Ces amas, que l'on appelle îlots ou noyaux, sont thermodynamiquement instables et tendent naturellement à désorber. Toutefois, si les paramètres de dépôt (tels que les îlots) entrent en collision les uns avec les autres, ils se développent dimensionnellement. Lorsqu'ils atteignent une certaine taille, les îlots deviennent thermodynamiquement stables. On dit que le seuil de nucléation a été franchi.

Cette étape, qui voit la formation d'îlots stables, chimisorbés et d'une dimension suffisante, elle s'appelle la nucléation.

Dans le processus de croissance, les îlots continuent à croître en nombre et en dimension jusqu'à ce qu'ils atteignent une densité de nucléation dite la saturation. La densité de nucléation et la dimension moyenne des îlots dépendent de plusieurs paramètres tels que l'énergie des espèces incidentes, leur quantité par unité de temps et de surface, les énergies d'activation, d'absorption, de désorption, de la diffusion thermique, la température, la topologie et la nature chimique du substrat. [3]

II.3. Méthodes d'élaboration des couches minces

L'élaboration d'une couche mince est une étape décisive car les propriétés physiques des matériaux en dépendent. De ce fait Il existe plusieurs méthodes d'élaboration des couches minces. On distingue deux grandes catégories de méthodes d'élaboration de couches minces :

- ✓ Les méthodes physiques PVD (PhysicalVaporDeposition), telles que la pulvérisation ou l'évaporation
- ✓ Les méthodes chimiques, comme la CVD (ChemicalVaporDeposition).

Les méthodes physiques sont en général utilisées dans la recherche, alors que les méthodes chimiques sont utilisées dans l'industrie, vu qu'elles permettent d'obtenir des films de meilleure qualité avec une vitesse de dépôt plus grande.

La classification de ces méthodes, physiques et chimiques, est présentée par la figure II.1

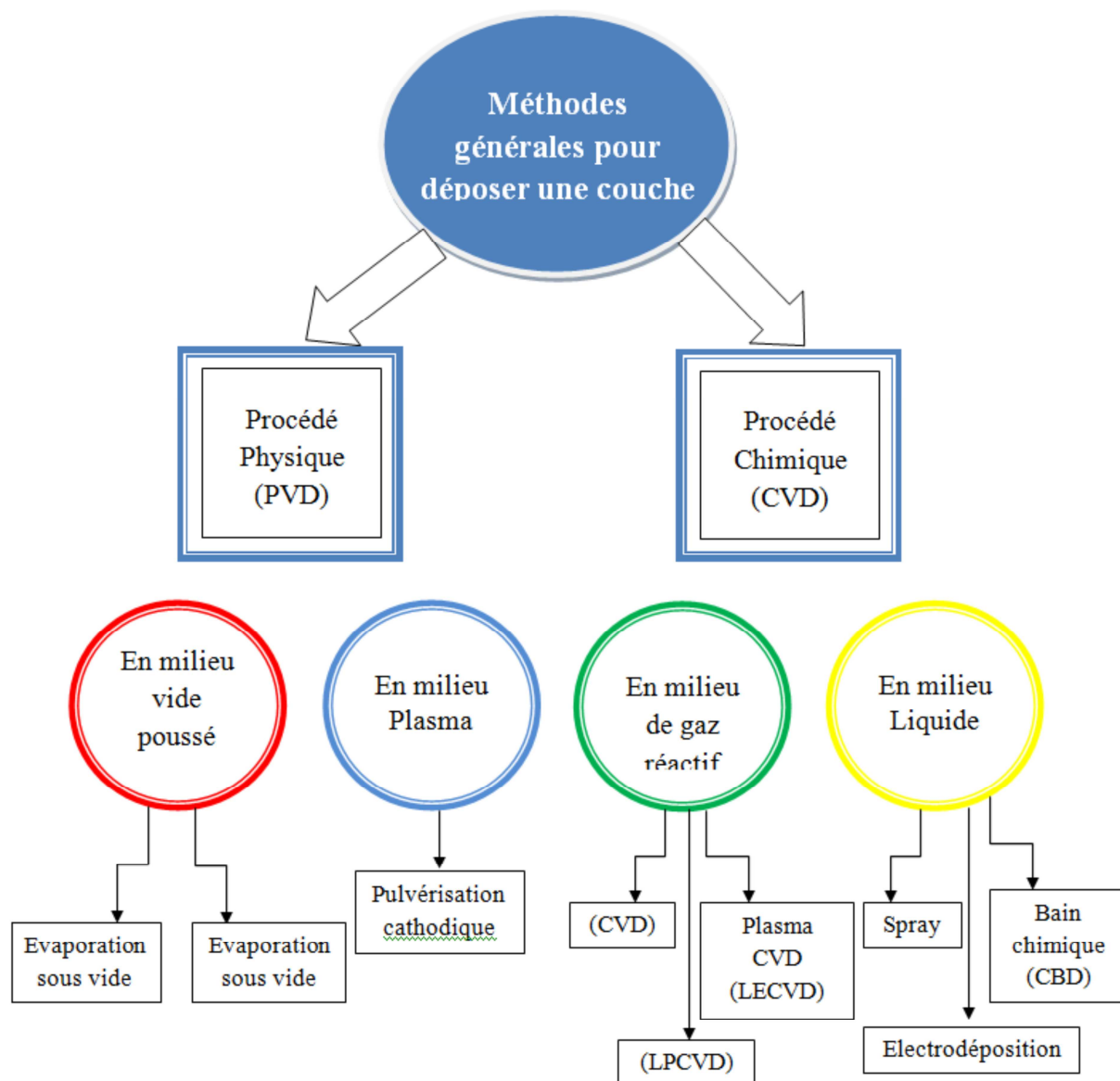


Figure II.1 : Classification des techniques de dépôt des couches minces

II.4. Procédure de dépôt des couches minces

Les procédés de dépôt des couches minces contiennent quatre, parfois cinq, étapes successives (Figure II.2). La source qui constitue le matériau de base de la couche mince à élaborer peut être un solide, un liquide, une vapeur ou un gaz. Lorsque le matériau est solide son transport vers le substrat s'effectue par vaporisation. Ce qui peut être réalisé par une évaporation thermique, un canon à électrons, une ablation laser ou par des ions positifs

"pulvérisation". L'ensemble de ces méthodes sont classées sous le nom de Dépôt Physique en phase Vapeur PVD "PhysicalVaporDeposition". La source solide est occasionnellement transformée en vapeur par voie chimique. Dans d'autre cas, le matériau de base est sous forme d'un gaz ou d'un liquide ayant une pression de vapeur suffisante pour qu'il soit transporté à des températures modérées. Les procédés qui utilisent les matériaux de base, les gaz, les liquides évaporés ou les solides évaporés par voie chimique sont connues sous le nom de Dépôts Chimiques en phase Vapeur, CVD " ChemicalVaporDeposition "[1].

II.4.1 Méthodes physiques

II.4.1.1 Pulvérisation cathodique

Le dépôt par pulvérisation cathodique (ou sputtering) est obtenu par bombardement ionique au cours duquel un transfert de quantité de mouvement se produit entre des ions-projectiles et les espèces de la cible-cathode. On dispose pour cela d'une enceinte à vide (typiquement $5 \cdot 10^{-5}$ mbar), d'une cathode sur laquelle est fixée la cible et d'une anode sur laquelle est placée le substrat. Ce dernier peut être chauffé jusqu'à la température de 500°C . Un gaz plasmagène (Ar) est introduit dans la chambre (pression résiduelle de l'ordre de $5 \cdot 10^{-3}$ mbar) et l'ensemble cathode-anode est mis sous haute tension. Une décharge électrique provoque le plasma. Les ions négatifs ainsi créés sont accélérés vers la cathode-cible. Un phénomène de collisions se produits alors entre les ions négatifs du plasma et les atomes de la cible, ces derniers seront arrachés et ensuite vont se déposer sur le substrat. [10]

L'extraction des atomes de surface se produira lorsque l'énergie transférée des ions dépassera l'énergie de liaison des atomes. Ces derniers vont pouvoir se déposer sur le substrat avec une vitesse de dépôt qui dépendra de nombreux facteurs comme la masse atomique du matériau cible ou celle des ions incident, ou bien encore de l'énergie de ces mêmes ions. [12]

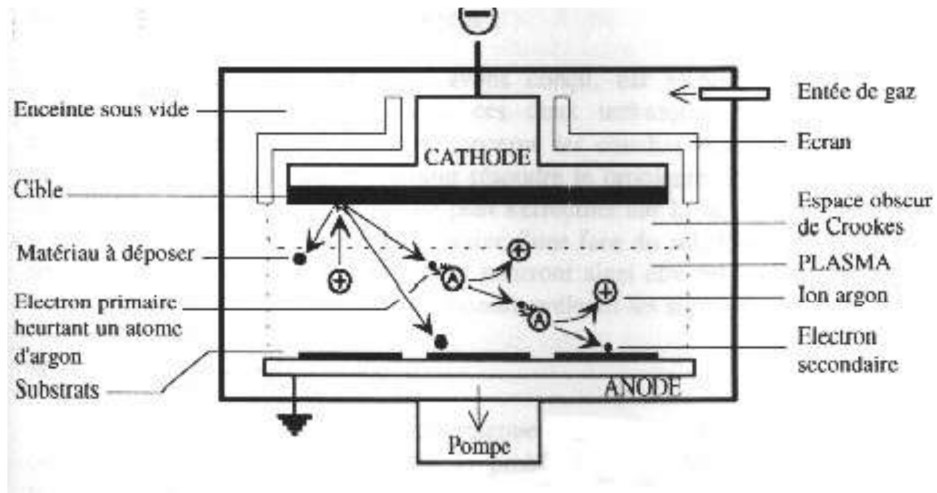


Figure II.2: Représentation schématique du principe de la pulvérisation cathodique [10]

II.4.1.2 Ablation Laser

Les dépôts des couches minces par cette technique sont réalisés en irradiant par un faisceau laser la surface d'un matériau pour en extraire des atomes qui, évaporés, viennent se condenser sur le substrat. La longueur d'onde du laser dépend du matériau déposé. Elle permet d'obtenir des alliages complexes, dont l'oxyde de zinc. L'avantage de cette technique est de pouvoir utiliser des pressions d'oxygène élevées et de réaliser des couches cristallines de haute qualité avec une vitesse de croissance élevée même à basse température [13].

La surface du substrat recouvert, par le matériau à déposer par cette technique avec une bonne homogénéité, étant très petite ainsi que le manque de fiabilité des lasers et leurs coûts élevés sont les principales limitations de l'ablation laser. [13]

II.4.1.3 Dépôt par évaporation

a. Dépôt Physique en phase Vapeur PVD (Physical Vapor Deposition)

La technique de Dépôt Physique en phase Vapeur (PVD) consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer. Ce dernier étant dans un creuset sous vide chauffé à haute température à l'aide d'un faisceau d'électrons intense et énergétique ou bien à l'aide d'un laser va s'évaporer et se déposer par condensation sur un substrat, formant ainsi la couche mince souhaitée. Les dépôts physiques en phase vapeur présentent beaucoup d'avantages par rapport aux dépôts chimiques en phase vapeur, car les films obtenus par PVD

sont denses et leur processus de dépôt est facile à contrôler. Ils ne provoquent pas de pollution atmosphérique comme la technique CVD. La figure II.3 montre la représentation schématique d'un évaporateur sous vide.

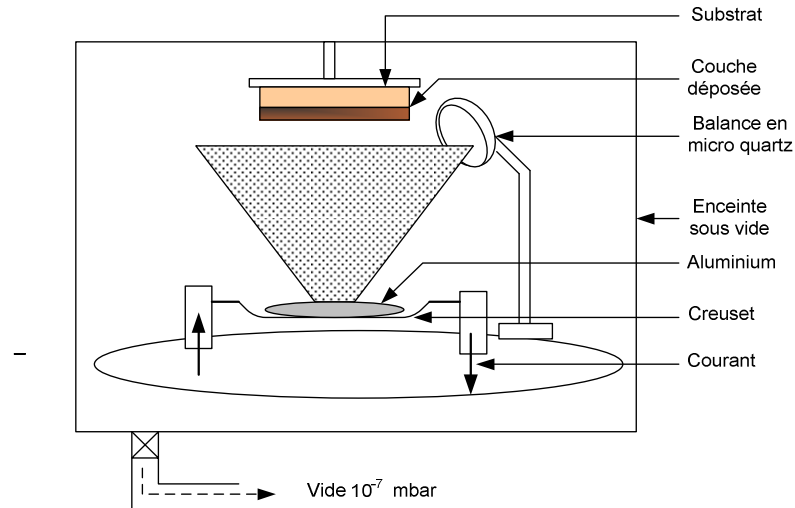


Figure II.3: Représentation schématique d'un évaporateur sous vide [1]

b. Évaporation

Initialement, c'est un procédé sous vide pour le dépôt de couches métalliques. Par la suite, on utilise une atmosphère basse pression contrôlée par introduction de plasma et/ou de gaz réactif qui permet des dépôts plus complexes. D'une manière générale on distingue trois étapes:

1. évaporation du matériau à déposer.
2. transport des vapeurs de la source au substrat.
3. condensation des vapeurs sur le substrat et formation du film.

Une source de vapeur et le substrat sont placés dans une enceinte sous vide. Ce qui différencie les différentes techniques les unes des autres est:

1. la méthode de chauffage de la source (effet Joule, induction, faisceau d'électrons).
2. l'atmosphère: présence ou non d'un gaz, inerte ou réactif.
3. le champ électrique (plasma).

Dans tous les cas la chambre de dépôt est vidée à une pression comprise entre 10^{-5} et 10^{-9} torr. Ensuite on introduit éventuellement des gaz sous une pression de 10^{-3} à 10^{-1} torr. [12]

c. Dépôt par canon à électrons

L'évaporation sous vide repose essentiellement sur deux processus élémentaires ; l'évaporation d'une source chauffée sous vide et la condensation à l'état solide de la matière évaporée sur le substrat, donc il faut apporter suffisamment d'énergie sur le matériau à déposer à l'aide d'un faisceau d'électrons focalisé sur la cible.

Les électrons sont créés par chauffage d'un filament, et leur trajectoire est focalisée grâce à l'action conjuguée d'une tension électrique et d'un champ magnétique.

Les dépôts dans l'évaporateur sont réalisés à une pression de 10^7 mbar, les paramètres contrôlables sont le courant du filament pour la vitesse de dépôt et aussi la pression dans l'enceinte de dépôt, et le porte-substrat est tournant pour l'homogénéité du dépôt. [12]

II.4.2 Méthodes chimiques

II.4.2.1 Etalement par centrifugation

Cette méthode consiste à déposer une petite quantité de solution diluée du mélange de sels des éléments constitutifs du matériau, par exemple : une solution d'acétate des métaux, sur un substrat en rotation, l'étalement se fait alors par centrifugation, le film est ensuite recuit après séchage [14].

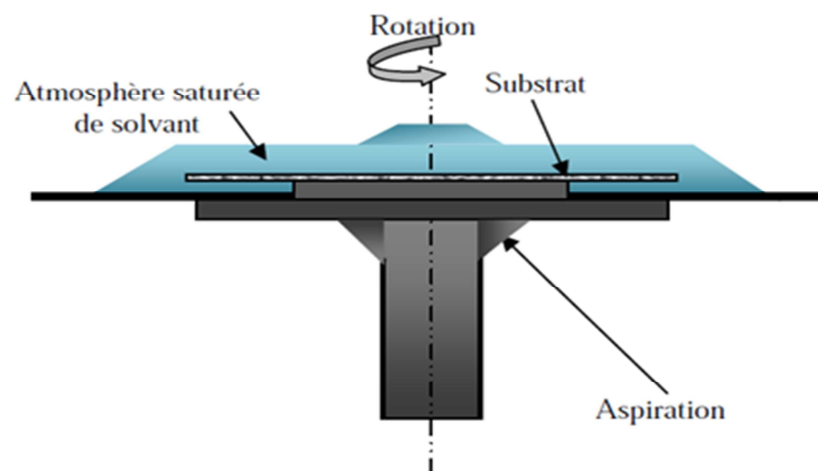


Figure II.4: Dépôt de couches minces par centrifugation. [14]

II.4.2.2 Méthode de dépôt par CVD

Le procédé de Dépôt Chimique en phase Vapeur (CVD) est un procédé chimique pour produire des matériaux solides de performance et de pureté importante, ce procédé est largement utilisé dans l'industrie du semi-conducteur pour produire des couches minces. Il consiste à mettre un composé volatil du matériau à déposer en contact soit avec un autre gaz au voisinage de la surface du substrat, soit avec la surface elle-même, ceci provoque alors une ou plusieurs réactions chimiques, donnant au moins un produit solide à déposer. Les autres produits doivent être des gaz pour pouvoir les évacuer.

Il existe plusieurs techniques CVD qui permettent de faire des couches d'isolants de semi-conducteur ou même de couches conductrices. Elle s'effectuent en général dans un four dans lequel on introduit les espèces réactants. On peut citer l'APCVD, la LPCVD ou encore la PECVD [12].

II.4.2.3 Spray pyrolyse

Le Spray pyrolyse est une technique de dépôt très utilisée pour l'élaboration des couches minces d'oxydes semi-conducteurs pour des applications dans les cellules photovoltaïques. Elle présente un avantage important qui est le faible coût et la simplicité de sa mise en œuvre. Cette technique consiste en la pulvérisation d'une solution ionique, qui contient les éléments du matériau à déposer, sur un substrat porté à une température appropriée. La solution arrive sur le substrat sous forme de petites gouttelettes où elles se décomposent pour former une couche. La Figure II.5 donne une représentation schématique de cette technique :

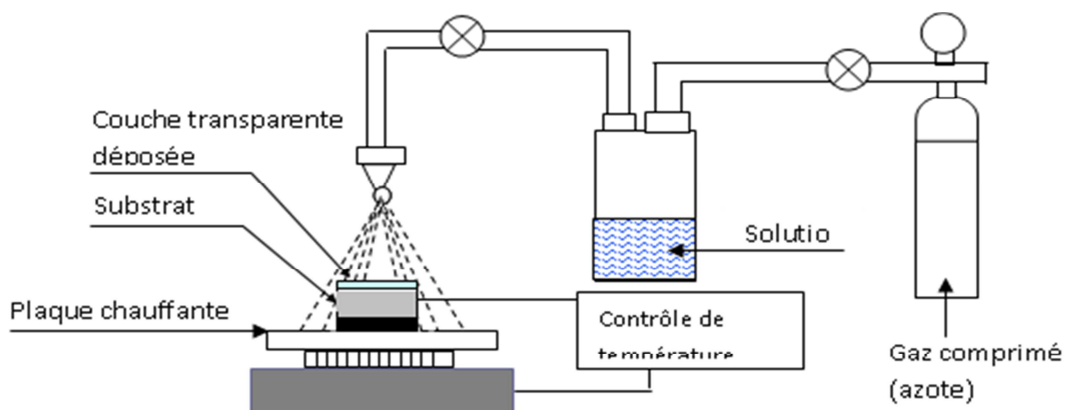


Figure II .5 : schéma du dispositif spray [14]

Les parties les plus importantes d'un tel système sont l'orifice du jet et le chauffe substrat. Le porte substrat peut être statique ou animé d'un mouvement permettant d'améliorer l'uniformité des couches déposées. La production de l'aérosol se fait par des vibrations ultrasoniques ou par des gaz porteurs sous pression. Les gaz porteurs utilisés sont de l'air sec comprimé ou de l'oxygène pour l'élaboration des oxydes métalliques et de l'azote ou un gaz inerte dans le cas d'autres composés. Certains de ces systèmes utilisent un préchauffage de la solution afin de favoriser ou d'accélérer la réaction de formation du matériau à déposer.

Sur le tableau II.1 sont donnés les différents matériaux de départ ainsi que les solvants les plus utilisés pour le dépôt par spray des couches minces de ZnO à partir de l'acétate de zinc, une petite quantité de l'acide acétique est rajoutée à la solution obtenue. Son rôle est d'empêcher la formation du complexe $Zn(OH)_2$ ce qui garantit que les acétates de zinc sont les espèces les plus dominantes dans la solution. Pour le dopage des couches déposées, on rajoute dans la solution l'élément dopant sous forme de chlorures tel qu' $AlCl_3$ pour le dopage à l'aluminium, d'acétates ou d'Acétylacétonate tel que l'Acétylacétonate d'indium pour le dopage à l'indium. Pour le dopage au fluore on rajoute une quantité appropriée de HF ou NH_4F dans la solution.

Les paramètres qui influent sur les propriétés des couches déposées sont la température du substrat, le flux de la solution, la distance substrat orifice de jet et la concentration de l'élément dopant dans la solution et la concentration de Zn dans la solution. Certains auteurs ont rapporté aussi l'influence de la durée au bout de laquelle la solution est préparée avant le dépôt. [14]

Tableau II.1 : Dépôt par spray de couches minces ZnO à partir de l'acétate de zinc

Matériau de départ	Solvants	Eléments dopants
Acétate de zinc $Zn(CH_3COO)_2$	Eau désionisée, méthanol et l'acide acétique	HF, NH_4F
Acétate de zinc dihydraté $(Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O)$	Méthanol ($C=0,2mol.l^{-1}$) et Acétylacétonate ($C=0,3mol.l^{-1}$)	Acétylacétonate d'indium, Chlorure de lithium, Chlorure de nickel.
Acétyl acétonate de zinc	Eau désionisée, acide acétique, éthanol (300, 150,550)	nitrate d'indium

II.4.2.4 Technique Sol-Gel

Le procédé Sol-Gel est l'une des voies chimiques de préparation des couches minces. Il consiste tout d'abord en la mise au point d'une suspension stable (Sol) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces sols vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état gel. Ces gels dits humides sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants ou par simple évaporation sous pression atmosphérique. Le dépôt peut être réalisé de deux manières différentes:

- a. Le spin-coating ou centrifugation: consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette.
- b. Le dip-coating ou trempé : moins utilisé, il consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer. [14]

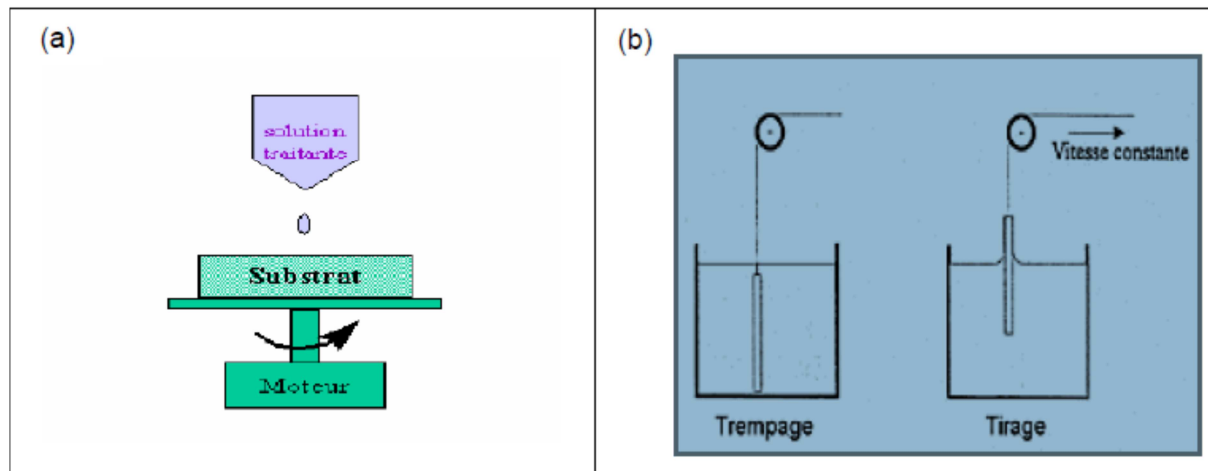


Figure II.6 : Schéma de principe de sol-gel, (a) spin-coating (b) dip-coating. [14]

II.4.2.5 La technique APCVD

Cette technique est réalisée à pression atmosphérique qui consiste à former un film sur un substrat à partir des réactions chimiques entre précurseurs mis sous leurs formes gazeuses au moyen d'une énergie d'activation. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduit dans une enceinte où sont placés les substrats chauffés. Cette réaction chimique nécessite un apport de chaleur du substrat, réalisé soit par effet joule, induction, radiation thermique ou laser.

Cette technique constitue un excellent moyen d'obtenir des films de bonne qualité en terme de morphologie et de propriétés électriques. Or elle présente des inconvénients ; des difficultés matérielles, ainsi elle provoque la pollution atmosphérique. Une représentation schématique d'un système APCVD est donnée sur la figure II.6. Comme tout système de dépôt chimique en phase vapeur, il est constitué d'un dispositif d'alimentation en gaz ou en réactants, d'un réacteur de dépôt avec ses accessoires et d'un système d'évacuation des gaz dégagés par les réactions [1].

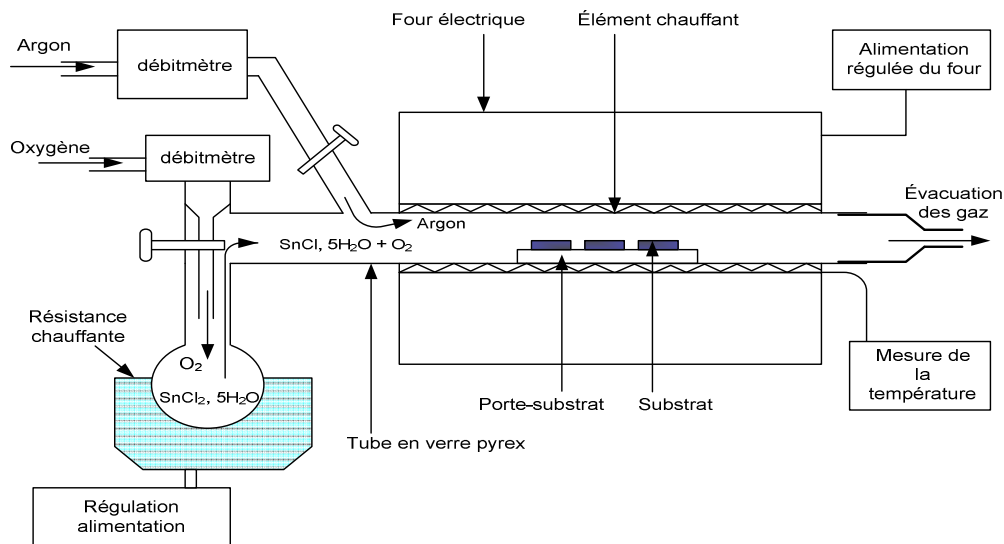


Figure II.7: Représentation schématique d'un système de dépôt par APCVD cas de dépôt de couches minces de TiO_2 [1]

II.4.3 Méthode de dépôt par électrochimie

L'électrochimie étudie les phénomènes engendrés lorsqu'un milieu électrolytique est en interaction avec un circuit électrique. On distingue deux systèmes importants :

1. Les piles ou cellules galvaniques : elles transforment l'énergie chimique en énergie électrique.
2. Les électrolyseurs : l'énergie électrique sert à provoquer des réactions électrochimiques.

Un système électrochimique (pile ou électrolyseur) est composé de deux électrodes (milieu à conduction électronique) plongeant dans un milieu électrolytique (milieu à conduction ionique) contenant éventuellement : diaphragme, membrane semi-perméable, membrane échangeuse d'ions. Les réactions électrochimiques se produisent à l'interface métal-solution et on distingue :

1. Les processus faradiques : Ce sont des réactions avec transfert d'électrons (oxydation ou réduction) obéissant à la loi de Faraday.

2. Les processus non faradiques : Ceux-ci sont liés à l'existence d'une double couche (assimilable à un condensateur) à l'interface métal-solution et ils engendrent des courants capacitifs de charge ou de décharge.

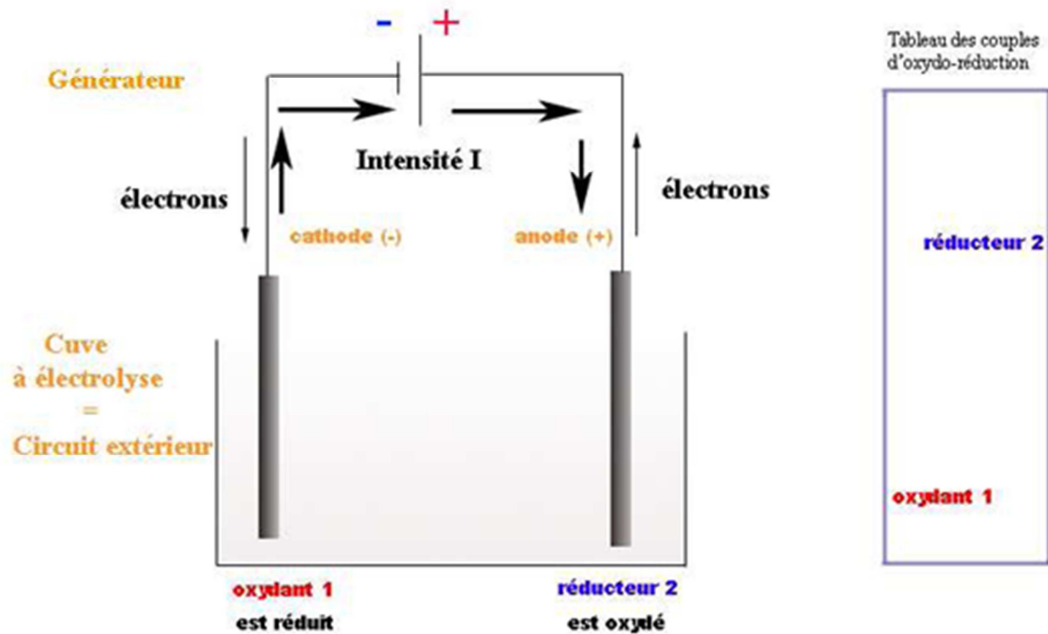


Figure II.8 : représentation schématique d'un dispositif d'électrochimie. [13]

II.4.3.1 Voie électrochimique

L'électrochimie est une partie de la chimie qui traite les relations entre les courants électriques et les réactions chimiques produites à l'interface de deux systèmes conducteurs échangeant des charges électriques. Par exemple, lors de la mise en contact d'un métal (M) avec un électrolyte (solution contenant des ions), un échange électronique s'établit entre les atomes du métal et ses ions (M^{n+}) dissous dans la solution : ceci se traduit par une réaction d'oxydo-réduction.

L'équilibre électrochimique de cette réaction est défini par un potentiel d'équilibre donné par la relation de Nernst [1 th] :

$$E_{\text{équilibre}} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{M^{n+}}}{a_m} \right)$$

Avec :

E_0 : potentiel standard de la réaction dans les conditions standard de pression et de température (c.à.d. à $T = 25^\circ\text{C}$ et pression = 1 atmosphère) par rapport à une électrode à hydrogène (V).

$a_{M^{n+}}$: Activité de l'ion M^{n+}

n : nombre d'électrons mis en jeu lors de la réaction

F : constante de Faraday (96500 C.mol⁻¹)

T : température absolue (K)

R : constante des gaz parfaits (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹).

Le métal s'oxyde lorsqu'il est porté à un potentiel supérieur à l'équilibre et inversement une réaction de réduction se produit lorsqu'il est porté à un potentiel inférieur à l'équilibre.

Le dépôt électrochimique des oxydes métalliques se fait principalement selon trois méthodes :

- 1. L'oxydation directe d'une électrode métallique:** cette méthode permet l'obtention d'une couche d'oxyde métallique sur la surface du même métal (électrode). Cette couche peut remplir le rôle d'une couche de protection de ce métal.
- 2. L'oxydation anodique d'ions métalliques dissous:** pour cela il faut que le métal présente au moins deux degrés d'oxydation solubles dans la solution, et le matériau que l'on souhaite électro déposer doit être insoluble dans l'électrolyte. [2]
- 3. L'électrodéposition cathodique par élévation locale du pH:** le principe de cette technique repose sur la réduction des hydroxydes OH⁻ au voisinage de la surface de la cathode, ce qui augmenterait la valeur du pH à son voisinage. L'oxydation du métal se fera par une réaction chimique entre les cations métalliques présents dans la solution et les OH⁻ réduits. [2]

II.5 Méthodes de caractérisations morphologique & structurale

Il existe de nombreuses méthodes permettant de faire une caractérisation morphologique et structurale des micro et nanomatériaux. Parmi ces méthodes, nous allons faire une brève description de celles que nous avons utilisées.

II.5.1 Microscopie à force atomique (AFM)

Le principe de microscope à force atomique l'AFM consiste à déplacer une pointe située au bout d'un levier à la surface d'un échantillon qui peut être conducteur ou non conducteur (figure II.8). Cette surface d'échantillons. La déflexion du levier, résultant des forces d'interaction pointe/surface est enregistrée à l'aide d'un laser et d'un détecteur.

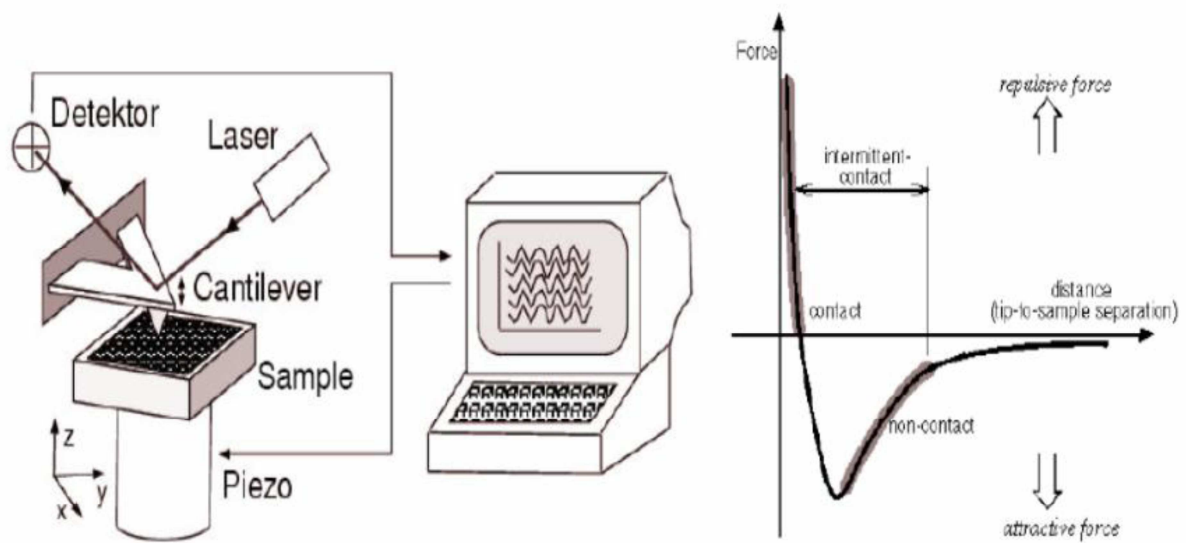


Figure II.9: Schéma de principe de la Microscopie à force atomique (AFM). [10]

Il existe deux modes d'utilisation de l'AFM, le Mode contact (forces répulsives) qui correspond au cas où la pointe est systématiquement en contact doux avec la surface. Par contact doux, il faut comprendre un contact tel que les forces de contact soient inférieures en norme aux forces de liaison qui existent au sein de l'échantillon. Le mode vibrant utilise une pointe en vibration permanente de telle sorte que la pointe touche l'échantillon uniquement au plus bas de la déflexion. La morphologie de surface des couches élaborées a été analysée à l'aide d'un microscope à force atomique en mode contact. Les leviers utilisés sont en nitrure de silicium. [10]

II.5.2. Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission (MET) ou (TEM) en anglais est une technique de microscopie qui permet d'observer la structure fine de la matière, qui repose sur le principe de l'interaction électrons-matière comme celui du MEB, mais cette fois-ci le faisceau d'électrons traverse un échantillon très mince, ces derniers étant par la suite récoltés par un détecteur.

Ce microscope permet deux types d'analyses, selon le choix de la focale de la lentille électromagnétique de projection : on peut soit obtenir une image agrandie de l'échantillon,

soit obtenir une figure de diffraction électronique dont l'analyse permet de remonter à la structure cristallographique de l'échantillon. Les échantillons doivent être bien préparés avant l'observation car cette dernière se fait dans une enceinte sous vide, et par l'intermédiaire des électrons qui les traversent. Ceci nécessite donc des échantillons très minces pour remplir la condition de la transparence électronique, aussi il faut recouvrir ces derniers d'une fine couche métallique pour éviter le phénomène de charge électrique locale dans le cas où ils ne sont pas conducteurs. Le microscope électronique en transmission fonctionne de la manière suivante : Des électrons sont produits par effet Joule par un filament en tungstène ou par un cristal d'hexaborure de lanthane (cathode). Des tensions électriques de l'ordre de 200 kV à 1000 kV selon la qualité de l'appareil sont appliquées pour accélérer ces électrons. Puis une combinaison de lentilles magnétiques permet la mise en forme du faisceau électronique incident ainsi que l'agrandissement de l'image ou de la figure de diffraction obtenue de l'échantillon.

Les microscopes électroniques n'ont pas cessé de se développer depuis que Max Knoll et son étudiant Ernst Ruska ont pris, en 1931, les premières images révélant des détails de l'ordre d'une dizaine de nanomètres à l'aide du premier microscope électronique à deux lentilles. Ernst Ruska recevra le prix Nobel de physique en 1986 pour cette invention. [15]

II.5.3. Spectroscopie photoluminescence (PL)

Lorsqu'un solide cristallin (conducteur ou semi-conducteur) est excité avec un rayonnement d'une énergie supérieure à celle de son gap, les électrons se trouvant dans la bande de valence l'absorbent et franchissent ainsi le gap pour atteindre la bande de conduction. Ces électrons vont ensuite se désexciter pour retourner dans leur état initial selon des mécanismes de transition de type radiatif ou non-radiatif.

- a.** Transition non radiative : les électrons se désexcitent en cédant une partie de leur énergie au réseau cristallin sous forme de vibrations acoustiques appelées phonons.
- b.** Transition radiative : les électrons se désexcitent en émettant des photons dont l'énergie avoisine celle du gap. La présence d'impuretés dans le réseau cristallin fait apparaître des transitions électroniques de faible énergie. La nature et la proportion de ces impuretés peuvent avoir une influence importante sur les propriétés physiques du

matériau telles que la conductivité électrique, d'où l'importance des mesures de photoluminescence.

Le dispositif expérimental utilisé est identique à celui utilisé pour la spectroscopie la seule différence est la nature du laser d'excitation. En effet en photoluminescence la longueur d'onde du rayonnement incident dépend de la valeur du gap du matériau étudié. Pour étudier la photoluminescence de ZnO, il faut utiliser un laser Hélium-Cadmium émettant à une longueur d'onde de 325 nm (laser UV). Cette énergie est légèrement supérieure à l'énergie du gap de ZnO (367 nm). L'échantillon est placé sous un microscope optique. On l'irradie avec le laser, les électrons du matériau sont alors excités et portés à des niveaux d'énergie supérieurs. La géométrie utilisée pour l'étude de la photoluminescence est telle que seul le rayonnement émis perpendiculairement à la surface du dépôt est analysé. [10]

II.5.4. Spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis)

La spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis) repose sur le même principe que celui de la spectroscopie de photoluminescence (PL). Elle est employée pour mesurer le spectre d'absorption de la lumière par l'échantillon dans le domaine de l'ultraviolet et du visible (UV/Vis). Ainsi les transitions d'excitation possibles de l'état fondamental à l'état excité seront observées sur le spectre. Cette technique permet de sonder les transitions d'excitations ; à l'inverse de la spectroscopie de photoluminescence (PL) qui dévoile les transitions de désexcitation radiative permises des différents états excités jusqu'à l'état fondamental, ceci fait la complémentarité de ces deux techniques.

5.5 La Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou Scanning Electron Microscopy (SEM) en anglais est une technique de microscopie permettant d'obtenir des images en relief de la surface des échantillons avec une grande résolution, allant de 0,4 nm à 10 nm et dépassant largement celle de la microscopie optique[15].

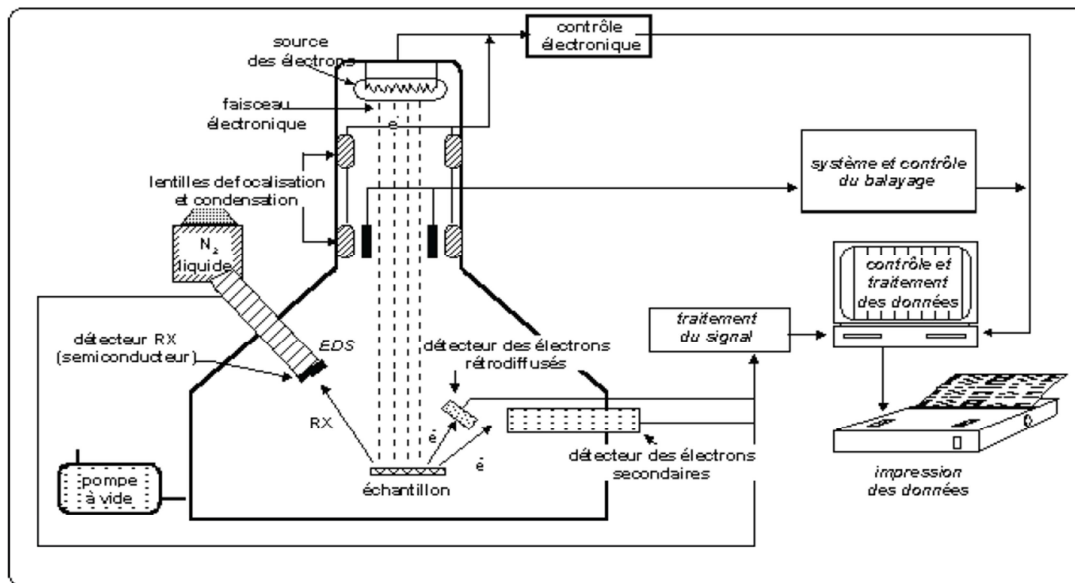


Figure II.10 : Schéma descriptif d'un MEB. [10]

Son principe, issu des travaux de Max Knoll et Manfred Von Ardenne dans les années 1930, est basé sur l'interaction électrons-matière. Dans une enceinte maintenue sous vide, un faisceau d'électrons produit par un canon à électrons (cathode), est dirigé puis focalisé sur la surface de l'échantillon à l'aide d'un système constitué d'un ensemble de lentilles magnétiques et de bobines de balayages appelé la colonne électronique (Figure II.10).

Suite à cette irradiation l'échantillon réémet des électrons secondaires qui sont redirigés et accélérés vers un détecteur. Le détecteur enregistre l'intensité du flux d'électrons qui est directement liée à la topographie du point d'impact et à la nature de la surface en ce point. En balayant ainsi le faisceau incident sur la surface de l'échantillon, on arrive à faire sa cartographie. [10]

II.5.6. Diffraction des Rayons X (DRX)

II.5.6.1. Principe de fonctionnement

La diffraction des rayons x, DRX (ou XRD pour X-ray diffraction) est une méthode efficace, rapide et non destructive d'identification des phases et des structures cristallines de matériaux cristallins ou poly cristallins. Ceci permet donc la détermination de la composition cristallographique de l'échantillon analysé et d'autres propriétés utiles. Exemple : dans le cas

du TiO₂, on distingue entre les variétés polymorphes rutile, anatase et brookite. Cette technique est par contre pour des composés amorphes.

II.5.6.2. Appareillage

1. source des rayons x délivrant un faisceau de rayon faisant un angle téta avec le plan de l'échantillon ;
2. un cercle goniométrique comportant un porte-échantillon ;
3. un détecteur qui reçoit le faisceau diffracté par l'échantillon.

L'ensemble est mis à l'intérieur d'un caisson de protection contre les rayons X, en faisant le même angle téta avec le plan de l'échantillon (l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté est donc de deux téta). [15]

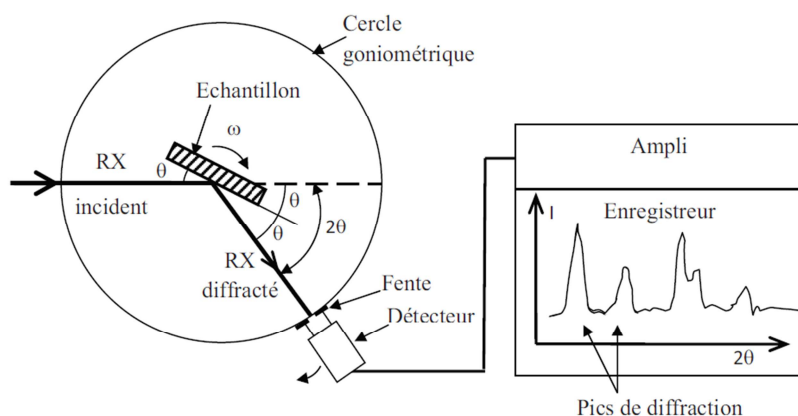


Figure II.11 : Schéma d'un diffractomètre(e équipé d'un goniomètre) [15]

II.5.7. Méthodes des quatre pointes

II.5.7.1. Principe de fonctionnement

La méthode des quatre pointes est une technique de caractérisation utilisable aussi bien pour un matériau épais que pour une couche mince (déposée sur un substrat isolant ou isolée par une jonction). Elle permet de mesurer rapidement la résistivité de tous types de semi-conducteurs. Des contacts métalliques sont déposés soit en ligne soit en carré sur la surface de l'échantillon. 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 on mesure la tension ΔV entre les

deux autres points. On utilise cette configuration afin que la mesure ne soit pas gênée par la résistance de contact.

Cette méthode ne fonctionne que si le diamètre de contact entre pointe et échantillon est petit devant la distance entre pointes et si la vitesse de recombinaison à l'interface pointe-échantillon est élevée de sorte que les porteurs injectés se recombinent immédiatement et ont un effet négligeable sur la conductivité du matériau. Elle peut être utilisée pour des échantillons de toutes formes [16].

La résistivité est donnée par :

$$\rho = R_c \times d$$

$$\text{Avec : } R_c = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{\Delta V}{\Delta l}$$

R_c : Résistance carrée

D : Epaisseur de la couche

5.7.2 Equipements utilisés

1. Testeur à quatre pointes en lignes Jandel.
2. Source de courant Keitele 224 (courant compris entre $\pm 10\text{nA}$ et $\pm 100\text{ mA}$) connecté aux deux pointes externes.
3. Voltmètre numérique Hewlett-Packard 3478A connecté aux deux pointes internes.

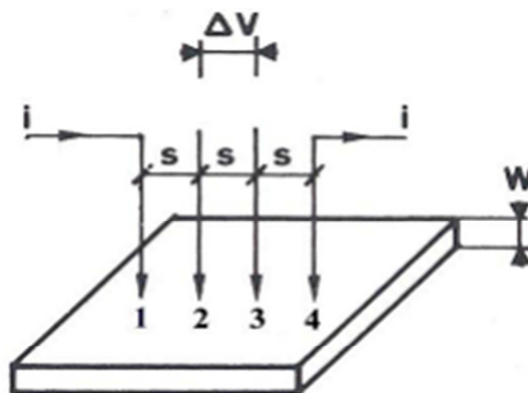


Figure II. 12 : Schéma de principe de la méthode des quatre pointes. [16]

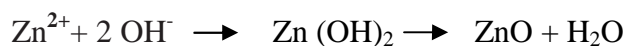
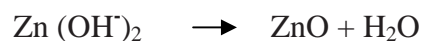
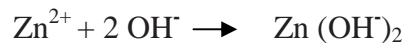
Chapitre III : Synthèse de couches minces de ZnO par voie électrochimie

Introduction

Dans le précédent chapitre nous avons introduit les différentes techniques de dépôt et de caractérisation des couches minces de ZnO, ce présent chapitre est consacré à la présentation de la méthode de croissance de ZnO par le procédé d'électrochimie. Nous introduirons en premier lieu le montage expérimental, que nous avons utilisé pour réaliser nos dépôts. Nous donnerons aussi, dans ce chapitre, les résultats des caractérisations structurales, électriques et morphologiques du ZnO électrodéposé, qui ont été réalisées en utilisant la diffractométrie de rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et les quatre pointes.

La synthèse du ZnO par voie électrochimique se fait principalement par la méthode de l'élévation du pH local. Plusieurs précurseurs ont été proposés dans la littérature, en l'occurrence l'oxygène (O₂) et peroxyde d'hydrogène (H₂O₂).

Une fois produits, les ions OH⁻ s'accumulent à la surface de l'électrode, ce qui augmente le pH local. Ensuite, les ions Zn²⁺ présents dans la solution réagissent avec OH⁻ sur la cathode pour précipiter sous forme de Zn(OH)₂ qui est instable et qui donne par la suite ZnO comme produit final suivant la réaction suivante :



III.1. Nettoyage et préparation des substrats

Les couches minces de ZnO que nous avons élaboré ont été déposées sur des couches d'épaisseur 180nm et de résistance carrée 15Ω/carrée d'ITO déposés sur verre et découpés en échantillons de dimensions 1 Cm x1,5 Cm. Avant l'anodisation des échantillons d'ITO une procédure de nettoyage est nécessaire.

En premier les substrats d'ITO sont nettoyés avec un détergent dilué dans l'eau distillé ensuite rincés avec de l'eau ultra-purifiée chaude (100°C), l'objectif de cette première étape de nettoyage est d'éliminer les saletés grossières.

Une fois séchés, les substrats sont trempés dans un bain d'acétone (CH_3COCH_3) d'une pureté $> 99,5 \%$, durant 10 minutes sous ultrasons, ensuite rincés avec de l'eau ultra-pure chauffée à 80°C cette étape est suivie par une étape de séchage. A la fin de la procédure de nettoyage nos échantillons sont stockés dans des boîtes en plastique pour éviter toute éventuelle contamination.

III.2 Procédé de dépôt et appareillage

Dans notre travail nous avons étudié l'influence de la concentration de ZnCl_2 sur la morphologie de nos couches minces électrodéposées.

Afin de mener à bien la partie expérimentale de notre travail, nous avons utilisé un montage constitué de deux électrodes et d'un générateur de tension continue. La première électrode appelée « *électrode de travail* » constitue au même temps le substrat sur lequel la couche mince de ZnO va être électrodéposée. Nous avons choisi l'ITO comme électrode de travail. Une barre de platine est utilisée comme deuxième électrode appelée aussi « *contre électrode* ».

Le système électrochimique et l'image du montage expérimentale que nous avons utilisé pour réaliser nos couches minces de ZnO sont représentés respectivement par la figure III.1 et la figure III.2.

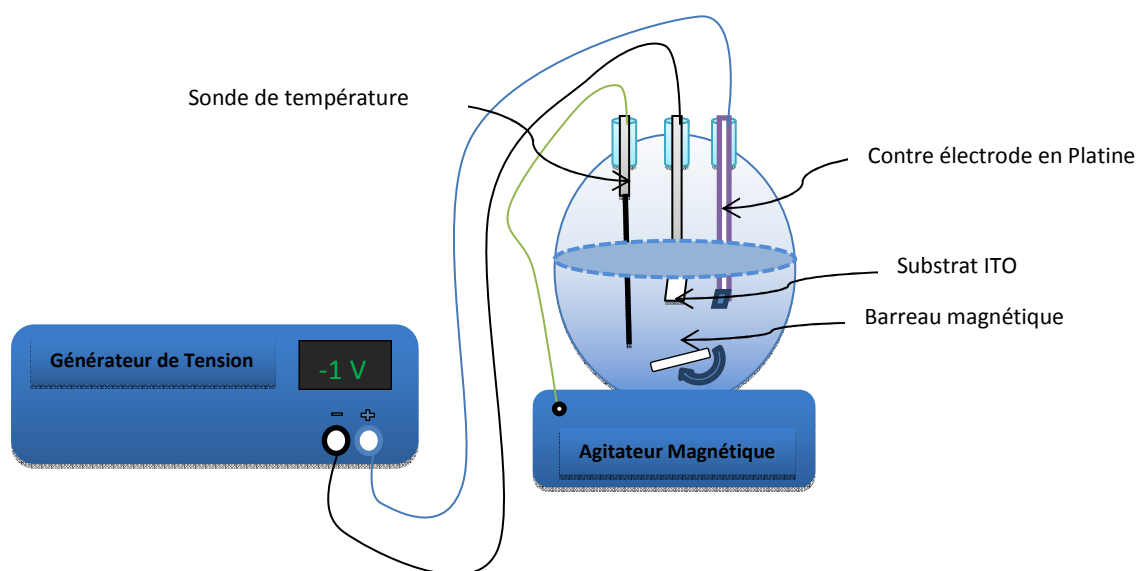


Figure III.1 : Schéma expérimentale de dépôt par voie électrochimique

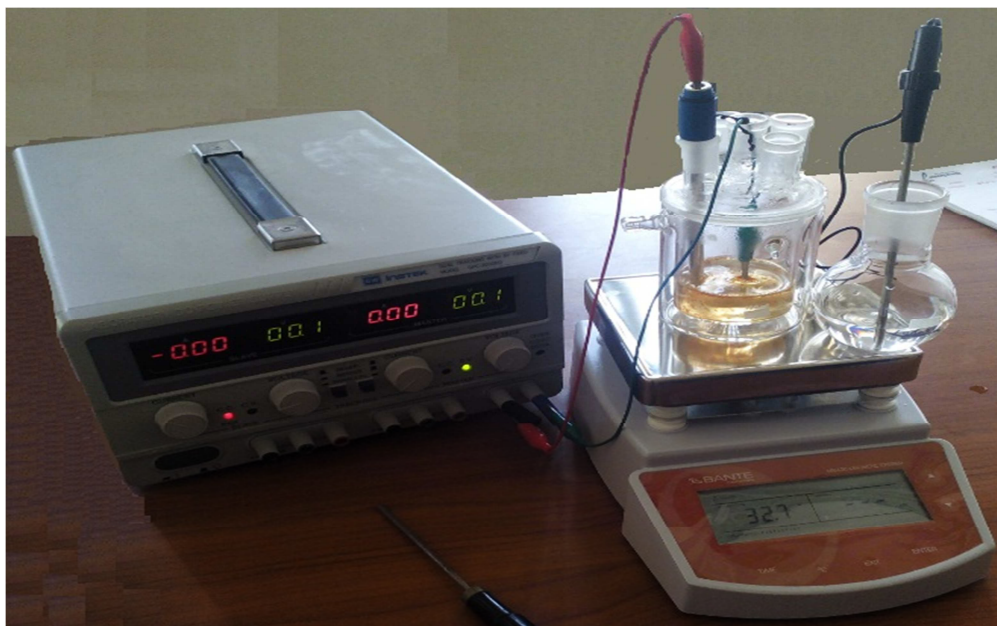


Figure III.2 : Image du Montage expérimental de dépôt par voie électrochimique

III.3. paramètres de dépôt

L'électrodéposition des couches minces de ZnO, objet de notre étude, a été réalisée en mode potentiostatique en utilisant le procédé d'électrodéposition décrit ci-dessus. Les deux électrodes sont plongées dans une solution électrolytique aqueuse constituée de concentrations adéquates de chlorure de zinc ($ZnCl_2$) et de chlorure de potassium (KCl) en associant le H_2O_2 comme précurseur d' OH^- . La contre électrode doit être située à proximité de l'électrode de travail pour minimiser la résistance de l'électrolyte. La température de l'électrolyte est maintenue constante à $60^\circ C$ pendant l'électrodéposition à l'aide d'un bain thermostaté. L'électrolyte est remué en permanence par un agitateur magnétique.

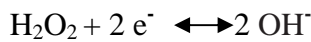
Plusieurs couches minces de ZnO ont été donc déposées, par le procédé d'électrodéposition, sur les différents substrats d'ITO préparés et dont les résultats seront présentés et interprétés, dans ce présent chapitre.

La température de dépôt est maintenue à $60^\circ C$, cependant nous avons varié la concentration de $ZnCl_2$ pour réaliser six différents échantillons, ce qui nous a permis d'étudier l'influence de la concentration de zinc sur la couche de ZnO déposée.

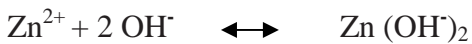
Pour se faire, nous avons utilisé un électrolyte aqueux composé de :

- ✓ ZnCl_2 qui est la source des ions Zn^{2+} ;
- ✓ H_2O_2 (peroxyde d'hydrogène) ;
- ✓ KCl pour augmenter la conductivité électrique de la solution.

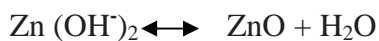
Ces éléments sont dissous dans de l'eau ultra pure. En maintenant une différence de potentiel constante de -1 V sur le substrat, des OH^- se forment au niveau de sa surface par la réduction du peroxyde d'hydrogène selon la réaction chimique ci-dessous :



Le pH de départ de la solution étant relativement neutre, mais la présence de ces hydroxydes augmente le pH local au niveau du substrat, ce qui favorise la précipitation des hydroxydes de zinc $\text{Zn}(\text{OH})_2$ comme suit :



Ces hydroxydes de zinc sont thermodynamiquement instables et une élévation de température (60°C) de la solution favorise leur transformation par déshydratation en oxyde de zinc de la manière suivante:



III.4. Caractérisation structurales par diffractométrie de rayons X (DRX)

Une étude structurale a été réalisée sur la surface des couches minces de ZnO électrodéposées sur les substrats d'ITO en utilisant la diffractométrie de rayons X (DRX) de type D8 advance bruker axs, du Laboratoire Physico-chimie des Matériaux (LPCM) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou. Les résultats obtenus à l'aide de ce dernier sont illustrés dans la Figure III.3.

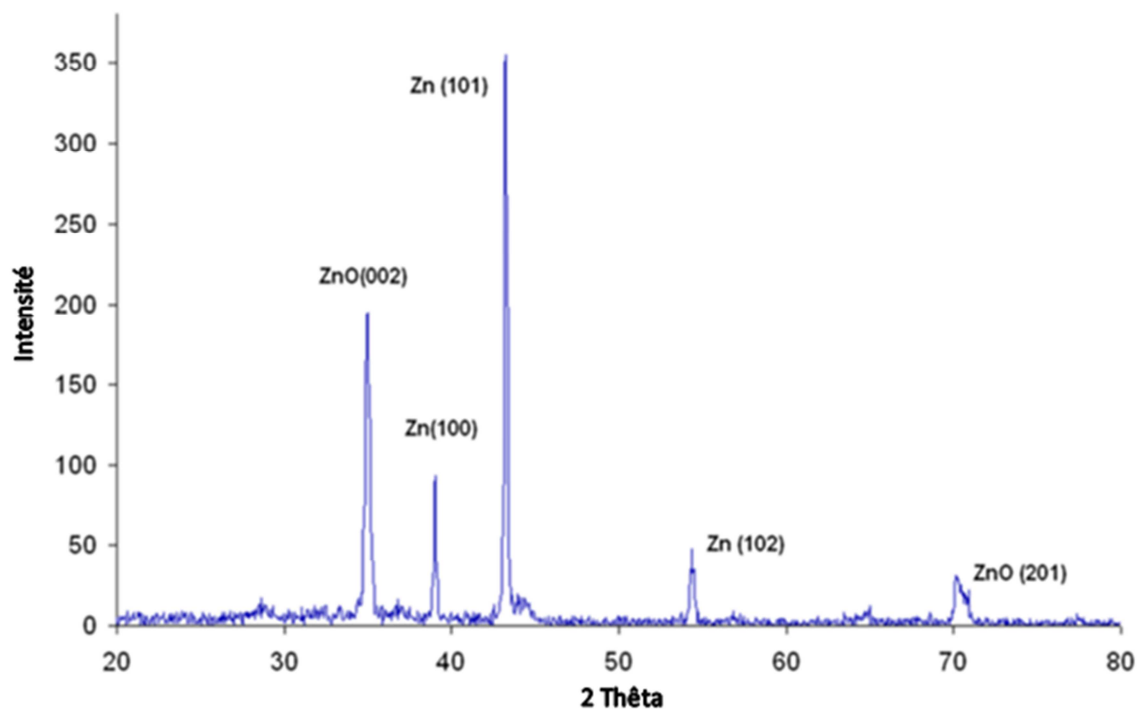


Figure III.3 : Spectre de diffraction des rayons X des nano-mur ZnO

Dans ce spectre de diffraction des rayons X nous constatons une liste de raies de diffraction, où chaque pic correspond à une famille de plans réticulaire d'indice (hkl). Ainsi la caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) montre que pour les valeurs de la concentration de ZnCl_2 supérieures à 6×10^{-3} mol /l, les couches minces sont polycristallines et présentent une structure hexagonale de type (Würtzite) avec une domination de l'orientation préférentielle selon l'axe c perpendiculaire au substrat (002). On peut déduire, d'après les résultats obtenus par le spectre de la DRX, qu'il y a un seul pic de ZnO, dominant dans le spectre de diffraction de nos couches minces, qui correspond au plan (002), ce pic de diffraction peut être indexé à la structure ZnO Würtzite.

III.5.Caractérisation morphologique(Observation au MEB)

Une étude morphologique a été réalisée sur la surface des couches minces de ZnO électro-déposées sur les substrats d'ITO à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type **Philips ESEM XL30** à filament de tungstène, du Laboratoire Physico-chimie des Matériaux (LPCM) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou. Les micrographies résultantes de ces échantillons, anodisés dans différentes solutions, sont illustrées par les

figures suivantes, à travers lesquelles il est possible d'observer les différences morphologiques sont dues aux conditions de synthèse appliquées pour chaque échantillon.

Echantillon n°1 :

- ✓ Tension de travail : -1 V ;
- ✓ Température : 60°C ;
- ✓ Concentration de KCl : 0,1 mol/L ;
- ✓ Durée de dépôt : 40 min.

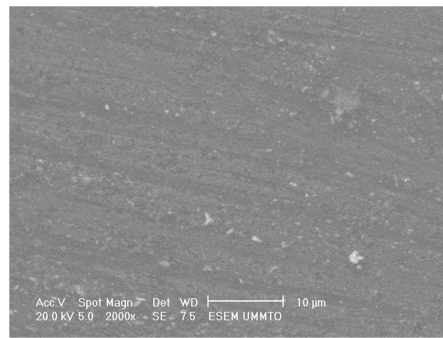
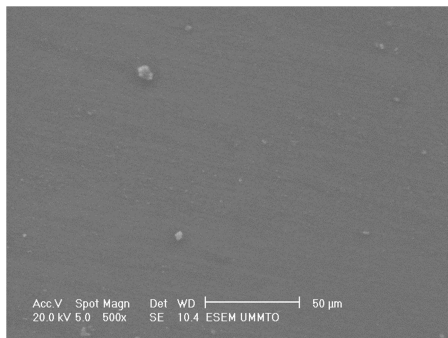


Figure III.4 : Micrographies MEB du premier échantillon ($ZnCl_2$ avec une concentration de 0.1×10^{-5} mol /L)

Echantillon n°2 :

- ✓ Tension de travail : -1 V ;
- ✓ Température : 60°C ;
- ✓ Concentration de KCl : 0,1 mol/L ;
- ✓ Durée de dépôt : 40 min.

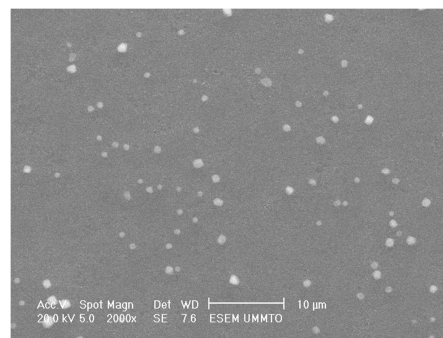
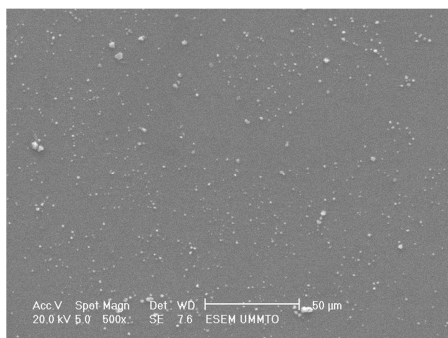


Figure III.5 : Micrographies MEB du deuxième échantillon ($ZnCl_2$ avec une concentration de 1×10^{-5} mol /L)

Echantillon n°3 :

- ✓ Tension de travail : -1 V ;
- ✓ Température : 60°C ;
- ✓ Concentration de KCl : 0,1 mol/L ;
- ✓ Durée de dépôt : 40 min.

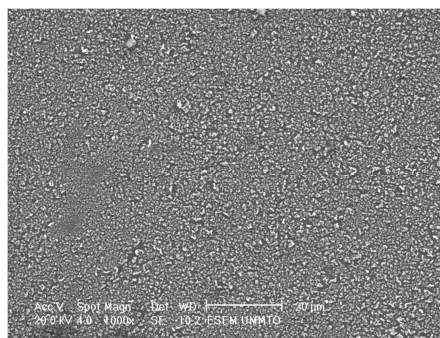
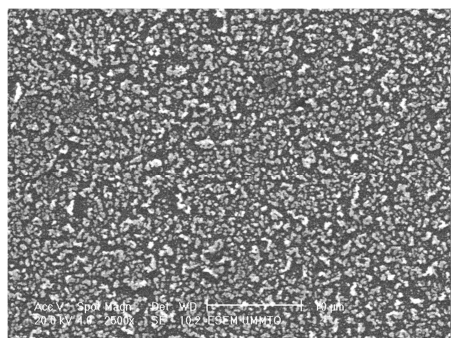


Figure III.6 : Micrographies MEB du troisième échantillon (ZnCl₂ avec une concentration de 5×10^{-3} mol /L)

Echantillon n°4 :

- ✓ Tension de travail : -1 V ;
- ✓ Température : 60°C ;
- ✓ Concentration de KCl : 0,1 mol/L ;
- ✓ Durée de dépôt : 40 min.

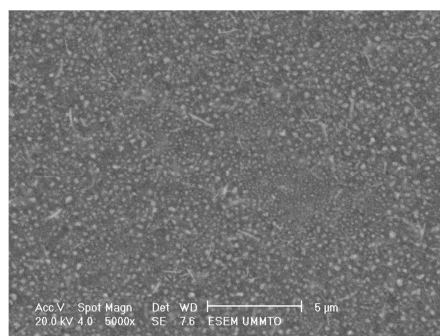
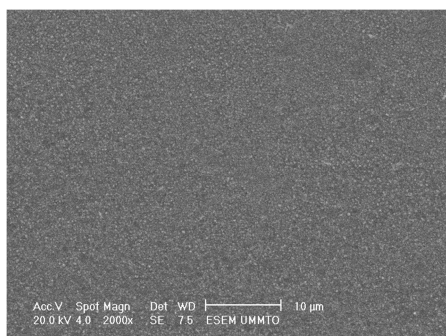


Figure III.7 : Micrographies MEB du quatrième échantillon (ZnCl₂ avec une concentration de 6×10^{-3} mol /L)

Echantillon n°5 :

- ✓ Tension de travail : -1 V ;
- ✓ Température : 60°C ;
- ✓ Concentration de KCl : 0,1 mol/L ;
- ✓ Durée de dépôt : 40 min.

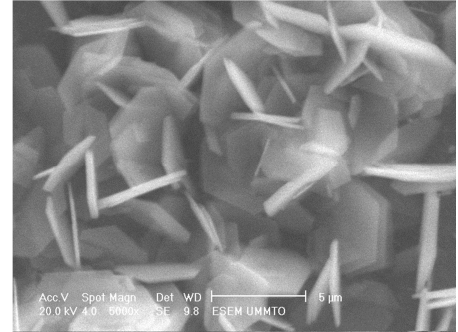


Figure III.8 : Micrographies MEB du cinquième échantillon ($ZnCl_2$ avec une concentration de 1×10^{-1} mol/L)

Echantillon n°6 :

- ✓ Tension de travail : -1 V ;
- ✓ Température : 60°C ;
- ✓ Concentration de KCl : 0,1 mol/L ;
- ✓ Durée de dépôt : 40 min.

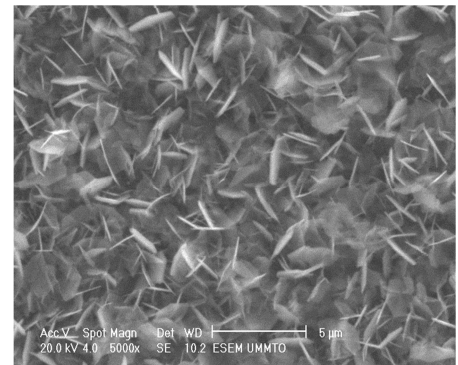
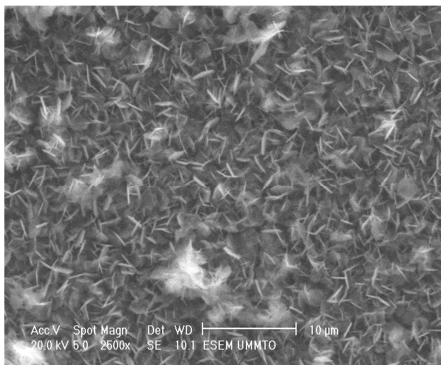


Figure III.9 : Micrographies MEB du sixième échantillon ($ZnCl_2$ avec une concentration de 2×10^{-1} mol/L)

En comparant les micrographies obtenues par la microscopie électronique à balayage, nous constatons bien que les nanostructures de ZnO ne sont pas visibles sur tous les échantillons (1, 2). Elles ne sont visible que sur les échantillons (3, 4, 5, 6), donc on peut conclure que les nanostructures ne sont obtenues que sous certaines conditions ; dans notre cas c'est les concentrations du ZnCl_2 ($0.1 \times 10^{-5} \text{ mol /L}$, $1 \text{ mol} \times 10^{-5} \text{ /L}$, $5 \times 10^{-3} \text{ mol /L}$, $6 \times 10^{-3} \text{ mol /L}$, $1 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$, $2 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$). Par conséquent l'augmentation de la concentration de ZnCl_2 dans l'électrolyte jusqu'à un certain seuil entraine logiquement la formation des nanostructures.

Au cours de notre étude nous avons observé deux morphologies nanostructurées différentes, les nano-fils et les nano-murs illustrés respectivement par la figure III.10 et la figure III.11.

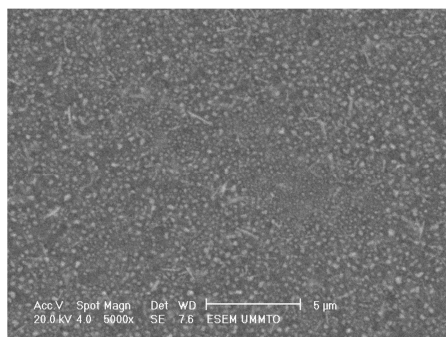


Figure III.10

nano-fils

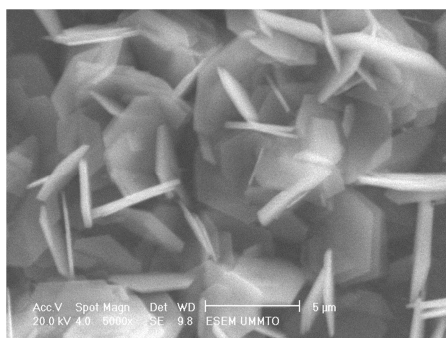


Figure III.11 : Micrographie MEB d'une structure nano-murs

La figure III.7 montre une image MEB pour une couche mince de ZnO. Cette image indique que les couches sont de structure granulaire dense et uniforme dont les grains sont très petits et nanométriques.

Par conséquent, Il a été montré que la composition chimique de l'électrolyte (dans notre cas la variation de la concentration du $ZnCl_2$) de dépôt est cruciale pour la formation des nanostructures de ZnO ayant des morphologies bien définies. Les nanostructures de ZnO sont perpendiculaires à la surface du substrat de verre conducteur. Ce qui nous permet d'être optimistes pour ouvrir des perspectives dans l'application de nos couches obtenue dans les cellules solaires organique.

III.6. Caractérisations électriques par la technique des quatre pointes

Une étude a été réalisée sur la surface des couches minces de ZnO électro-déposées sur les substrats d'ITO à l'aide de la technique des quatre pointes. Les résultats obtenus sont illustrée par le tableau III.1.

Tableau III.1 : les caractéristiques électriques des couches minces de ZnO.

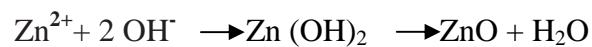
Les échantillons	La résistance carré Ω/\square	Après une certaine durée (5 minute)
3	645	645
4	5.2	5.2
5	14.4	14.4
6	977400	4.53

En comparant les résultats obtenus par la technique des quatre pointes, nous avons remarqué que les échantillons 3 et 6 ont un caractère très résistif (isolant), contrairement aux échantillons 4 et 5 qui présentent une faible résistance carrée.

En laissant un bon moment les échantillons à l'air libre nous avons remarqué lors de la vérification des mesures que l'échantillon 6, dont la résistance carré était très élevée (977400 Ω/\square), a chuté considérablement jusqu'à atteindre la valeur de 4.53 Ω/\square .

Dans le cadre de ce travail, nous avons réalisé des couches minces d'oxyde de zinc ZnO transparentes et conductrices sur des substrats d'ITO déposé sur verre par la technique d'électrochimie.

Nous avons utilisé, à cet effet, un montage expérimental pour réaliser des couches minces de ZnO à partir de la réaction chimique entre le chlorure de zinc (ZnCl_2), qui est la source des ions Zn^{2+} , le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), le chlorure de potassium (KCl), utilisé pour augmenter la conductivité électrique de la solution et celles de l'eau (H_2O) utilisée comme solvant :



Dans l'étude expérimentale, nous nous sommes intéressés à l'effet de la concentration de chlorure de zinc (ZnCl_2), sur les propriétés morphologiques, électriques et structurales des couches réalisées. Le paramètre essentiel dans l'élaboration des couches minces de ZnO élaborées, dans le cadre de notre travail, est la concentration chlorure de zinc. Les couches minces obtenues sont soumises à différentes techniques de caractérisation pour la détermination de leurs propriétés structurales, morphologiques et électriques.

La caractérisation morphologique des échantillons obtenus est réalisée à l'aide du microscope électronique à balayage. Les images obtenues montrent l'influence de la concentration du chlorure de zinc (ZnCl_2) sur la morphologie des couches minces. A faible concentration, les couches minces obtenues présentent une disposition aléatoire de nanostructures (îlots). L'augmentation de la concentration de chlorure de zinc (ZnCl_2), entraîne la formation de nano-fils et nano-murs avec une disposition homogène. Cependant, l'augmentation excessive de la concentration du chlorure de zinc (ZnCl_2) peut causer la dégradation de propriétés électriques des couches minces électrodéposées.

La caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) montre que pour la concentration de 6×10^{-3} mol /L, les couches minces sont polycristallines et présentent une structure hexagonale de type (Wurtzite).

En comparant les résultats obtenus par la technique des quatre pointes, nous avons constaté que les échantillons 3 et 6 ont un caractère très résistif (isolant), contrairement aux échantillons 4 et 5 qui présentent une faible résistance carrée.

Une deuxième mesure par la technique des quatre pointes a été réalisé, après avoir laissé les échantillons à l'air libre, nous révèle que l'échantillon 6, dont la résistance carré était très élevée ($977400 \Omega/\square$), a chuté considérablement et progressivement jusqu'à atteindre la valeur de $4.53 \Omega/\square$.

En perspective, les couches nanostructurées de ZnO déposées sur les surfaces des cellules solaires au silicium peuvent améliorer considérablement le rendement de ces dernières. Il s'agit de réaliser, d'une part, des dépôts de ce semiconducteur sur des cellules basées sur du silicium multicristallin afin d'augmenter la quantité de photons servant à la création de paires électrons - trous et ceci pour améliorer le rendement physique et d'autre part, d'élaborer des structures silicium - oxyde de zinc utilisant le champ créé à l'interface pour réaliser des cellules à des prix relativement bas.

Toutefois, les propriétés de nos couches doivent être améliorées pour les introduire dans les applications photovoltaïques, détecteurs de gaz et photo-électriques. Notamment leurs propriétés électriques (conductivité) qui sont moyennes. C'est pour cela nous visons dans nos prochains travaux de doper les couches du ZnO dopées jusqu'à l'obtenons des propriétés électriques adéquates à l'application visée.

La caractérisation des couches minces électrodéposées, en l'occurrence l'échantillon n°6, par la technique des quatre pointes, a révélé une variation de sa résistivité (amélioration de sa conductivité) et ce suite à son exposition à l'air libre, ce qui peut nous inciter à étudier le phénomène observé pour l'utilisation de ces couches minces comme détecteur de gaz ou humidité.

Bibliographie

- [1] T.Taouririt, « L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par spray pyrolyse, au niveau de l'Université Med Khider Biskra», mémoire de fin d'étude en master Biskra, (2014).
- [2] B.S. Jeong et al, «Conductivity in transparent anatase TiO₂ films epitaxially grown by reactive sputtering deposition», *Solid-State Electronics* 47, p. 2275–2278, (2003).
- [3] J. Garnier, « Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray cvd assisté par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques», Thèse de Doctorat, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Paris, (2009).
- [4] O.Boussoum, «Etude de l'effet d'une couche mince de TiO₂ sur les paramètres d'une cellule solaire au silicium». Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, 2011.
- [5] S. Fay et al, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 86, p. 385-397, (2005).
- [6] J. Garnier, Thèse de Doctorat, « *Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray cvd assisté par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques* », École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Paris, 2009.
- [7] R. Azouani, Thèse de Doctorat, « *Elaboration de nouveaux nanomatériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible* », Université Paris 13, 2009.
- [8] K. Laga, «Etude et réalisation du semi conducteur Transparent SnO₂ par APCVD. Application Photovoltaïque ». Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2003).
- [9] R.Zedek. « étude d'un transistor organique transparent avec PMMA comme isolant de grille », Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2011.
- [10] Tayeb brouri « Elaboration et étude des propriétés électriques des couches minces et des nano fils de ZnO », l'Université Paris-Est, 2011.
- [11] A. Boutelala « Elaboration et caractérisations de couches minces de TiO₂ dope », Université. Constantine, Constantine 2012.

- [11].A. Mosbah, «Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc », Thèse de Doctorat, UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE, (2009).
- [12]R. ZIRMI, « technique d'élaboration », cours master1 photovoltaïque, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou. 2014 ,
- [13] W.S. Hu, Z.G. Liu, S.N. Zhu, Q.Q. Xu and D. Feng, Z.M. Ji, J. Phys. Chem. Solids, 58, 953, (1997).
- [14]S. ABED « élaborations et caractérisations de couches minces d'oxydes de zinc obtenues par spray pyrolyse », thèse magister, Université Mentouri-Constantine. 2012
- [15]D.HOCINE, « technique de caractérisation », cours Master 2 photovoltaïque, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou. 2015
- [16] A. Dussaigne «étude des couches mince», thèse magister, école polytechnique de Lausanne, 2003.