

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE AHMED DRAIA ADRAR  
FACULTE DES SCIENCES ET DE TECHNOLOGIE  
DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE



MEMOIRE DE FIN D'ETUDE EN POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE  
MASTER II EN PHYSIQUE ENERGETIQUE

## Thème

**ETUDE DES PROPRIETES STRUCTURALES ET  
OPTIQUES DES COUCHES MINCES DE ZnO,**

Présenté par : Mr. ZENAGUI Sidi Mohamed

Soutenu le : 02/06/2016 devant le jury composé de MM :

President: Mr. SELKH Choeb

Examineur: Mr. OMARI Boumediene

Encadreur : Mr. GUENFOUD Mohammed

2015-2016



# REMERCIEMENTS

*Je tiens à remercier Monsieur **SELKH CHOEB** d'avoir  
accepté de présider mon jury.*

*Merci également à Monsieur **OMARI BOUMEDIENNE**  
d'avoir accepté d'examiner mon travail.*

*Il va sans dire que les plus chers remerciements vont à mon  
encadreur,*

*Mr **MOHAMMED GUENFOUD**, sans qui ce mémoire n'aurait  
jamais vu le jour. Merci de m'avoir guidé au cours de mes études.*

*Merci pour ton attention, tes soucis à mon égard et pour ton  
support dans les durs moments.*

*Merci à ma mère pour tout son support moral*

*Merci pour tout le monde.*

**Sommaire** **Page**

Introduction générale.....01

**Chapitre I : Généralités sur l'oxyde de zinc**

**1. GENERALITES**

1.1. Propriétés cristallographiques du ZnO .....03

1.1.1 La phase Würtzite du ZnO.....03

1.2. Propriétés électromécanique du cristal de ZnO.....05

1.3. Propriétés électriques du cristal de ZnO.....05

1.4. Propriétés optiques.....06

1.4.1. Construction des bandes dans ZnO.....06

1.4.2. Propriétés optiques.....06

1.5. Propriétés chimiques : .....10

**2. NANOPARTICULES.....10**

2.1. Propriétés structurales et morphologiques.....10

2.2. Propriétés mécaniques.....12

2.3. Propriétés thermiques et thermodynamiques.....13

2.4. Propriétés électriques et électroniques [34].....15

2.4.1. Conductivité électrique dans les matériaux nanocristallins.....15

2.5. Propriétés optiques.....16

**3. APPLICATIONS DE L'OXYDE DE ZINC :.....18**

Référence Chapitre I.....20

**Chapitre II : Techniques d'Elaboration des Couches Minces**

**1. Techniques d'Elaboration des Couches Minces.....23**

1.1 : Définition d'une couche mince [1] .....23

<b>1.2. Principe de dépôt de couches minces.....</b>	<b>24</b>
<b>1.3. Techniques de déposition des couches minces.....</b>	<b>24</b>
<b>1.3.1. La pulvérisation cathodique.....</b>	<b>25</b>
<b>1.3.2. Dépôt par évaporation.....</b>	<b>27</b>
<b>1.3.3. L'Epitaxie par Jets Moléculaires .....</b>	<b>29</b>
<b>1.3.4. Ablation laser.....</b>	<b>30</b>
<b>1.3.5. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) .....</b>	<b>31</b>
<b>1.3.6. Méthode de sol gel.....</b>	<b>32</b>
<b>1.3.7. Méthode de spray ultrasonique.....</b>	<b>34</b>
<b>1.3.7.1. Principe général du procédé spray.....</b>	<b>34</b>
<b>1) Les solutions de départ (source) .....</b>	<b>35</b>
<b>2) Génération de gouttelettes (transport).....</b>	<b>35</b>
<b>3) Réaction chimique sur le substrat (dépôt).....</b>	<b>36</b>
<b>1.3.7.2. Principe du procédé Spray ultrasonique.....</b>	<b>36</b>
<b>1.4. Mécanisme de croissance des couches minces.....</b>	<b>36</b>
<b>1.4.1. Introduction.....</b>	<b>36</b>
<b>1.4.1.1. La nucléation.....</b>	<b>37</b>
<b>1.4.1.2. La coalescence.....</b>	<b>38</b>
<b>1.4.1.3. La croissance.....</b>	<b>38</b>
<b>1.4.2. Energie de surface, modes de croissance.....</b>	<b>39</b>
<b>Référence Chapitre II.....</b>	<b>41</b>

## **Chapitre III : Techniques De caractérisation des Couches Mincees**

<b><u>PARTIE A - CARACTERISATION OPTIQUE</u> .....</b>	<b>42</b>
<b>A.1. MESURE DE LA TRANSMITTANCE.....</b>	<b>42</b>
<b>A.1.1. La spectroscopie UV-visible.....</b>	<b>42</b>
<b>A.1.2. Les spectres de transmittance.....</b>	<b>43</b>
<b>A.1.3. Les spectres d'absorption.....</b>	<b>44</b>
<b>A.1.4. Détermination de la largeur de queue de bande.....</b>	<b>45</b>

<b>A.1.5. Détermination du seuil d'absorption optique.....</b>	<b>45</b>
<b>A.2 Mesure de l'épaisseur.....</b>	<b>46</b>
<b>A.2.1. Le profilomètre (mesure mécanique).....</b>	<b>46</b>
<b>A.2.2. L'Ellipsométrie.....</b>	<b>47</b>
<b>A.3. Caractérisation structurale.....</b>	<b>48</b>
<b>A.3.1. Diffraction de rayon X.....</b>	<b>48</b>
<b>A.3.2. Détermination des contraintes et de la taille des grains.....</b>	<b>49</b>
<b><u>PARTIE B : CARACTERISATION ELECTRIQUE.....</u></b>	<b>50</b>
<b>B.1. La technique des deux pointes.....</b>	<b>50</b>
<b>B.1.1. Mesure de la conductivité.....</b>	<b>51</b>
<b>B.1.2. Calcul de l'énergie d'activation.....</b>	<b>51</b>
<b>Référence Chapitre III.....</b>	<b>53</b>

## **Chapitre IV : RESULTAT ET DISCUSSION**

<b>1. Elaboration des couches de ZnO.....</b>	<b>54</b>
<b>1.1. Technique Spray pyrolysis.....</b>	<b>54</b>
<b>2. Caractérisation structurale et optique des couches minces de ZnO.....</b>	<b>54</b>
<b>2.1. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X .....</b>	<b>54</b>
<b>2.2. Identification du matériau.....</b>	<b>55</b>
<b>2.3 Détermination des paramètres de maille.....</b>	<b>56</b>
<b>2.4. Taille des grains .....</b>	<b>57</b>
<b>3. Propriétés optiques.....</b>	<b>58</b>
<b>3.1. Spectres de transmittance et de réflectance.....</b>	<b>58</b>
<b>3.2. Détermination du gap optique.....</b>	<b>58</b>
<b>3.3. indice de réfraction.....</b>	<b>59</b>

## **CONCLUSION GENERAL**

<b>CONCLUSION GENERAL .....</b>	<b>61</b>
---------------------------------	-----------

## **RESUME**

<b>RESUME .....</b>	<b>63</b>
---------------------	-----------

***INTRODUCTION  
GENERALE***

### *Introduction générale*

Dans le domaine des semi-conducteurs, ces dernières années ont été marquées par un effort soutenu dans la croissance et la maîtrise de fabrication des films d'oxydes transparent et conducteurs (OTC). Ils se trouvent employés dans plusieurs applications optoélectroniques telle que les piles solaires, dispositif d'affichage et détecteurs UV.

En premier lieu, l'oxyde de zinc fait l'objet d'une grande attention depuis peu, en raison de ses propriétés optiques et électriques remarquables [1,2 ,3] :

- Large bande interdite ( $E_g = 3.3 \text{ eV}$ ),
- Transparence élevée,
- Facile à doper,
- Une stabilité très élevée en présence du plasma d'hydrogène,
- Peu coûteux et non toxique,
- Résistivité électrique très élevée qui le rend le plus approprié à l'application dans les cellules solaires et les capteurs à gaz.

L'activité des "oxydes semi-conducteurs" est centrée sur le ZnO, et ses alliages. Comme la plupart des autres filières de semi-conducteurs à large bande interdite (gap), le ZnO a d'abord été étudié dans les années 70 avant d'être délaissé par la microélectronique.

L'étude de ce matériau a réapparu depuis une dizaine d'années 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 semi-conducteur du type n en type p [3].

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 les varistances employées pour limiter les grandes coupures de tension (dispositifs électroniques en céramique polycristalline possédant des caractéristiques courant-tension non linéaires).

Il peut également trouver des applications en optoélectronique, cathodoluminescence, Photoluminescence, électroluminescence, comme sonde de produit chimique dans les couches minces ou encore comme matériel piézoélectrique et pour la détection des gaz [4,5].

L'oxyde de Zinc est un semi-conducteur transparent à gap direct et à large bande interdite (3.37 eV) avec une énergie de liaison excitonique assez élevée de 60 meV. Il attire de plus en plus l'attention des chercheurs et ce en raison de son association unique de plusieurs propriétés intéressantes telles que, la non-toxicité, les très bonnes propriétés électriques, optiques et piézoélectriques, la stabilité chimique ainsi que son faible coût de production. Cette diversité fait que ZnO trouve de nombreuses applications dans différents domaines tels que les dispositifs optoélectroniques, acousto-optiques, piézoélectriques et comme détecteur de gaz ainsi que catalyseur photochimique.

Toutes ces propriétés sont directement liées à la structure, la morphologie, la taille et les défauts dans les cristallites de ZnO lesquels dépendent largement de la méthode de préparation. ZnO peut être obtenu par des méthodes physiques et chimiques sous forme massive, couche mince et poudre micro- ou nanocristalline. L'influence de la nanostructuration sur les propriétés optiques et électroniques de ZnO nécessite des nanoparticules de très bonne qualité d'où le besoin de développer des méthodes d'élaboration plus adaptées pour l'obtention de nanoparticules de ZnO avec des propriétés spécifiques [6].



# **CHAPITRE I**

## **Le ZnO généralités**

**1. GENERALITES :****1.1. Propriétés cristallographiques du ZnO :**

Le ZnO se cristallise en trois structures cristallographiques différentes : la structure B4 (Wurtzite), la structure B3 (Blende) et la structure B1 (Rocksalt). La structure hexagonale (Wurtzite) est la structure thermo dynamiquement stable à la température ambiante, la structure blende (cubique) est observée lorsque ZnO est déposé sur certains substrats de symétrie cubiques, et la structure Rocksalt (NaCl) est obtenue lorsqu' une pression hydrostatique (10-15 GPa) est appliquée sur la structure Wurtzite. La structure Rocksalt est une phase métastable qui peut persister à pression atmosphérique. Dans cette thèse nous nous intéressons uniquement à la structure de type Wurtzite. [1,2]

**1.1.1. La phase Wurtzite du ZnO**

La figure (I.1) montre la structure Wurtzite de ZnO [1,2] dont la maille élémentaire (Fig. I.2) est composée de quatre atomes par maille dont les positions sont [3] :

$$\text{O}^{2-} : (0, 0, 0) ; (2/3, 1/3, 1/2) \text{ et } \text{Zn}^{+2} : (0, 0, 3/8) ; (2/3, 1/3, 7/8).$$

Les paramètres de la maille sont :  $a=b=3,2499 \text{ \AA}$ ,  $c=5,2060 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$  et  $\gamma = 120^\circ$  [4].

Le volume de la maille élémentaire est de  $47,58 \text{ \AA}^3$ .

On peut décrire simplement la structure par deux réseaux de type hexagonal compact (HC), l'un de  $\text{Zn}^{+2}$  et l'autre d' $\text{O}^{2-}$  décalés d'une valeur, qui correspond à la translation existante entre les deux sous-réseaux  $u$  est définie par la relation suivante :

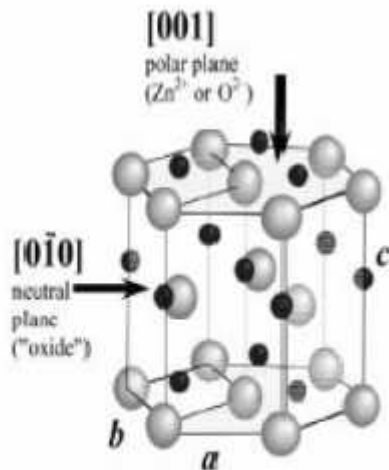
$$u = \frac{1}{4} + \frac{c^2}{3a^2} \tag{I.1}$$

La distance séparant les plans réticulaires d'indices (h, k, l) est donnée par la relation :

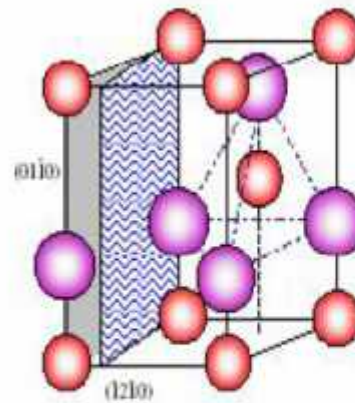
$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3a^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2} \tag{I.2}$$

La maille primitive de ZnO, comprend un plan polaire (001), et un plan (0 0) non polaire (fig. I .1), les cations de  $Zn^{2+}$  sont représentés en noir, les anions de  $O_2^-$  en gris.

Cette structure, permet à l'oxyde de zinc d'avoir des propriétés piézoélectriques. La maille élémentaire de l'oxyde de zinc (Fig. I.1.b) présente deux motifs de ZnO par maille avec un taux de remplissage de 0,48.



**Figure I.1.a** Structure hexagonale de ZnO



**Figure I.1.b** La maille élémentaire de ZnO



Dans le tableau (I.1), on présente un récapitulatif de quelques caractéristiques structurales de l'oxyde de zinc. D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion indiquées dans le tableau, on peut remarquer que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40% du volume du cristal [5], laissant des espaces vides de rayon  $0.95\text{\AA}$ .

Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi qu'aux propriétés catalytiques et chimiques du solide [6].

Réseau		Hexagonal Wurtzite	
Paramètres de maille		a = 3,2499 Å c = 5,2060 Å	
Distance entre $O^{2-}$ et $Zn^{2+}$ (les plus proches voisins)		Suivant l'axe c d = 1,96 Å	Pour les trois autres d = 1,98 Å
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	Liaison covalente Liaison ionique	Zn neutre = 1,31 Å $Zn^{2+}$ = 0,06 Å	O neutre = $O^{2-}$ = 1,38 Å
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique		$Zn^{2+}$ = 0,74 Å $O^{2-}$ = 1,24 Å	

**Tableau I.1 :** Tableau récapitulatif des caractéristiques de la structure Cristalline [7].

### 1.2. Les propriétés électromécaniques du cristal de ZnO :

La structure du cristal de ZnO appartient au groupe de symétrie  $C4_6v(P6_3mc)$ . Le cristal à base de ce matériau présente des propriétés de piézoélectricité, c'est-à-dire que sous l'effet d'une tension mécanique le cristal se polarise (effet direct) et inversement, l'application d'un champ électrique conduit à une déformation du cristal (effet inverse). Le cristal de ZnO étant anisotrope, ses constantes de piézoélectricité sont différentes selon son orientation. Les coefficients piézoélectriques  $e_{31}$  et  $e_{33}$  varient respectivement autour de  $-0.52 \text{ C/m}^2$  et de  $+1.20 \text{ C/m}^2$  [7].

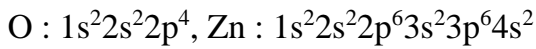
### 1.3. Propriétés électriques du cristal de ZnO :

Les varistances sont des éléments électroniques présentant une caractéristique courant-tension non-linéaire et sont susceptibles de ce fait, de recevoir de nombreuses applications. Les varistances sont utilisées, en général, pour la protection des circuits et des composants électriques contre les surtensions, et d'autre part, comme parafoudre sur les lignes de haute tension, comme protecteurs des fours micro-ondes, et comme récepteurs TV ...etc.

**1.4. Propriétés optiques**

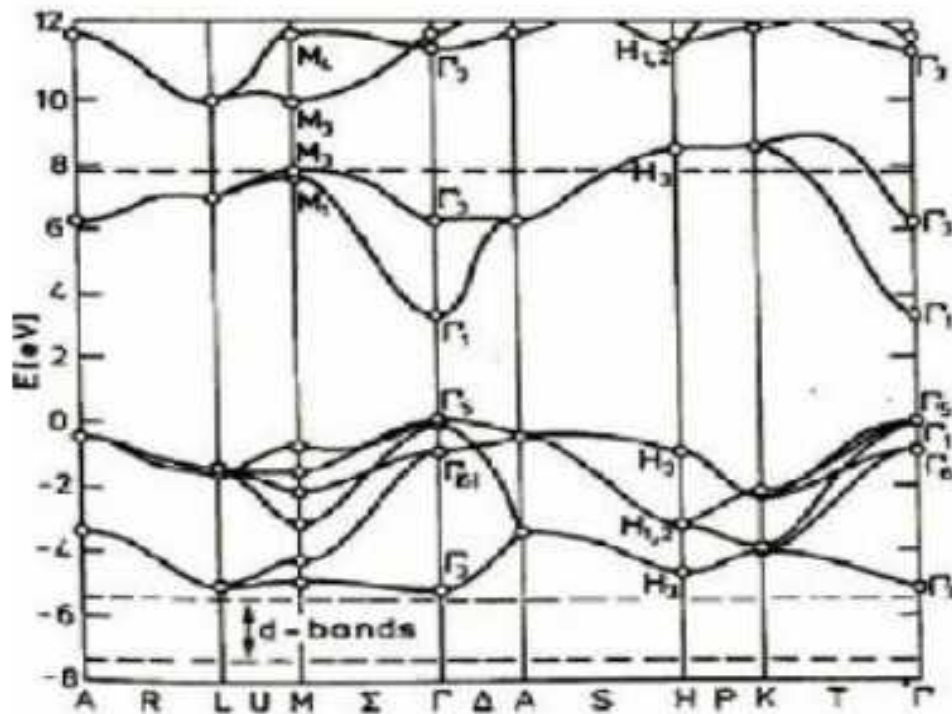
**1.4.1. Construction des bandes dans ZnO**

On rappelle que la structure électronique de bande de l’oxygène et du zinc est [8] :



Les états 2p de l’oxygène forment la bande de valence et les 4s du zinc constituent la zone de conduction du semi-conducteur du ZnO.

La figure I.6 illustre la structure de bande du ZnO. La structure électronique de bandes montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au même point .



**Figure I.2 :** Structure de bande du ZnO (la référence zéro correspond au maximum d’énergie de la bande de valence). [8.9]

**1.4.2. Propriétés optiques**

La largeur de la bande interdite est de l’ordre de 3.37eV, supérieure à celle des semi-conducteurs classiques (tableau I.2), c’est un paramètre fondamental pour les applications de

type émission de lumière (diodes et lasers). Il est possible de modifier largement les propriétés de l'oxyde de zinc par dopage :

- Soit en s'écartant de la stœchiométrie ZnO, principalement par l'introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou par la création de lacunes d'oxygène (les centres créés se comportent alors comme des donneurs d'électrons) [10].
- Soit en substituant les atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente (élément du groupe III: F-, Cl- par exemple) [11].

Le gap de ZnO dépend faiblement de la température T et est donné par la loi empirique [12] suivante :

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T} \tag{I.3}$$

$E_g(0)$  Energie du gap à 0K, qui est de l'ordre de 3.4392 eV, T température en K,

et  $\alpha$  sont des constantes :

$\beta$  : est une constante de l'ordre de  $5,70 \cdot 10^{-4}$  eV/K.

$\alpha$  : représente la température de Debye, de l'ordre de 420 K).

Composé	Si	GaAs	ZnO	GaN
Energie du gap (eV) à 300K	1.12	1.41	3.37	3.20

**Tableau I.2 :** Comparaison du gap de différents semi-conducteurs couramment utilisés dans l'industrie de la microélectronique [13]

La conductivité thermique de ZnO est relativement importante par rapport à celle des autres oxydes ( $234 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  environ). De nombreux auteurs [14], ont trouvé que la

conductivité augmente avec la température et pensent qu'elle résulte de l'augmentation du nombre d'électrons produits par l'ionisation d'atomes de zinc interstitiels.

Ce phénomène peut revêtir une grande importance puisque cela réduirait considérablement l'absorption d'oxygène qui a été une des causes principales de limitation de l'utilisation de ZnO comme conducteur transparent. En pratique, on obtient uniquement par dopage une semiconductivité de type n. Les taux de dopage obtenus peuvent être très élevés (de l'ordre de  $10^{20}$  atomes/cm<sup>3</sup>), permettant d'atteindre des résistivités très faibles (de l'ordre de  $10^{-4}$  .cm) [15].

L'indice de réfraction ( $n$ ) est un paramètre important lorsque l'on désire fabriquer des systèmes optoélectroniques. La structure du cristal de ZnO est de type hexagonal compact, ce qui conduit à une anisotropie des propriétés physiques. L'indice de réfraction de ZnO sous la forme massive est égal à 2.0 [16]. En couches minces, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur variant entre 1.7 et 2.2 selon les auteurs [17, 18].

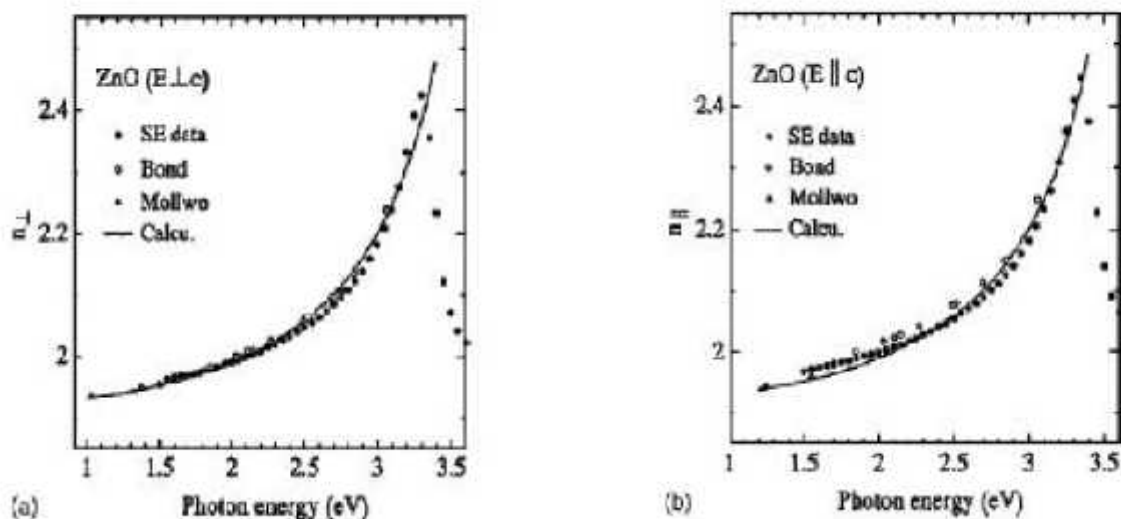


Figure I.3 Courbe de dispersion des indices de réfraction  $n_e$ (a) et  $n_b$ (b)[17]

Le tableau I.3 résume les principales propriétés citées auparavant :

<i>PROPRIETES</i>	<i>Valeur</i>
Paramètres cristallins à 300 K	
$c_0$	0,52069nm
$a_0/c_0$	1,602 (structure hexagonal idéal : 1,633)
Phase stable à 300K	Wurtzite (groupe d'espace 186, noté $C_6^4v$ ou $P6_3mc$ )
Densité	5,606
Point de fusion	1975°C
Conductivité thermique	0,6 ; 1-1,2
Coefficient de dilatation linéaire (/C)	$a_0 : 6,5 \times 10^{-6}$ $c_0 : 3,0 \times 10^{-6}$
Constante diélectrique statique	8,656
Indice de réfraction	2,008
Énergie de gap	3,37 eV, gap direct
Concentration des porteurs intrinsèques	$< 10^6 \text{ cm}^{-3}$
Énergie de liaison des excitons	60 meV
masse effective des électrons	0,24 $m_0$
masse effective des trous	0,59 $m_0$

Tableau I.3 Propriétés de l'oxyde de zinc [19]



### **1.5. Propriétés chimiques :[20]**

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semi-conductrices (lacunes, atomes en position interstitiels,...).

L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz (H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>). En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène, ou encore l'oxydation des phénols. Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre.

## **2. NANOPARTICULES**

La physique du solide décrit habituellement des matériaux qui ont, dans les trois dimensions de l'espace, un très grand nombre d'atomes, par exemple sur 1 mm<sup>3</sup> on a en moyenne plusieurs millions d'atomes selon chaque direction.

Les nanoparticules possèdent des propriétés physico-chimies particulières [21], cela est dû en partie au nombre d'atomes en surface qui n'est pas négligeable par rapport à celui présent dans le cœur de la particule. Dans ces conditions, il est évident que la surface joue un rôle dans la connaissance des propriétés des nanoparticules.

### **2.1. Propriétés structurales et morphologiques**

A l'échelle nanométrique, les effets quantiques dominant et dépendent non seulement de l'arrangement des atomes, mais aussi de la taille et la forme des nanoparticules. En 1967, Ino et Owaga ont montré que les formes et les structures des nanoparticules peuvent être différentes de celles des microcristaux [22], la raison principale étant le rôle joué par la surface. En effet, les forces d'interaction entre atomes y sont différentes des forces en volumes, ce qui affecte la cohésion des particules. Dans le cas des nanomatériaux, la notion

classique de “microstructure” doit être remplacé par celle de “nanostructure”. Ce terme couvre quatre formes classées par ordre de leurs dimensions externes [23, 24] (Fig. I.4):

- Nanopoudres (0 Dimensions).
- Nanofils ou nanotubes (1D).
- Couches minces (2D).
- Nanomatériaux massifs (3D).

Pour la caractérisation des structures, les méthodes utilisées doivent être adaptées aux nanomatériaux. Ainsi, la structure, peut être identifiée, principalement, par diffusion aux petits angles des rayons X [25, 26] et des neutrons, par diffraction des rayons X [26,27]. La microscopie électronique à transmission peut fournir des informations sur la structure, les défauts de réseau, la morphologie, la distribution de taille et la dimension des cristallites .

La taille des nanocristaux peut être estimée par observation par microscopie électronique à transmission de haute résolution (fig. I.4) ou à partir des spectres de diffraction des rayons X sur les poudres formées par ces nanocristaux.

Dans ce cas on utilise la formule de Scherrer [28] :

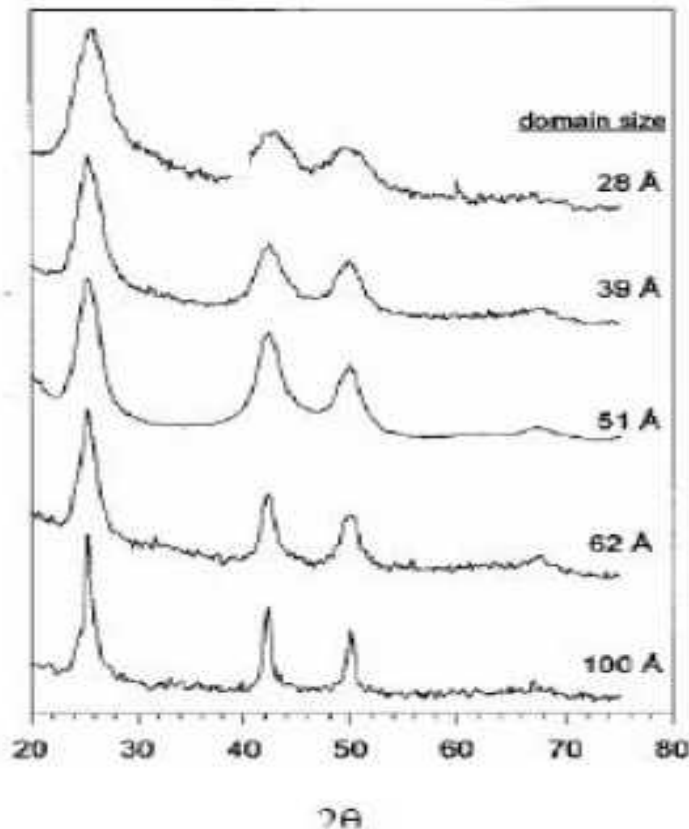
$$\Phi = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta} \quad (\text{I.4})$$

Où  $\lambda$  est la longueur d’onde des rayons X utilisés.  $\theta$  est la position angulaire du pic de diffraction correspondant aux cristallites orientées dans la direction correspondant à  $\theta$ .

B est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (FHMW) en radian.

Figure (I.4). Spectres de diffraction des nanocristaux de InAs de différentes tailles [29].

On remarque bien que l’élargissement des pics de diffraction augmente avec la diminution des tailles des grains [29].



**Figure (I.4)** spectre de diffraction de nanocristaux  
D'InAs de différentes tailles [29]

## **2.2 Propriétés mécaniques :**

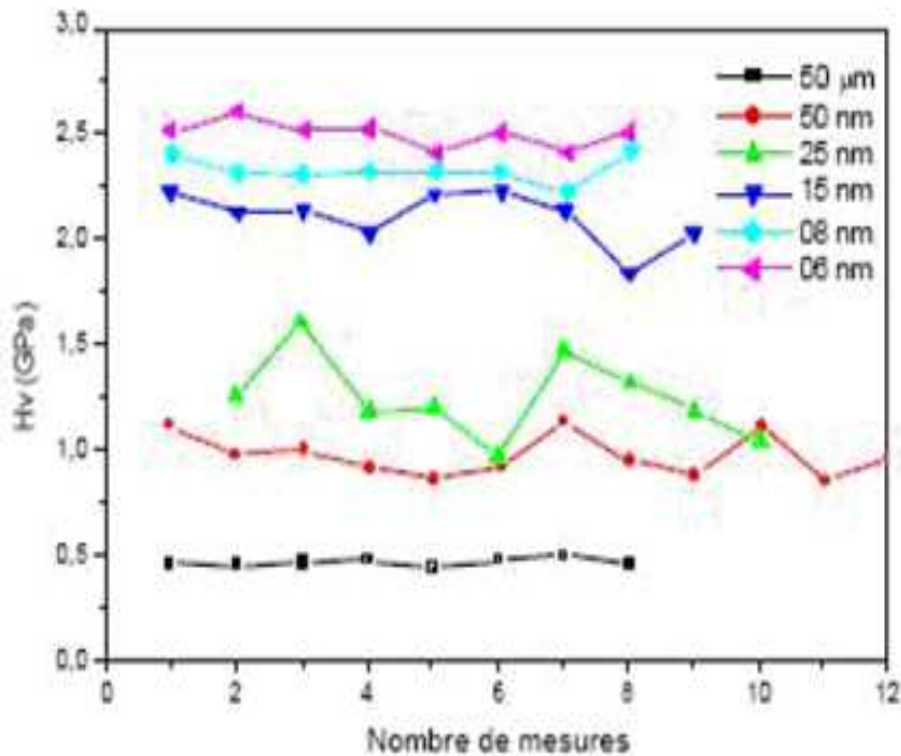
Les propriétés mécaniques des solides, en général, traduisent leur réaction à l'intervention de certains facteurs extérieurs. Dans le cas le plus simple de tels facteurs sont les actions mécaniques : compression, traction, flexion, choc, torsion. Outre les interventions mécaniques, elles peuvent être thermiques, électriques, magnétiques, ...etc.

A l'échelle atomique, les propriétés mécaniques sont déterminées, en premier lieu, par les forces de liaison qui interviennent entre les molécules ou les atomes constitutifs d'un solide.

Expérimentalement, la limite élastique des matériaux cristallins dépend de la taille des grains,

cette dépendance est gouvernée par la loi empirique de Hall-Petch [30] qui ont décrit le phénomène comme étant la conséquence de l'interaction des dislocations avec les joints

de grains, qui constituent un obstacle à leur propagation : des empilements de dislocations se forment jusqu'à ce que la dislocation en tête de l'empilement soit soumise à une contrainte seuil lui permettant de se transmettre au grain voisin.



**Figure (I.5) :** variation de la dureté du cuivre en fonction de la taille des nano cristallites [31]

### 2.3. Propriétés thermiques et thermodynamiques

Dans l'état cristallin, les positions des atomes, selon la sollicitation externe, ne sont pas rigoureusement fixes. L'agitation thermique conduit à une vibration coordonnée des atomes autour de leur position d'équilibre.

Lorsque l'on atteint la température de fusion, les mouvements deviennent désordonnés et un changement de phase apparaît. On sait depuis les travaux de Pawlov [32],

en 1909, que la température de fusion diminue avec la taille des particules.

De même, la diminution de la température de fusion de CdS diminue de 1000°C par rapport à celle du cristal massif pour les nanocristaux de 10 nm [33].

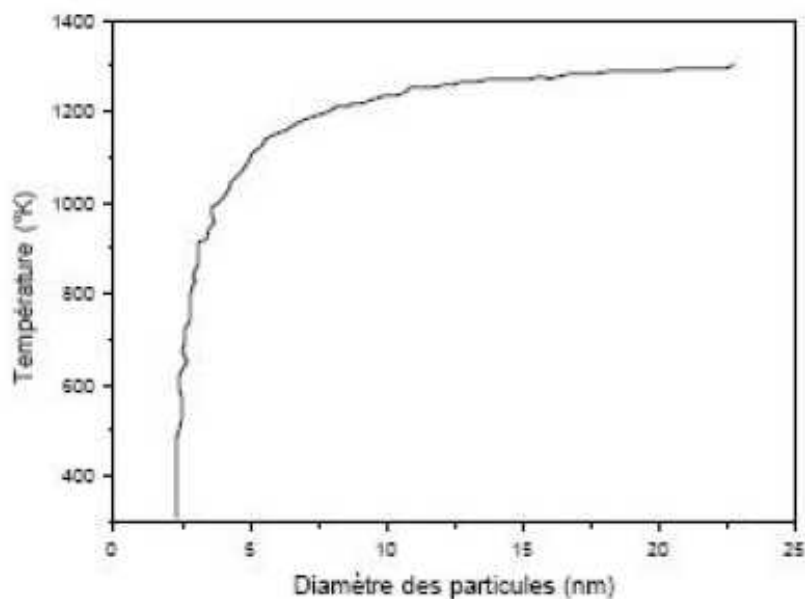


Figure (I.6) : variation de la température de fusion des cristallites en fonction de la taille [32]

De même, la diminution de la température de fusion de CdS (fig. I.13) diminue de 1000°C par rapport à celle du cristal massif pour les nanocristaux de 10 nm [33].

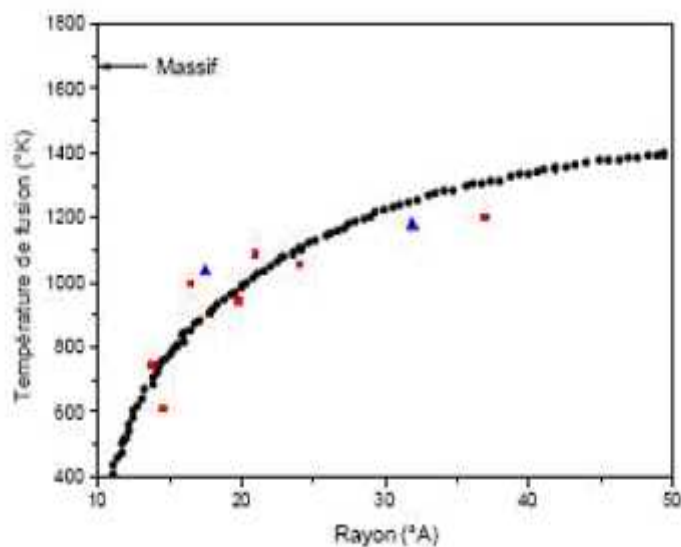


Figure (I.7) Diminution de la température de fusion des nanocristaux de CdS par rapport au cristal massif [33]

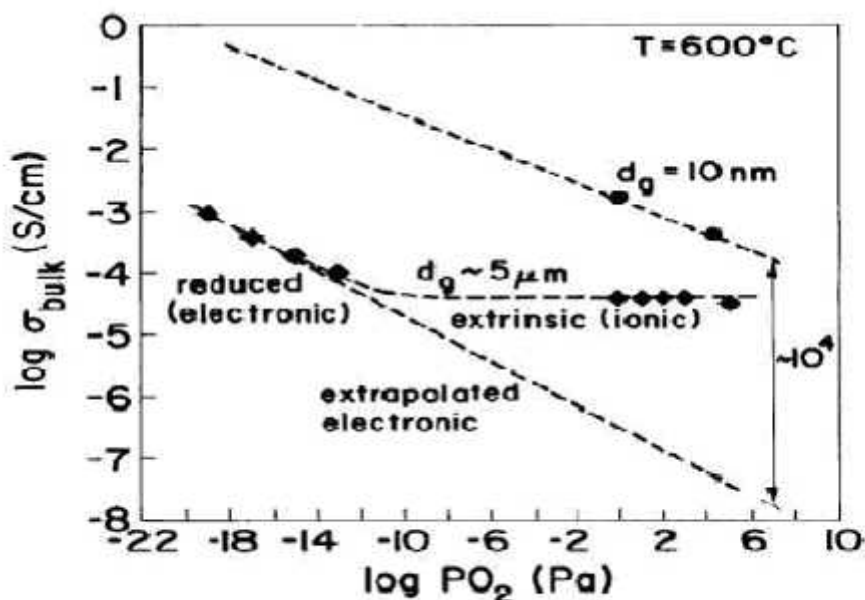
## 2.4. Propriétés électriques et électroniques [34] :

Les porteurs de charges générés lors de l'absorption d'un faisceau lumineux exciteur sont libres de se déplacer dans tout le cristal semi-conducteur massif, par contre dans un nanocristal, ils se trouvent limités par les parois de la particule. Le confinement des excitations, en particulier de l'exciton, se traduit par deux effets :

- L'apparition de transitions électroniques d'énergie discrètes au lieu de la structure de bande habituelle.
- Un déplacement du seuil d'absorption vers les hautes énergies, traduisant ainsi un élargissement du gap, au fur et à mesure que la taille des cristallites diminue.

### 2.4.1 Conductivité électrique dans les matériaux nanocristallins

La figure (I.8) donne une comparaison entre la conductivité électrique de matériaux de CeO<sub>2</sub> nanostructurés (de l'ordre de 10 nm) et celle des matériaux CeO<sub>2</sub> microstructurés (de l'ordre de 5 μm). Elle a montré que la conductivité est plus importante quand la taille de grains est plus fine .



**Figure (I.8) :** comparaison entre la conductivité électrique de matériaux nanostructures et celle des matériaux microstructures [34]

## 2.5. Propriétés optiques

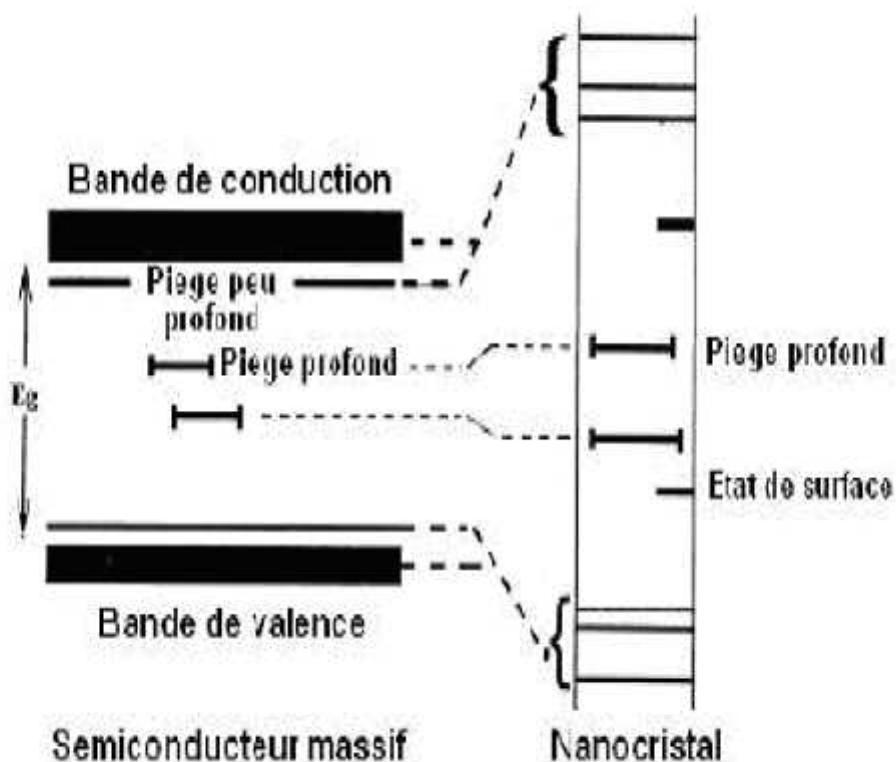
Plusieurs propriétés optiques principales et essentielles ont été mises en évidence :

- Une absorption supplémentaire est observée dans le visible ou le proche infrarouge.
- Une absorption anormale dans l'infrarouge lointain (possibilité d'un effet quantique).

Comportement critique des propriétés optiques.

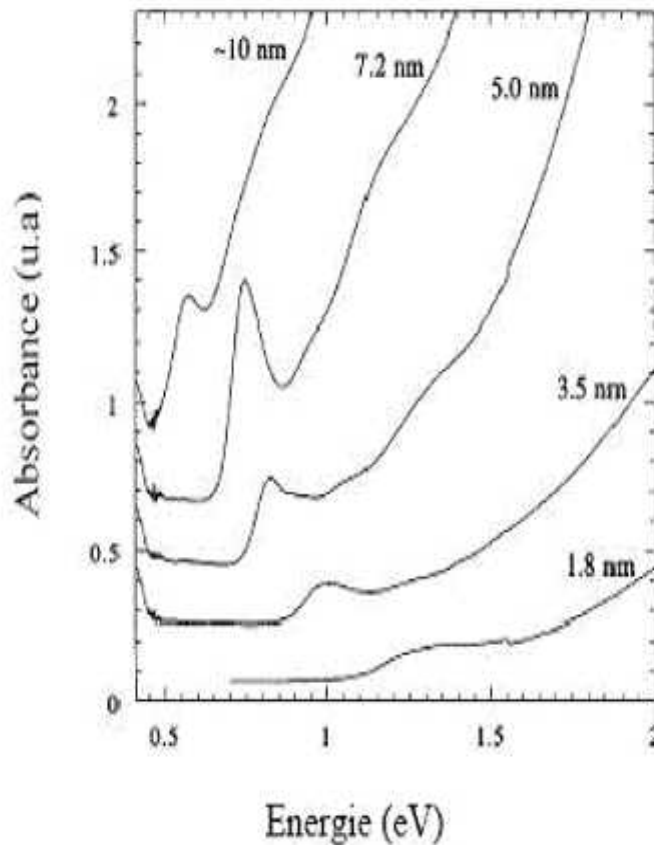
- Une augmentation significative de la bande interdite avec diminution de la taille (fig. I.9).

Ainsi, dans le cas d'un nanocristal de CdTe de 25Å de diamètre, on note une augmentation de 1.3 eV par rapport au cristal massif. [35].



**Figure (I.9)** : Diagramme des niveaux d'énergie d'un semi-conducteur massif et un semi-conducteur nanocristallin [35]

Les spectres d'absorption optique montrent qu'il y a un décalage du bord d'absorption vers les grandes énergies dans le cas des nanocristaux, ce qui signifie que le gap d'énergie augmente avec la diminution de la taille des nanocristallines [36, 37].

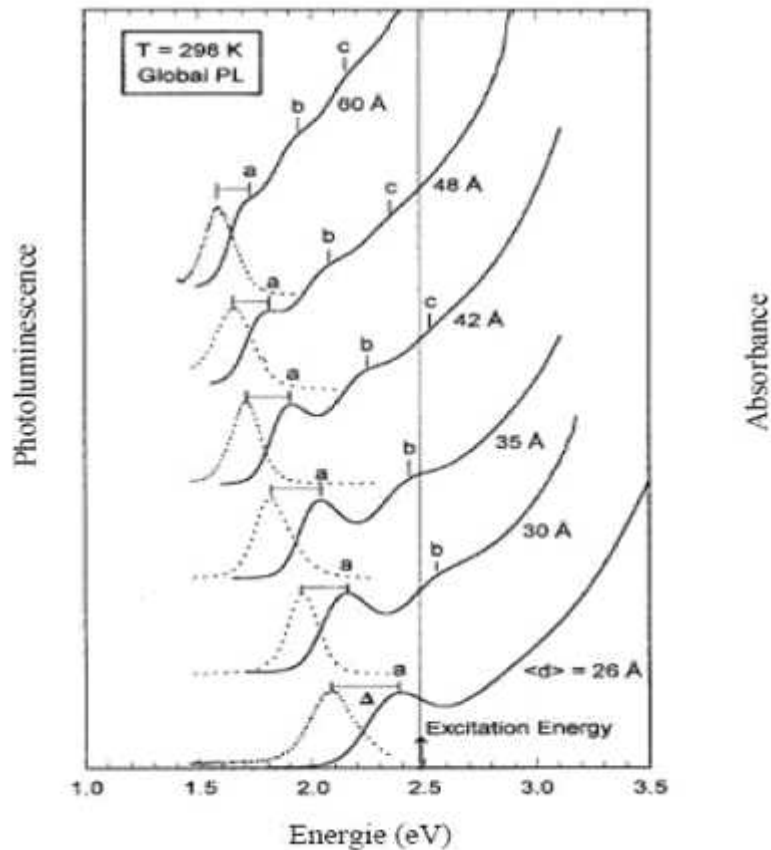


**Figure (I.10)** Absorption optique pour différentes tailles de nanocristallites de PbSe [37]

La figure (I.11) montre clairement l'effet de la taille des nanocristallites (confinement quantique) sur les spectres d'absorption et de la photoluminescence à la température ambiante pour différentes tailles des nanocristaux de InAs (34 -60 Å).

Le gap dans tous les échantillons est décalé sensiblement vers le bleu par rapport à l'InAs massif. Les nanocristaux de 34 Å montrent un décalage de 1.2 eV tandis que les nanocristaux de 60Å montrent un décalage de 0.7 eV [38].





**Figure (I.11)** : Absorption optique et photoluminescence des nanocristaux de InAs pour différentes tailles à température ambiante [38]

### 3. APPLICATIONS DE L'OXYDE DE ZINC : [39]

L'oxyde de zinc présente un ensemble de propriétés physiques et chimiques susceptibles d'aboutir à de nombreuses applications :

- L'industrie de caoutchouc est la plus grosse consommatrice d'oxyde de zinc, avec 57% du marché. Une faible quantité ajoutée, 3 à 5%, permet d'activer le processus de vulcanisation. Une plus grande quantité, 20 à 30%, améliore la conductibilité thermique, la résistance à l'usure, et au ralentissement au vieillissement du caoutchouc.
- L'industrie de la peinture l'utilise également beaucoup car il permet d'obtenir un grand pouvoir couvrant, une meilleure rétention de la couleur, une durabilité plus grande et une protection contre les rayons ultraviolets, du fait de sa capacité à absorber ces rayonnements.

- Il entre également dans l'industrie des céramiques, en participant à la fabrication du verre, de la porcelaine et des frittés.
- Grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques, optiques et catalytiques, l'oxyde de zinc en couche mince a de multiples applications, il occupe une place importante dans l'industrie électronique. En raison de leurs propriétés piézo-électriques, des films de ZnO peuvent être utilisés comme détecteurs mécaniques, ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio, les traitements d'image et les détecteurs nucléaires.
- Des couches minces d'oxyde de zinc peuvent servir également de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz ou dans des capteurs intégrés de guides d'ondes optiques.

# ***REFERENCES***

## ***Chapitre I***

# Références

- [1] N. Ho kim, H. Woo kim, *Materials Letters*, **58**, 938 (2004).
- [2] H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain, C. Jagadish, *Semiconducting Transparent Thin Films*. Bristol and Philadelphia : Institute of Physics Publishing (1995).
- [3] A. Rivaton, B. Mailhot, J. Soulestin, H. Varghese, J.L. Gardette, *Euro. Polym. J.*, **38**, 1349 (2002).
- [4] International Centre of Diffraction Data, Powder Diffraction File, JCPDS File N° 00-036-1451.
- [5] J. Jousot-Dubien, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Vol. 5, Masson & Cie, Paris (1962).
- [6] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C.G. Van de Walle, *Phys. Rev.B.*, **61**, 15019 (2000).
- [7] U. Ozgur, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoc, *Journal of Applied Physics*, **98**, 041301(2005).
- [8] M. Matsuoka, Non-ohmic properties of zinc oxide ceramics. *Japan. J. Appl.Phys.*, **10(6)**736-746, (1971).
- [9] D. R. Clarke, Varistor ceramics, *J.Am.Cer.Soc.*, Vol.83 (3), pp. 485-502,(1999).
- [10] L.M. Levinson, and H.R. Philipp, Zinc oxide varistors- A review. *Ceram.Bull.*, **65**, 639-646,(1986).
- [11] Z. Zhen, K. Kato, T. Komaki, M. Yoshino, H. Yukawa, M. Morinaga and K. Morita, Effects of dopants and hydrogen on the electrical conductivity of ZnO. *J.Eur.Ceram.Soc.*, Vol. 24 pp. 139-146,(2004).
- [12] T.K. Gupta, and R.L. Coble, Sintering of ZnO: I, Densification and grain growth, *J. Am. Cer. Soc.* Vol. 51(9) pp. 521-525, (1968).
- [13] A. Sedky, M. Abu-Abdeen, A.A. Almulhem, Nonlinear I–V characteristics in doped ZnO based-ceramic varistor, *Physica B* 388 266–273, (2007).
- [14] Komatsu, Y. Moriyoshi, and N. Seto, *Yogyo Kyokaishi* **77**, 347 (1969).
- [15] F.A. Selim, T.K. Gupta, P.L. Hower and W.G. Carlson, Low voltage ZnO varistor: Device process and defect model. *J.Appl.Phys.*, Vol.51 (1) pp 765-768 (1980).

- [16] Y.L. Tsai, C.L. Huang and C.C. Wei, Improvement of nonlinearity in a ZnO varistor by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doping, *J.Mat.Scie.Lett.*, Vol.4, pp. 1305-1307 (1985).
- [17] S. Bernik et N. Daneu, Characteristics of ZnO based varistor ceramics doped with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *J. Eur. Ceram.Soc.*, (2007).
- [18] K. Gupta Tapan, Applications of zinc oxide Varistors. *J.Am.Ceram.Soc.*, 73(7), 1817-1840 (1990).
- [19] Wang Mao-Hua, Ke-Ao Hu, Bin-Yuan Zhao, Zhang Nan-Fa, Electrical characteristics and stability of low voltage ZnO varistors doped with Al, *Mater. Chem. Phys*, Vol.100, pp 142-146 (2006).
- [20] Nahm Choon-Woo, Influence of praseodymium oxide/cobalt oxide ratio on microstructure, *Materials Chemistry and physics*, Vol.80, 746-751 (2003).
- [21] S. Zouhair, Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO, Thèse de Doctorat, Université d'Angers, Université d'Ibn Tofail, (2007).
- [22] C.J. Youn, T.S. Jeong, M.S. Han and J.H. Kim, Optical properties of Zn-terminated ZnO bulk, *J. Crys. Growth*, Vol.261 pp. 526-532 (2004).
- [23] K. LAURENT, Etude expérimentale de la microstructure et des propriétés électriques et optiques de couches minces et de nanofils d'oxydes métalliques (d-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et ZnO) synthétisés par voie électrochimique, thèse de Doctorat, université Paris Est (2008).
- [24] Wagner et al, *Z. Phys. Chem.* 11, 163 (1930).
- [25] K. Tominaga, T. Murayama, I. Mori, T. Ushiro, T. Moriga, I. Nakabayashi, *Thin Solid Films*, 386, 267 (2001).
- [26] T. L. Chu, S. S. Chu, *Solid-State Electronids*, 38, 533 (1995).
- [27] Y.S. Park, J.R. Shneider, *Journal of Applied Physics*, 39, 3049 (1968).
- [28] *Handbook of Chemistry and Physics*, 56th Edition, Ed. R.C. Weast, CRS Press, (1975). [29] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin Solid Films*, 348, 165 (1999).
- [30] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, *Cryst. Res. Technol.*, 35, 1193 (2000).
- [31] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, C.H. Fischer, *App. Phys. Lett.*, 80, 3518 (2002).
- [32] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 31, L71 (1998).

- [33] W. Li, D. Mao, F. Zhang, X. Wang, X. Liu, S. Zou, Q. Li and J. Xu, *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res.*, B169, 59 (2000).
- [34] P. Fons, K. Iwata, S. Niki, A. Yamada, K. Matsubara, *J. Cryst. Growth* 201-202, 627 (1999).
- [35] Jihui Lang, Qiang Han, Changsheng Li, Jinghai Yang, Xue Li, Lili Yang, Dandan Wang, Hongju Zhai, Ming Gao, Yongjun Zhang, Xiaoyan Liu, Maobin Wei, *J. of Applied Surface Science* 256, 3365–3368 (2010).
- [36] N. Boulares : Thèse de doctorat, Université Mentouri, Constantine (Algérie) (2003). [37] B. Lin, Z. Fu, Y. Jia, *App. Phys. Lett.*, 79,943 (2001).
- [37] B. Lin, Z. Fu, Y. Jia, *App. Phys. Lett.*, 79,943 (2001).
- [38] V. Wagon, *Optical Properties of Semiconductors Quantum Dots*, Springer Tracts in Modern Physics, Berlin (1996).
- [39] S.J. Pearton, D.P. Norton, K. Ip, Y.W. Heo and T. Steiner, *Recent progress in processing and properties of ZnO, Superlattices and Microstructures*, Vol.34 (1-2), pp. 3-32 (2003).

# **CHAPITRE II**

## **Techniques 'Elaboration des Couches Mincees**

Dans ce chapitre ; nous donnerons une description des diverses méthodes de dépôt des Couches minces qui sera suivie par les mécanismes de croissance.

## **1. TECHNIQUES D'ELABORATION DES COUCHES MINCES**

### **1.1 Définition d'une couche mince [1] :**

Par principe une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions, qu'on appelle l'épaisseur, est faible de telle sorte qu'elle s'exprime en nanomètres et que cette faible distance entre les deux surfaces limites (cette quasi bidirectionnalité) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couches minces est en effet liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement le rôle des limites (les surfaces) dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants.

Il est assez évident que plus l'épaisseur ne sera faible, plus cet effet de bidirectionnalité sera prononcé. Inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif.

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un substrat sur lequel elle est construite. En conséquence, il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influe très fortement sur les propriétés structurales de la couche. Ainsi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel le verre, ou un substrat monocristallin de silicium par exemple.

Il résulte de ces deux caractéristiques essentielles d'une couche mince la conséquence suivante : une couche mince est anisotrope par construction [1].



### **1.2 Principe de dépôt de couches minces**

Pour former une couche mince sur une surface solide (substrat) les particules du matériau du revêtement doivent traverser un milieu conducteur jusqu'à un contact intime avec le substrat. A l'arrivée du substrat une fraction de la particule de revêtement adhère (grâce aux forces de Van der Waals) ou réagissent chimiquement avec le substrat. Les particules peuvent être des atomes, molécules, ions ou fragment de molécules ionisées. Le milieu de transport peut être solide, liquide, gaz, ou le vide.

**A/ solide :** dans cette situation le substrat est en contact avec le solide, seuls les particules qui diffusent du solide vers le substrat qui forment une couche. Souvent il est très difficile d'obtenir des films minces par contact entre solides exemple : la diffusion de l'oxygène de la silice pour former une couche mince SiO<sub>2</sub> sur un substrat de silicium.

**B/ milieu liquide :** il est facilement utilisable que le premier cas, car le matériau est plus versatile dans cet état (épitaxie en phase liquide, et électrochimique, sol gel).

**C/ gaz ou vide :** dépôt CVD la différence entre le milieu gazeux et le vide est le libre parcours moyen des particules.

Il n'existe pas une méthode standard de dépôt de couche mince qui peut être utilisée dans différentes situations. La préparation de substrat est souvent une étape très importante pour les dépôts de couche mince afin d'obtenir une bonne adhésion.

### **1.3 Techniques de déposition des couches minces :**

Les techniques permettant de produire des matériaux en couches minces sont très nombreuses. L'histoire des systèmes et de la technologie de dépôt de matériaux en couches minces a beaucoup évolué depuis les années soixante. Cela peut s'expliquer par la croissance de la demande industrielle de matériaux en couches minces. Parallèlement à la variété des méthodes de dépôt, la nature des matériaux produits en couches minces ne fait que se multiplier : isolants, semi-conducteurs, carbures, polymères, supraconducteurs, leurs applications s'étendant sur plusieurs disciplines : microélectronique, optique, mécanique, chimie biomédical.... [2].

En plus, le développement d'un grand nombre de techniques d'analyse des surfaces, le contrôle de plus en plus précis des paramètres intervenant sur le dépôt et une meilleure compréhension des processus de croissance des matériaux en couches minces a favorisé

le développement industriel de ces matériaux. Nous citons, ci-dessous, les techniques les plus connues :

- 1 La pulvérisation cathodique (sputtering).
- 2 L'évaporation sous vide.
- 3 L'Epitaxie par Jets Moléculaires (MBE).
- 4 Ablation laser.
- 5 Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD).
- 6 Sol gel.
- 7 Spray ultrasonique.

### **1.3.1 La pulvérisation cathodique**

Le mécanisme physique à la base de cette technique de dépôt est la pulvérisation ou (éjection) des atomes de la cible (le matériau à déposer), suite au bombardement ionique (collisions) de cette dernière par des ions  $Ar^+$ , créés et accélérés à partir d'un plasma. On crée ce dernier par la présence d'un gaz d'argon à pression réduite (10<sup>-3</sup> à 10<sup>-1</sup>mbar) entre deux électrodes (cathodes et anode) portées à une haute tension des quelques KV. L'ensemble de ces deux électrodes porte le nom de diode.

Ce gaz contient toujours des électrons libres, provenant de l'ionisation par des RX ou des rayons cosmiques ambiants.

Ces électrons libres sont accélérés par la haute tension et viennent frapper les atomes d'Ar [processus (a)] : il y a ionisation du gaz avec formation d'ions  $Ar^+$  [processus (b)], qui sont ensuite accélérés vers la cible ( cathode) [processus (c)]. Sous l'effet de ce bombardement ionique par des ions lourds  $Ar^+$ , des atomes de la cible sont éjectés par collisions et traversent ensuite le plasma (gaz ionisé) [processus (d)] pour se condenser sur le substrat. Mais l'ionisation d'un atome d'argon par électron [processus (a)], produit un ion  $Ar^+$  [processus (b)], ainsi que deux électrons dits secondaires [processus (b') et (b'')].

Ces électrons sont eux- mêmes accélérés (répulsion due à la cible polarisée négativement) et entretiennent le plasma en participant au processus d'ionisation.

La décharge luminescente est associée à une émission de lumière par les espèces excitées du plasma, expliquant des couleurs caractéristiques de celui-ci, selon le matériau déposé. Au delà du principe de base, il existe deux manières d'alimenter les diodes, soit en continu (DC), soit en alternatif (RF) [3].

***La pulvérisation par diode DC :***

C'est la technique la plus simple et la plus ancienne dont le principe de fonctionnement a été décrit dans les paragraphes précédents. La pulvérisation DC est bien adaptée pour les métaux, mais pas pour les isolants.

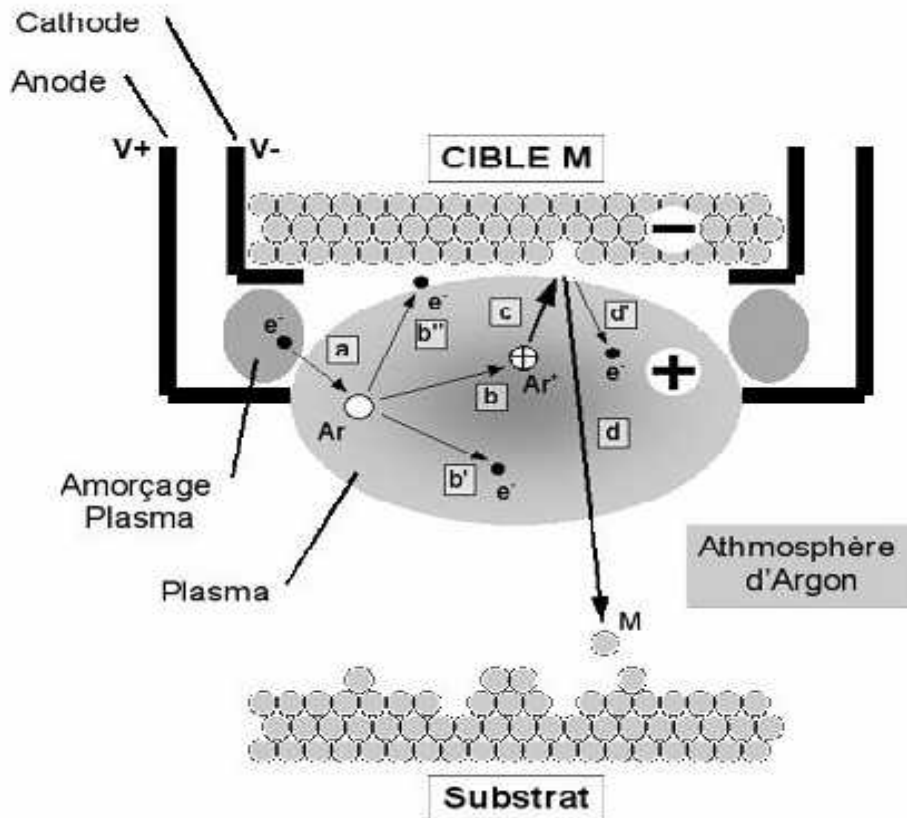
***La pulvérisation par diode RF***

Cette méthode RF a été développée pour déposer des films isolants (diélectriques). Car si l'on voulait déposer un film, en utilisant une cible isolante, par pulvérisation DC, il faudrait appliquer une tension de quelque 1012 volts, ce qui est irréalisable.

Le principe de cette méthode est qu'au lieu d'appliquer une tension continue entre les deux électrodes chargées d'ioniser le plasma, on applique une tension alternative de fréquence située entre 100 KHz et quelque GHz, mais la fréquence standard 13.56 MHz a été fixée par les télécoms.

La pulvérisation RF fonctionne du fait que la cible s'auto polarise négativement V car une partie des électrons présents dans le plasma s'y déposent.

La cible se comporte alors comme une cathode DC bombardée par les ions (+) qui arrachent les atomes à déposer.



**Figure II.1** : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique. (a) un électron accéléré va ioniser un atome d'argon. La réaction produit deux électrons (b' et b'') ainsi qu'un ion argon  $Ar^+$  (b). Celui-ci est accéléré vers la cible (c) et arrache un atome M de sa surface (d) pour le déposer sur le substrat.

### 1.3.2 Dépôt par évaporation

La technique d'évaporation thermique est très simple et consiste simplement à chauffer par effet Joule un matériau qui, vaporisé, va se déposer sur les substrats. La charge du matériau à déposer est placée dans un creuset (généralement en tungstène). Cette technique est applicable notamment pour le dépôt métallique. La température d'évaporation de ce métal étant inférieure à la température de fusion du creuset. La (figure I.2) montre le principe de cette technique.

- Afin d'améliorer l'homogénéité des couches déposées (très faible variations d'épaisseur), on fait tourner en permanence les substrats.

- Afin de contrôler l'épaisseur des couches déposées, on utilise une balance à quartz. Le principe de celle-ci consiste à détecter la dérive de la fréquence d'oscillation du quartz par la modification de sa masse lors de la croissance de la couche déposée (le dépôt s'effectue aussi sur le quartz). C'est donc une mesure électrique qu'il faut bien évidemment étalonner.
- A chaque début d'expérience, la fréquence de référence est redéfinie.
- En mesurant le décalage de fréquence en fonction du temps, on peut aussi déterminer la vitesse de croissance des couches déposées.

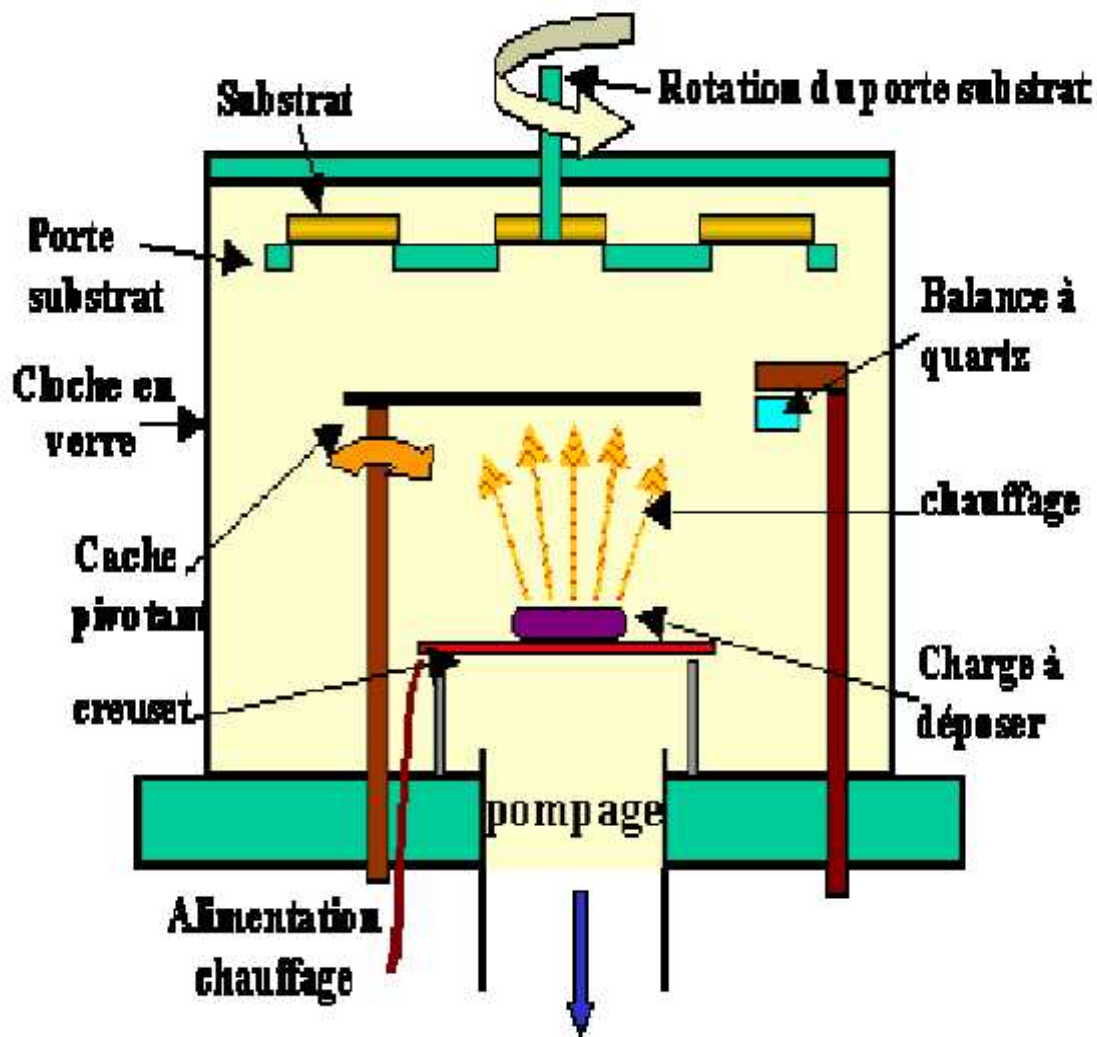


Figure II.2 : Bâti de dépôt par évaporation thermique.

### 1.3.3 L'Épitaxie par Jets Moléculaires :

L'EJM est une technique qui permet de réaliser des dépôts monocristallins. Cette technique a été développée pour la croissance des semi-conducteurs (Si, GaAs, CdTe, ZnSe,...) car elle permet de réaliser des homo-épitaxies (matériau A sur support A) à basse température (400-600°C pour Si) contrairement à la CVD (1000°C). On élimine ainsi les problèmes de diffusion des dopants par exemple. En outre, les basses températures d'épitaxie impliquent de travailler avec des vitesses lentes (qq. Å/s) afin de laisser le temps aux atomes arrivant à la surface de migrer par diffusion de surface vers des sites cristallographiques. Pour obtenir des films purs, compte tenu de ces vitesses lentes, il est donc nécessaire de travailler avec des vides très poussés, appelé UHV (Ultra-High-Vacuum).

Le principe des dépôts est très simple : il suffit d'évaporer le matériau que l'on veut déposer en le chauffant par effet joule, par rayonnement (cellule de Knudsen) ou par bombardement électronique (canon à électrons). En outre, sous UHV, le libre parcours moyen parcouru par un atome est très grand, ce qui implique que les flux d'atomes évaporés sont directionnels, les atomes se déplaçant en ligne droite sans aucun choc avant de se déposer sur le substrat. C'est pour cette raison qu'on parle de jets moléculaires ou atomiques. Cette technique permet aussi de réaliser des hétéroépitaxies (dépôt de B sur un support A différent), compte tenu des faibles températures d'épitaxie qui éliminent le mécanisme d'interdiffusion de A et B (contrairement à la CVD). De plus, on dispose d'un grand nombre de moyens de caractérisation in situ qui permettent de contrôler avec une grande précision la qualité chimique (Auger, XPS), et structurale (LEED, RHEED) des dépôts.

Cette technique, comme la pulvérisation cathodique, est couramment utilisée pour la synthèse de couches minces magnétiques [4].

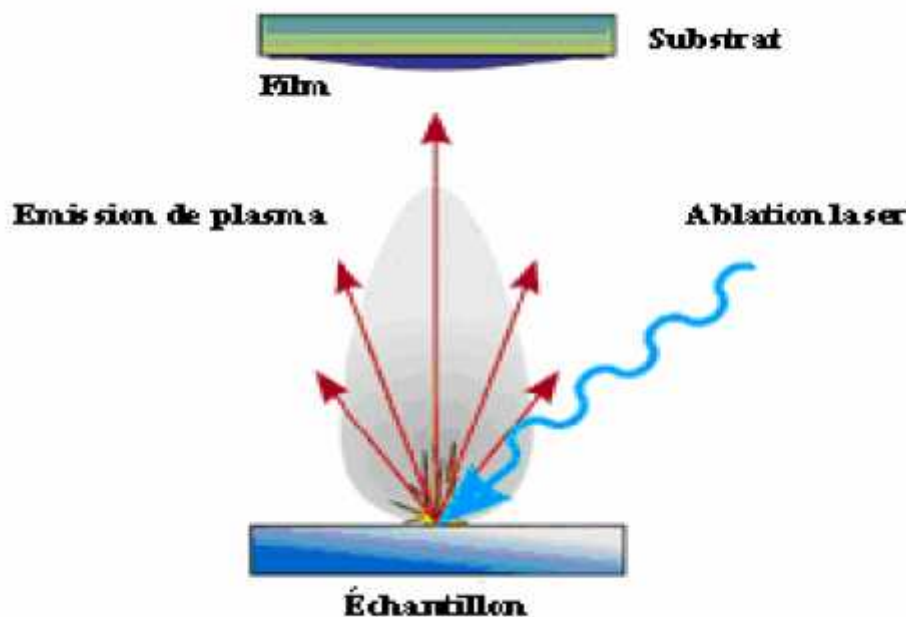
### 1.3.4 Ablation laser

Cette technique est proche de l'Épitaxie par Jets Moléculaires (MBE) puisqu'elle ne diffère de cette dernière que par le moyen d'évaporer le matériau à déposer.

On utilise en effet un faisceau laser de forte intensité envoyé sur une cible constituée du matériau que l'on veut déposer sur le substrat. La différence avec la MBE est qu'on évapore alors des amas d'atomes.

L'avantage de cette technique réside a priori dans sa capacité à conserver la stoechiométrie d'un alliage constituant la cible. Ce problème est particulièrement critique dans le cas des supraconducteurs à haut TC, c'est pourquoi cette technique est surtout utilisée dans ce domaine.

En outre, il existe une autre différence importante avec la MBE : dans cette dernière l'énergie des atomes se déposant sur le substrat est uniquement thermique et donc très faible (0,17 eV pour 1000°C) alors qu'elle peut être beaucoup plus importante en ablation laser. La thermalisation des atomes arrivant sur le substrat est donc très différente en MBE qu'en ablation laser, ce qui peut avoir des répercussions importantes sur les mécanismes de croissance [4].



*Figure II.3 : Schéma de principe d'ablation laser.*

### 1.3.5 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) :

Le dépôt en phase vapeur chimique (CVD) est une méthode dans laquelle le ou les constituants d'une phase gazeuse réagissent pour former un film solide déposé sur un substrat chauffé. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduit dans une enceinte ou sont placés les substrats [5].

La réaction chimique des composés à la surface génère le produit solide. Cette réaction chimique demande un apport de chaleur du substrat réalisé : soit par effet joule, induction, radiation thermique, ou laser. Les variantes du procédé sont :

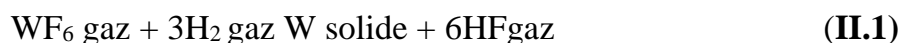
- la basse pression donne des dépôts uniformes sur des objets de formes diverses LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) ; c'est le cas de réacteur à paroi chaude qu'il est chauffé directement.
- l'assistance d'un plasma pour obtenir des dépôts à des températures plus basses, ce qui augmente aussi la qualité et de la vitesse de déposition Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) ou Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition (PACVD).
- l'assistance d'un laser permet de localiser sur les pièces différentes zones le recours aux composés organométalliques OMCVD abaissant considérablement les températures d'obtention du dépôt.

Selon la région chauffée on distingue deux types de réaction CVD :

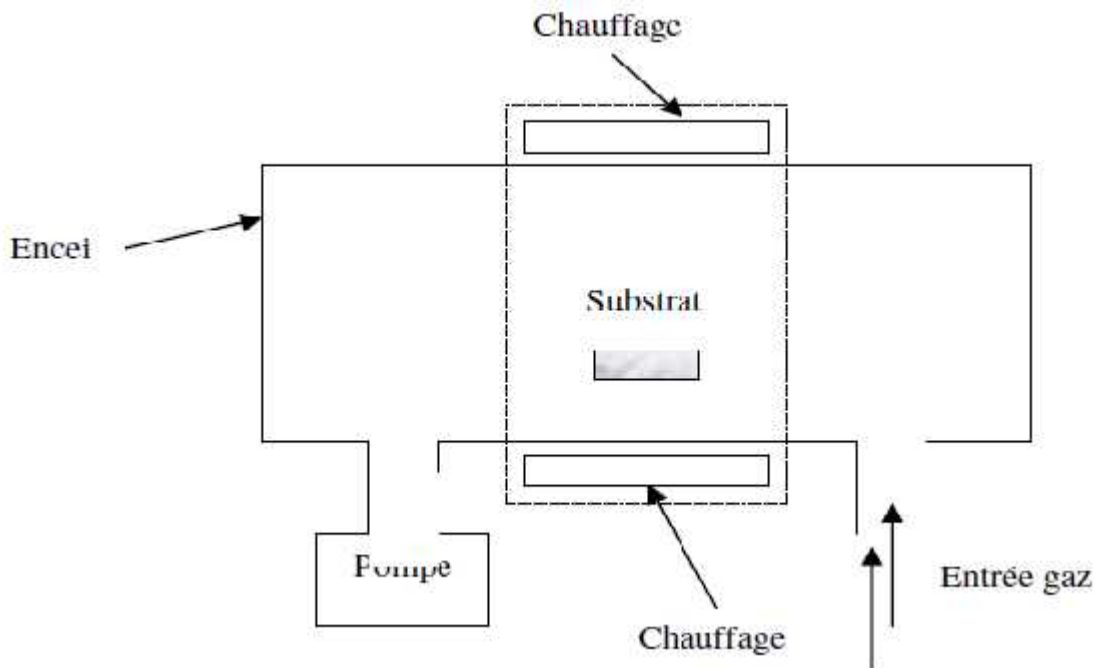
- a- A paroi chaude (hot wall) dans ce cas toute l'enceinte est chauffée.
- b- A paroi froide (cold wall) seul les substrats sont chauffés.

Le principe de la technique CVD, dans le cas de la paroi chaude, et présenté dans la (figure II.4).

A titre d'exemple, l'obtention d'une couche de tungstène très réfractaire peut ce faire par la réalisation de la réaction chimique suivante :







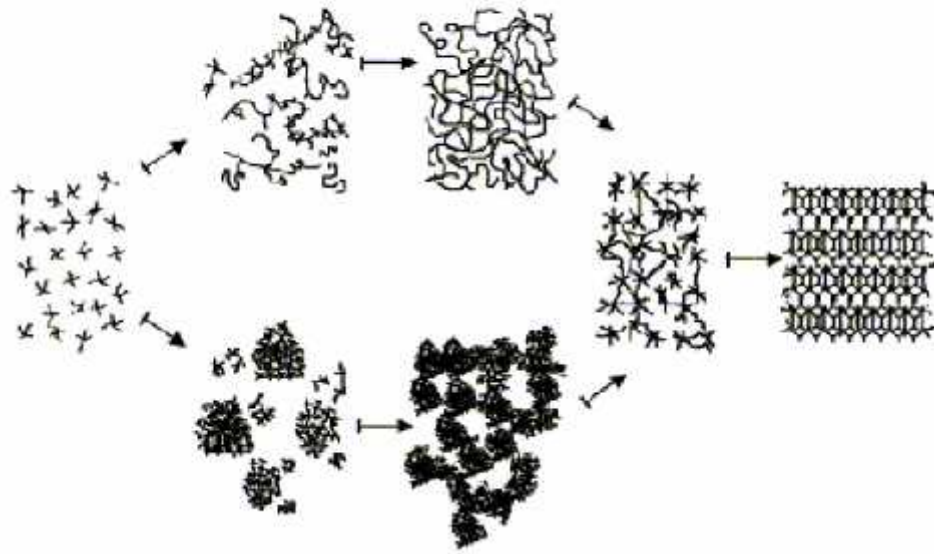
*Figure II.4 : Principe de dépôt chimique par phase vapeur  
(Four à paroi chaude).*

### 1.3.6 Méthode de sol gel

Lors d'une synthèse par voie sol-gel, les précurseurs moléculaires contenus dans la solution de départ (« le sol ») polymérisent suivant divers mécanismes et forment un réseau d'oxydes (« le gel »). Une étape de séchage suivie de traitements thermiques permet d'éliminer les composés organiques pour former le matériau oxyde inorganique. Le procédé sol-gel est particulièrement bien adapté à la fabrication de matériaux homogènes, sous forme de poudres et de films, avec des performances optiques élevées [6].

Les différentes étapes qui interviennent dans la synthèse sol-gel sont schématisées sur la (figure I.5).

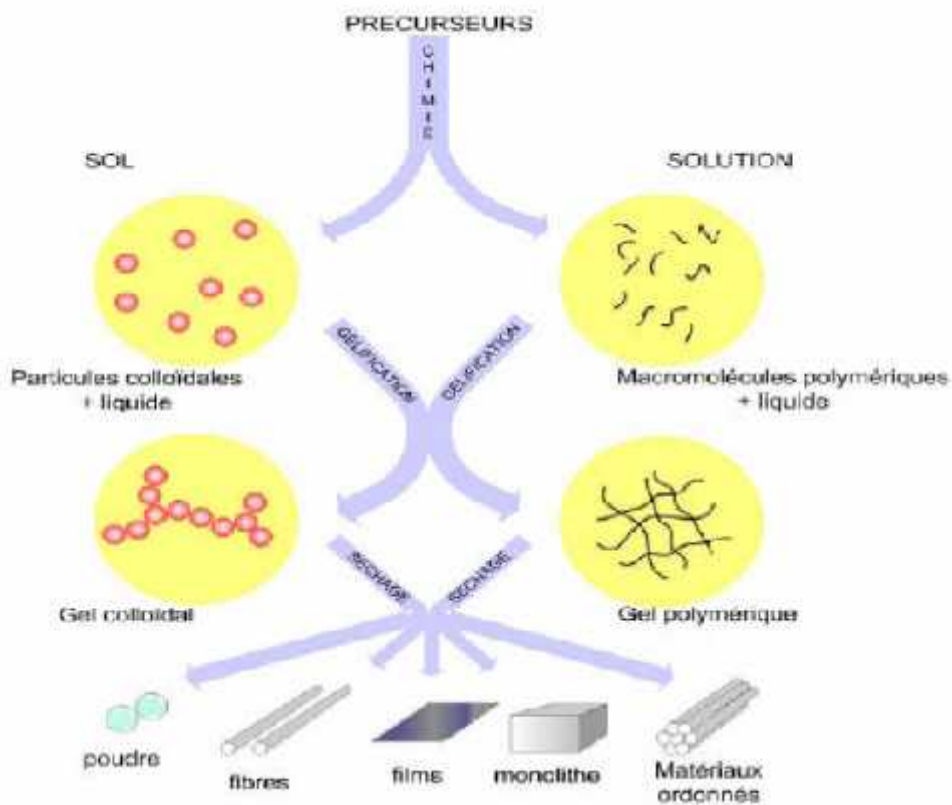
Cette technique présente de nombreux avantages. Parmi les plus significatifs, citons la très grande pureté et l'homogénéité des solutions liées au fait que les différents constituants sont mélangés à l'échelle moléculaire en solution, les contrôles de la porosité des matériaux et de la taille des nanoparticules.



*Figure II .5 : Schéma de principe de la synthèse sol-gel d'un oxyde cristallin [7].*

La solution élaborée par voie sol-gel permet de réaliser des films par différentes méthodes (dip-coating, spin coating, pulvérisation...). Des matériaux massifs peuvent également être préparés par voie sol-gel lors de l'évaporation rapide du solvant. Enfin, le sol peut aussi réagir avec de l'eau dans un procédé d'émulsion et/ou de séchage pour former des poudres. Il est possible d'obtenir des matériaux hautement poreux dans lequel le réseau solide du gel est maintenu après le séchage. Selon les conditions de mise en oeuvre (en masse, dépôt de films, précipitation...) et de traitement (chimique, physique, thermique...), des matériaux de formes (matériaux massifs, couches minces, fibres, poudres) et de structures (denses, mésoporeux, ultraporeux) très variées peuvent être préparés (figure II.6).

La grande diversité de matériaux obtenus par voie sol-gel fait que ces matériaux sont utilisés dans de nombreuses applications. Un secteur particulièrement exploité est celui de l'optique. L'incorporation de colorants, de semiconducteurs, de particules métalliques, de terres rares permet de développer des systèmes, tels des cellules solaires, des lasers à colorant, des luminophores, ...



*Figure II.6 : Les différents types de mise en forme de matériaux obtenus par voie sol - gel.*

### 1.3.7 Méthode de spray ultrasonique

#### 1.3.7.1 : Principe général du procédé spray

Une solution de différents composés réactifs est vaporisée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés [8]. L'expérience peut être réalisée à l'air [9], et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide, environ, de 50 torrs [10].

La description de la formation des films par la méthode spray ultrasonique peut être résumée comme suit :

- Formation des gouttelettes à la sortie du bec.
- Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat.

**1) Les solutions de départ (source) :**

La composition de la particule finale est déterminée par les corps dissous ou les réactifs dissous dans le dissolvant (solution de départ) selon le rapport stœchiométrique prédéterminé. Comme précurseurs, on emploie des matériaux, habituellement peu coûteux, tels que les nitrates, les chlorures et les acétates qui sont rangés dans la catégorie des réactives [11]. L'eau distillée ou l'alcool est souvent employé comme dissolvant. Dans la solution de base, il est nécessaire d'éliminer les problèmes de solubilité et de ségrégation de phase, où les différents composants se précipitent à des temps différents. Pour pallier à cela et obtenir des solutions homogènes, nous préconisons d'ajouter, pendant la préparation, une petite quantité d'acide (par exemple, nitrique) [12].

La concentration globale de la solution peut être variée de 0.01 à quelque mole /litre.

Notons que ce paramètre a pour effet de changer la taille moyenne des particules fluides éjectées [11].

D'après la littérature, quelques techniques incluent le préchauffage de la solution.

Ce préchauffage peut, quelque fois, être utile et favorise ou accélère la réaction sur le substrat. Ceci permet d'accroître la vitesse de dépôt et d'améliorer la qualité des films résultants [10].

**2) Génération de gouttelettes (transport) :**

La taille et l'homogénéité du matériau déposé peuvent être déterminées à partir de la Taille des gouttelettes pulvérisées et de la concentration de la solution tandis que sa Morphologie peut être également déterminée par la concentration et la vitesse des gouttelettes produite par les atomiseurs [8-11].

Dans le dispositif de dépôt, la solution de base peut être véhiculée jusqu'au substrat par l'effet de la pression d'un gaz. La conduite par pression de gaz a deux avantages, d'une part, l'écoulement peut être commandé avec beaucoup de sensibilité et d'autre part, les gaz peuvent, également, être employés en tant qu'éléments réactifs entrant dans la composition du matériau à déposer tel que O<sub>2</sub> pour ZnO.

Cependant, pour la plupart des semi-conducteurs composés, de l'azote(N<sub>2</sub>) ou un gaz inerte est employés pour éviter les réactions chimiques, entre les matériaux composés et /ou le dissolvant, qui mèneraient à l'addition des impuretés.

Dans certains cas, afin d'empêcher l'oxydation des matériaux, un mélange binaire de N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> est employé en tant que gaz porteur [12].

### **3) Réaction chimique sur le substrat (dépôt) :**

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé (200-600°C), dans les conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface du substrat. Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de films fortement adhérents [13].

On note que la réaction de décomposition, en phase gazeuse, se produisant sur la surface du substrat est une réaction endothermique qui exige des températures relativement élevées pour la réalisation de la décomposition des solutions utilisées (gouttelettes) arrivant sur des substrats chauffés.

#### **1.3.7.2 Principe du procédé Spray ultrasonique**

Une solution contenant les différents constituants du composé est pulvérisée par un générateur ultrasons de 40KHz qui permet la transformation de la solution au niveau du atomiseur en jet de gouttelettes très fines de 40µm sur des substrats qui sont disposés sur un porte substrat chauffé à une température comprise entre 250 et 400°C qui permet l'activation de la réaction chimique. A ces températures, certains produits de la réaction seront immédiatement éliminés (des éléments volatiles), il ne reste que le composé à former (le sulfure de zinc) qui se dépose sur le substrat [14].

### **1.4 Mécanisme de croissance des couches minces**

#### **1.4.1 Introduction**

Tous les procédés de films minces se font en trois étapes :

- La production des espèces ioniques, moléculaires, atomiques appropriées.
- Le transport de ces espèces vers le substrat.
- La condensation sur ce même substrat se fait soit directement soit par l'intermédiaire d'une réaction chimique ou électrochimique afin de former le dépôt

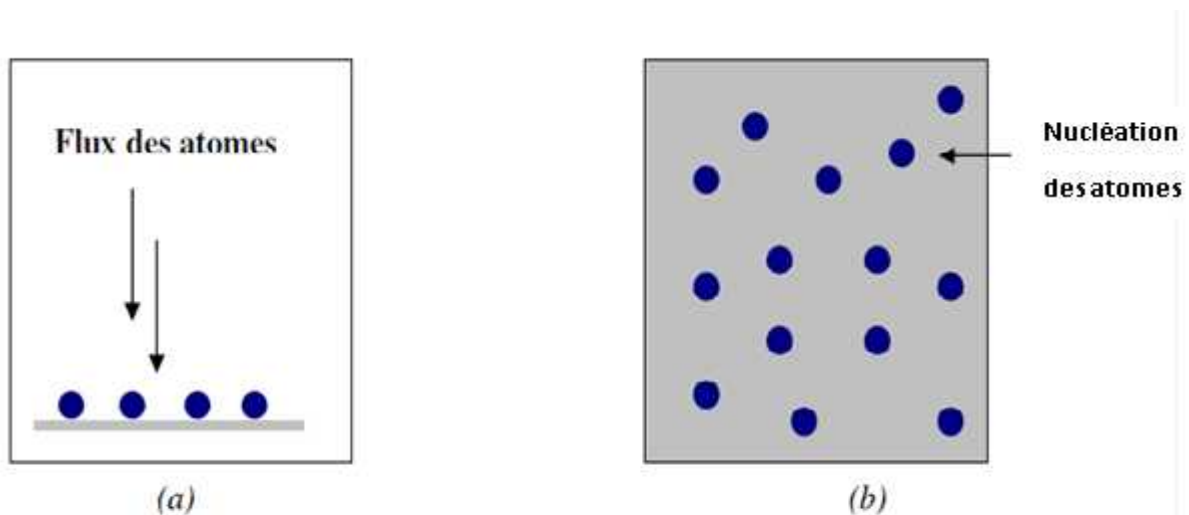
solide, cet étape passe souvent trois phases : la nucléation, la coalescence puis la croissance.

### 1.4.1.1 La nucléation

C'est le phénomène qui accompagne les changements d'état de la matière et qui consiste en l'apparition, au sein d'un milieu donné, de points de transformation à partir desquels se développe une nouvelle structure physique ou chimique.

Les espèces pulvérisées arrivant sur le substrat perdent leurs composantes normales au Substrat de leur vitesse et sont physiquement adsorbées par la surface du substrat. Ces espèces ne sont pas thermodynamiquement en équilibre avec le substrat et se déplacent sur toute la surface de celui-ci. Dans cet état, elles interagissent entre elles et forment ce que l'on appelle de "clusters".

Ces "clusters" appelés également nuclei, sont instables et tendent à se désorber. Sous certaines conditions de dépôt, ils entrent en collision avec d'autres espèces adsorbées et commencent à croître. Après avoir atteint une taille critique, ces clusters deviennent thermodynamiquement stables et la barrière de nucléation est franchie. L'étape de la nucléation est représentée sur la (figure II.7).



**Figure II.7 :** Schéma de la nucléation des couches minces.

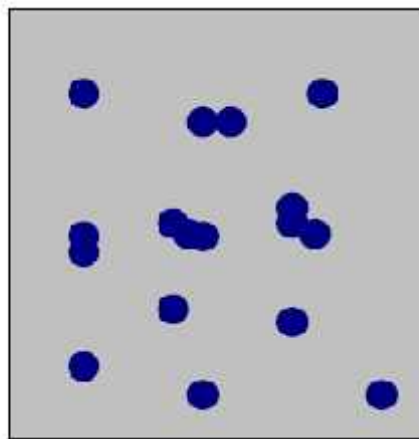
(a) : l'arrivé des atomes sur un substrat.

(b) : la morphologie du substrat.

### 1.4.1.2 : la coalescence

Les nuclei croissent en taille mais aussi en nombre jusqu'à atteindre une densité maximale de nucléation. Celle-ci ainsi que la taille moyenne de ces nuclei aussi appelés îlots dépendent d'un certain nombre de paramètres tels que l'énergie des espèces pulvérisées, le taux de pulvérisation, l'énergie d'activation, d'adsorption, de désorption, de la diffusion thermique, de la température du substrat, de la topographie et de la nature chimique des substrats.

Un noyau peut croître à la fois parallèlement au substrat par un phénomène de diffusion surfacique des espèces pulvérisées. Il peut également croître perpendiculairement au substrat par apport d'espèces pulvérisées. En général la croissance latérale dans cette étape est beaucoup plus importante que la croissance perpendiculaire. La (figure I.8) représente la phase de la coalescence.

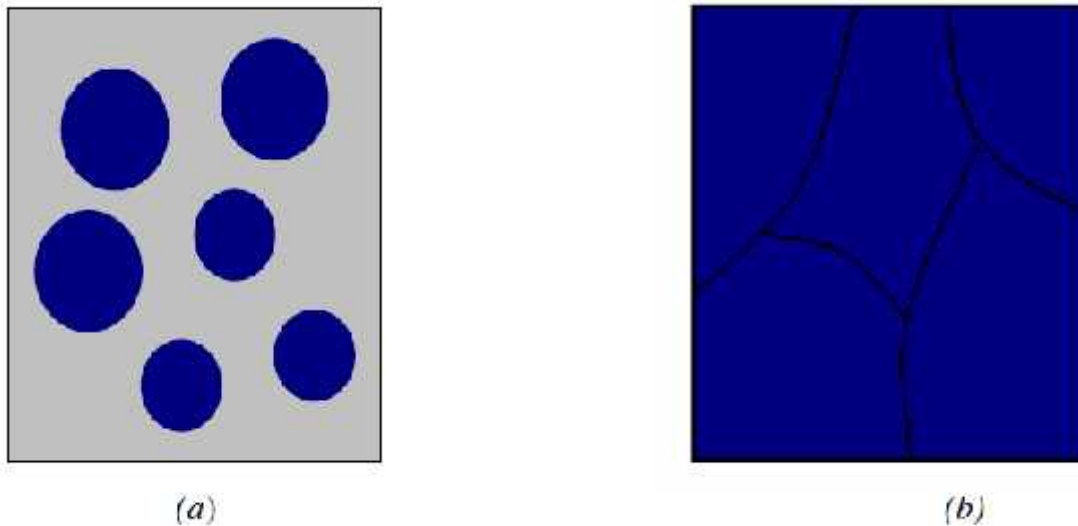


*Figure II.8 : schéma qui représente la coalescence.*

### 1.4.1.3 : La croissance

La dernière étape dans le procédé de fabrication du film est l'étape de coalescence dans laquelle les îlots commencent à se regrouper. Cette tendance à former des îlots plus grands est améliorée par la croissance de la mobilité de surface des espèces adsorbées. Cette amélioration est obtenue en augmentant la température du substrat. Ces plus grands îlots croissent encore, en laissant des canaux et des trous sur le substrat.

La structure du film dans cette étape change passant d'un type d'îlots discontinus en un type de réseaux poreux. Un film continu est formé en remplissant les canaux et les trous [15].



**Figure II.9 :** croissance des couches minces.

(a) : étape après coalescence.

(b) : la croissance.

### 1.4.2 Energie de surface, modes de croissance

Lorsqu'on dépose un matériau B sur un support A, le matériau B ne va pas s'étaler obligatoirement pour recouvrir la surface de A. Expérimentalement, trois modes de croissance sont observables : le mode de croissance bidimensionnel (2D), où le matériau B se dépose couche atomique après couche atomique sur A, couramment appelé mode de croissance Frank-Van der Merwe.

Le mode de croissance tridimensionnel (3D), où le matériau B pousse en îlots 3D sur A. ce mode est appelé Volmer-Weber. Enfin nous avons un mode mixte, appelé usuellement mode de croissance Stranski-Krastanov [4] ; lequel commence par une croissance 2D puis devient 3D au bout d'une certaine épaisseur critique.



Tous ces modes sont présentés dans la (figure II.10).

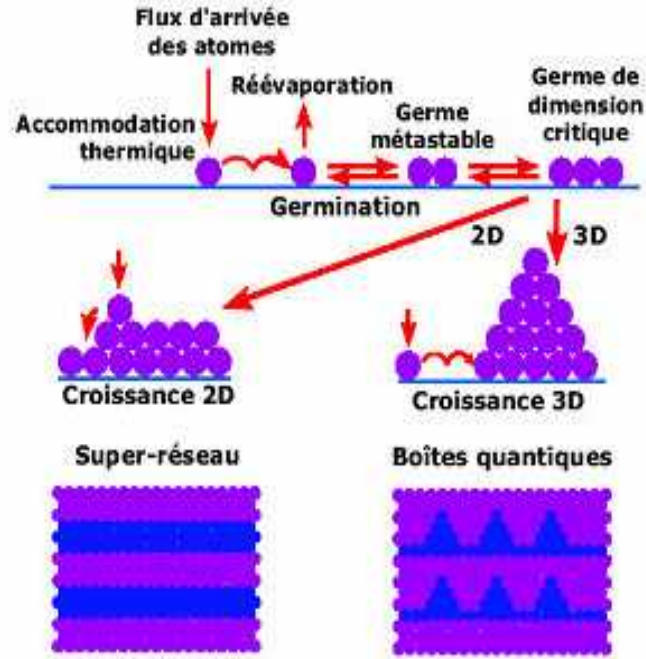


Figure II.10 : modes de croissance de couches minces [16].

# ***REFERENCES***

## ***Chapitre II***

# Références

- [1] Technologie des couches minces « [http// pero.wanado.fr/michel.hubin/physique /couches /chap\\_cm1](http://pero.wanado.fr/michel.hubin/physique/couches/chap_cm1)
- [2] Pere Roca i Cabarrocas, Thèse de Doctorat, Paris VII (1988).
- [3] M.Guth, thèse de doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg (2003).
- [4] Introduction aux couche mince et réseaux (Stéphane Andrieu).Ecole Franco-Rumaine : Magnétisme des systèmes nanoscopiques et structures hybrides – Brasov (2003).
- [5] S.Abed, thèse de magister, Université de Constantine (2005).
- [6] J.Livage, M. Henry, C. Sanchez, Progress in Solid State Chemistry, 18 (1988) 259-341.
- [7] G.Westin, Chemical Communications, (Stockholm University) 4 (1994).
- [8] I.Wuled Lengooro, Yun Chan Kang, Takafumi Komiya, Kikuo Okuyama and Noboru Tohge, Jpn. J. Appl. Phys.(1998) pp. L 288-L290.
- [9] D. Vaufrey, Thèse de doctorat, UMR CNRS 5512 (2003).
- [10] C. Mazon, J. Muci, A. Sa-Neto, A. Ortiz-Conde and F.J. Garcia, CH2953-8/91/10000-1156.IEEE (1991).
- [11] K. Okuyama, I. Wuled Lenggorro, Chemical Engineering Science 58 (2003) 537-547.
- [12] R. Schroeder, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg (2001).
- [13] B.Corea-Lozano, Ch. Comminellis, A. De battisti, Journal of applied electrochemistry, (1996) 83-89.
- [14] L. Baghriche, thèse de magister, Université de Constantine (2006).
- [15] [www.cefi.org/fraDESS.old/dess\\_265.html](http://www.cefi.org/fraDESS.old/dess_265.html).
- [16] [www.phys.polymtl.ca/Desjardins/Docs/Cristallo/Chapitre%2015%20%20partie%20B.pdf](http://www.phys.polymtl.ca/Desjardins/Docs/Cristallo/Chapitre%2015%20%20partie%20B.pdf).

# CHAPITRE III

## Techniques de caractérisation des couches minces

**PARTIE A - CARACTERISATION OPTIQUE :****A.1. Mesure de la transmittance :**

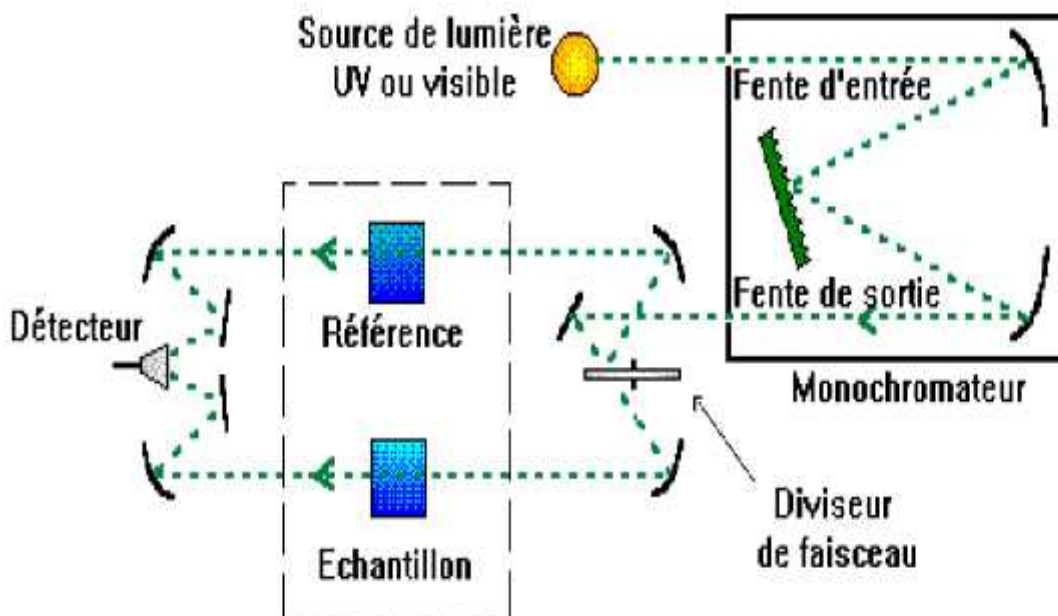
Les méthodes optiques permettent de caractériser un grand nombre de paramètres. Elles présentent l'avantage par rapport aux méthodes électriques d'être non destructives et n'exigent pas la réalisation, toujours délicate, de contacts ohmiques.

On peut distinguer deux types de méthodes optiques :

- Les méthodes qui étudient la réponse optique du matériau à une excitation telle que photo et cathodo-luminescence.
- Les méthodes qui analysent les propriétés optiques du matériau telles que ; les mesures de transmittance et de réflectance, et les mesures ellipsométriques. Ces mesures spectroscopiques permettent de déterminer l'indice de réfraction optique, l'épaisseur du matériau et le gap optique.

**A.1.1. La spectroscopie UV-visible :**

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont faites. On peut distinguer les domaines: Ultraviolet , visible, infrarouge et micro-onde.



*Figure III.1 : Représentation schématique d'un spectrophotomètre[1].*

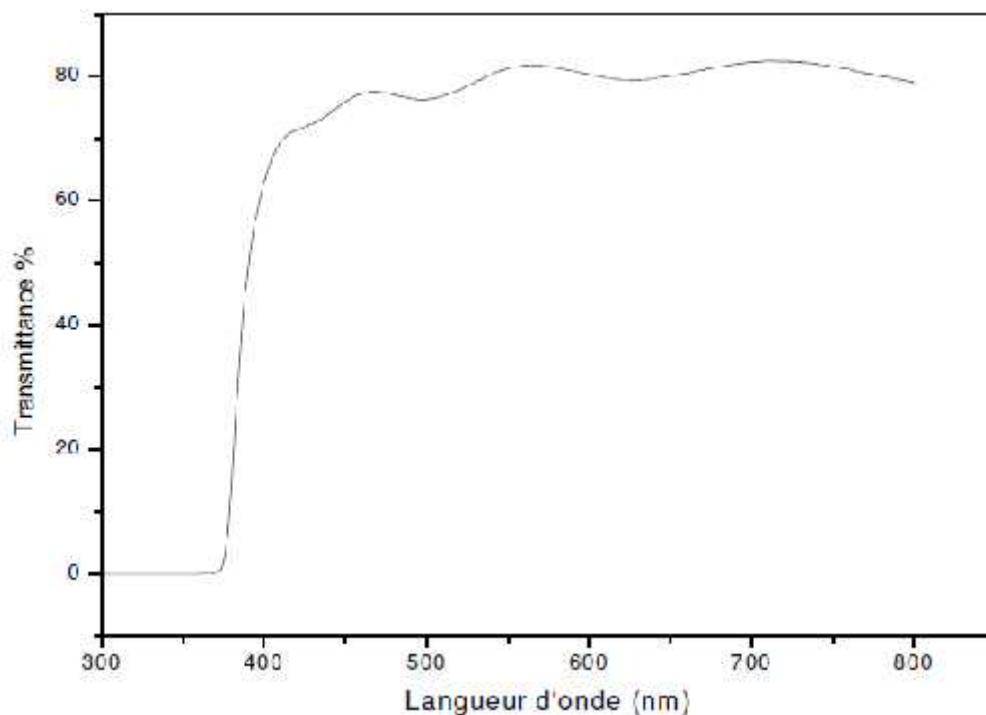
### A.1.2. Les spectres de transmittance :

Le coefficient de transmission, ou transmittance  $T$ , est défini comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité de lumière incidente [2].

Pour avoir les courbes de transmittance, les couches sont déposées sur les substrats en verre. Ce dernier est indispensable, car il n'absorbe pas la lumière dans le domaine spectral étudié. Un substrat vierge dans le faisceau de référence du spectrophotomètre, est utilisé pour le tracé des spectres, un ordinateur connecté à cet appareil reproduit les spectres représentant la transmittance, en fonction de la longueur d'onde du faisceau incident.

Un exemple de ces spectres est représenté sur la (figure III.2), où nous distinguons deux domaines :

- Un domaine vers de grandes longueurs d'onde, où la transmittance présente une série de franges d'interférences dues aux réflexions multiple dans la couche de ZnO. Ce domaine nous permettra de déterminer l'épaisseur de la couche et l'indice de réfraction.
- Le second domaine, où la transmittance commence à décroître rapidement, nous servira pour la détermination du seuil d'absorption optique.



*Figure III.2 : Spectre de transmittance en fonction de la longueur d'onde[3].*

### A.1.3. Les spectres d'absorption [4] :

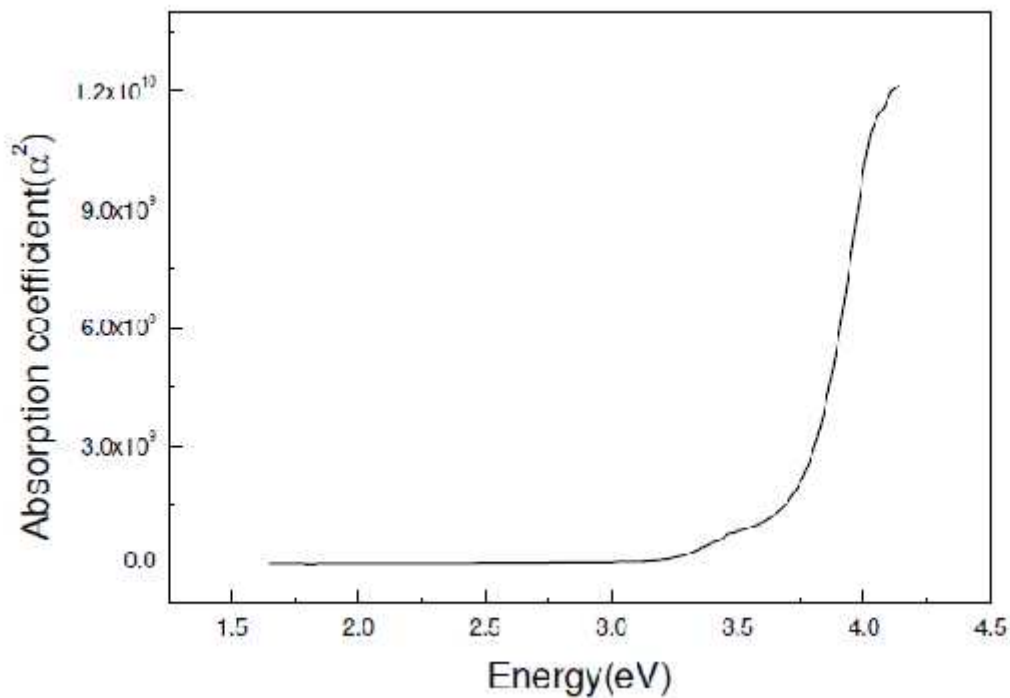
Pour déterminer le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ), nous avons utilisé la relation de Bouguer-Lambert-Beer ou souvent appelée tout simplement ; la loi de Beer :

$$T = e^{-\alpha \cdot d} \quad (\text{III.1})$$

Si on exprime la transmittance, T, en (%), le coefficient d'absorption est donné par :

$$\alpha (\text{cm})^{-1} = \frac{1}{d (\text{cm})} \ln \left( \frac{100}{T (\%)} \right) \quad (\text{III.2})$$

Cette relation approximative est établie, en négligeant la réflexion à toute les interfaces; air/couche, air/substrat et couche / substrat [5]. Connaissant l'épaisseur de la couche, d, il est donc possible de déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance qui correspond à une énergie. En balayant tout de domaine d'énergie, sur la (figure III.3), nous pouvons tracé la variation typique du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons incidents ( $h\nu$ ).



*Figure III.3 : Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons.*

#### A.1.4. Détermination de la largeur de queue de bande :

Sur la (Figure III.4) nous avons reporté en coordonnées semi-logarithmiques la variation du coefficient d'absorption, en fonction de l'énergie des photons. Dans cette région, appelée la région d'Urbach, le coefficient d'absorption peut être exprimé par la relation suivante [5] :

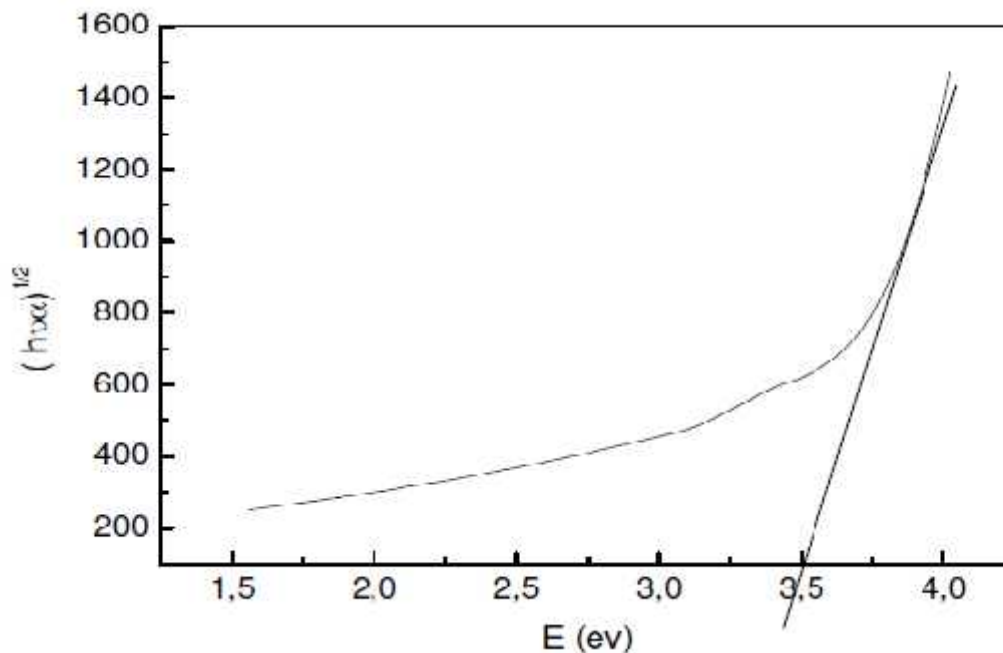
$$\alpha = \alpha_0 \cdot \exp(h\nu / E_{00}) \quad (\text{III.3})$$

#### A.1.5. Détermination du seuil d'absorption optique :

Dans le domaine de forte absorption ( $\alpha > 10^4 \text{cm}^{-1}$ ), la relation reliant le coefficient d'absorption  $\alpha$  à l'énergie des photons  $h\nu$  est donné par :

$$(\alpha \cdot h\nu)^{1/2} = B(h\nu - E_g) \quad (\text{III.4})$$

Où  $B$  est une constante et  $E_g$  définit le seuil d'absorption optique [5,6]. La représentation graphique de  $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2}$  en fonction de l'énergie (figure III.4), représente une partie linéaire, dont l'intersection avec l'axe des énergies donne le gap optique  $E_g$ .



**Figure III.4 :** Détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation à partir de la variation de  $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2}$  en fonction de  $h\nu$  pour une couche mince de ZnS.



## A.2 Mesure de l'épaisseur :

Généralement on utilise deux méthodes pour mesurer les épaisseurs des échantillons.

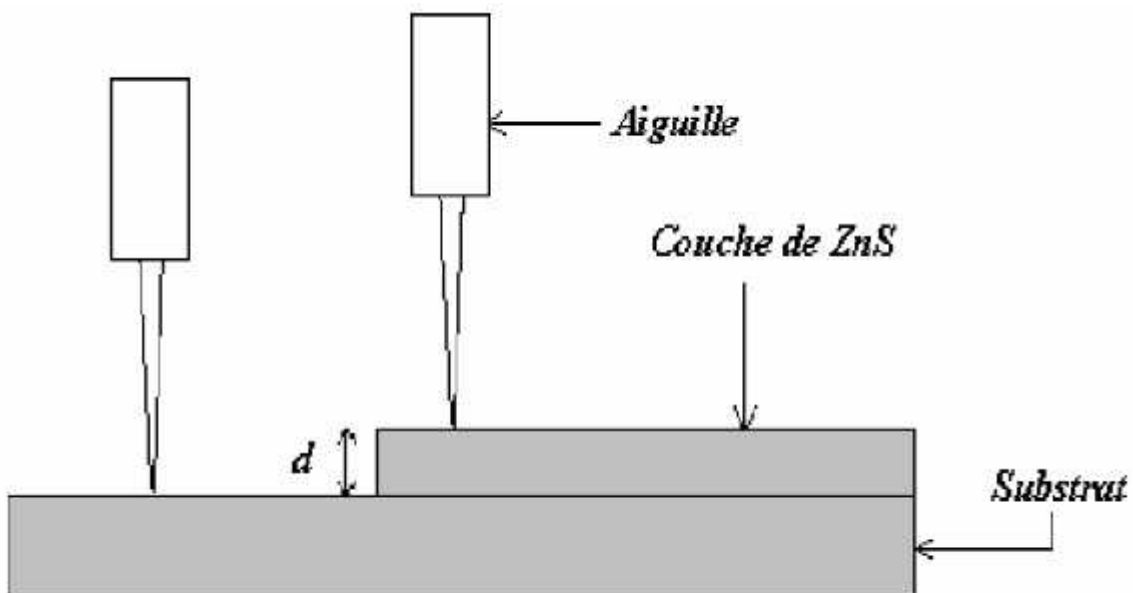
### **A.2.1 Le profilomètre (mesure mécanique) :**

Le profilomètre est utilisé pour mesurer le profil extérieur vertical d'un échantillon.

Une micro-aiguille est abaissée sur l'échantillon posé sur une estrade de haute précision. Le diamètre de cette estrade est 125mm, sa translation suivant l'axe des x et l'axe des y est respectivement 800 et 20 mm (figure III.5).

L'estrade translate l'échantillon (selon une vitesse et une longueur précisées par l'utilisateur), faisant déplacer l'aiguille en haut et en bas verticalement au cours de son déplacement le long de la surface. Le mouvement vertical de l'aiguille est mesuré électriquement et converti en format numérique. Avec cet appareil, un échantillon avec une surface raisonnablement dure et une gamme verticale de 100Å à 655KÅ peut être mesuré.

La résolution verticale peut être aussi basse que 10Å (elle est de 5Å à une gamme verticale de 655KÅ). Le profil topographique est visualisé sur écran et sauvegardé sur disque dur de l'ordinateur pour traitement ultérieur.

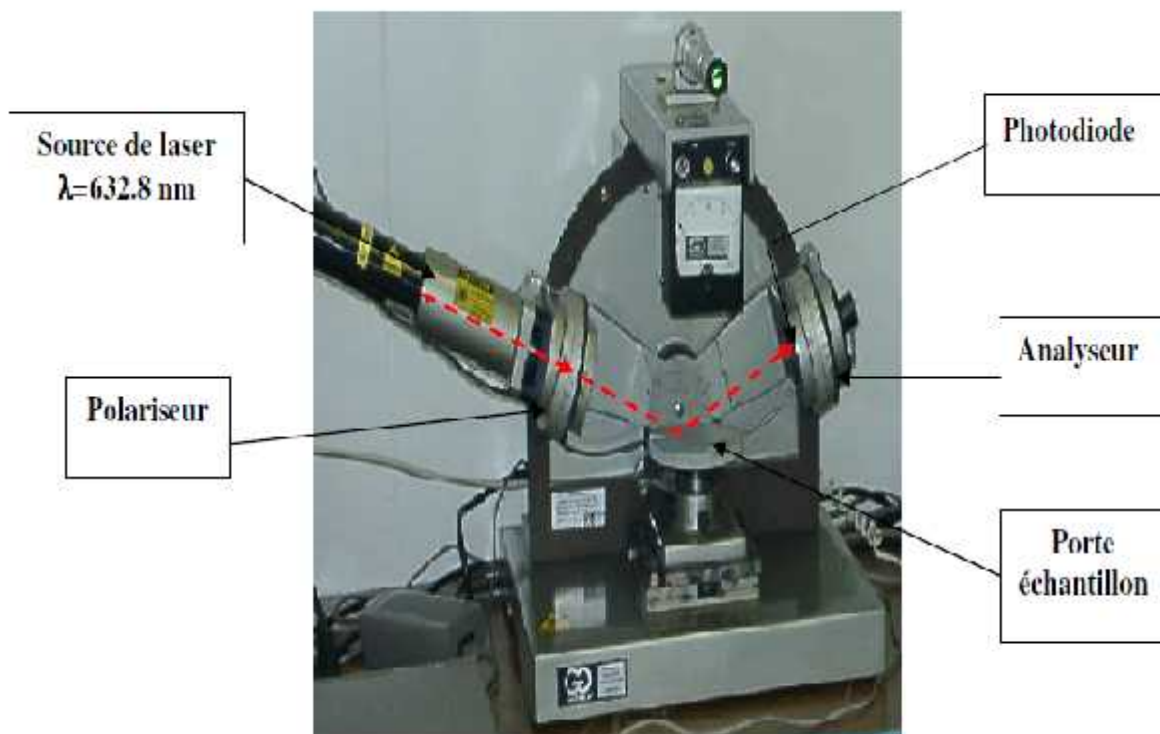


*Figure III.5 : Schéma représente le principe de mesure de l'épaisseur par le DEKTAK3[7].*

### A.2.2. L'Ellipsométrie :

L'ellipsométrie est une technique optique d'analyse de surface fondée sur la mesure du changement de l'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface plane, constituée d'une source à laser (He-Ne  $\lambda=6328\text{\AA}$ ), d'un polariseur, d'un analyseur, un compensateur, un filtre et un détecteur (figure III.6) .

On peut fixer l'angle d'incidence du faisceau laser à 30,50, ou 70°. Une fois l'appareille mise en marche, on fixe les bras de polariseur et de l'analyseur sur l'angle 70°, puis on déplace l'échantillon pour que le rayon réfléchi soit bien centré sur l'orifice de l'analyseur, à la fin on manoeuvre les tambours du polariseur et de l'analyseur pour avoir une extinction maximale du rayon réfléchi au niveau du détecteur, et on relève les azimuts de l'appareille, un logiciel est utilisé pour calculer l'épaisseur de la couche et son indice de réfraction .



*Figure III.6 : Ellipsomètre de type controlab (He-Ne  $\lambda=6328\text{\AA}$ )[8].*

### A.3 Caractérisation structurale :

#### A.3.1 Diffraction de rayon X

En pratique on utilise un diffractomètre de poudre standard  $\theta - 2\theta$  en géométrie classique de Bragg-Brentano (figure III.7). C'est le montage le plus courant. L'échantillon se présente comme une plaquette ; cela peut être effectivement une plaquette solide, ou bien une coupelle remplie de poudre avec un niveau bien plan. Le détecteur effectue un angle  $2\theta$  alors que la plaquette porte échantillon tourne d'un angle  $\theta$ .

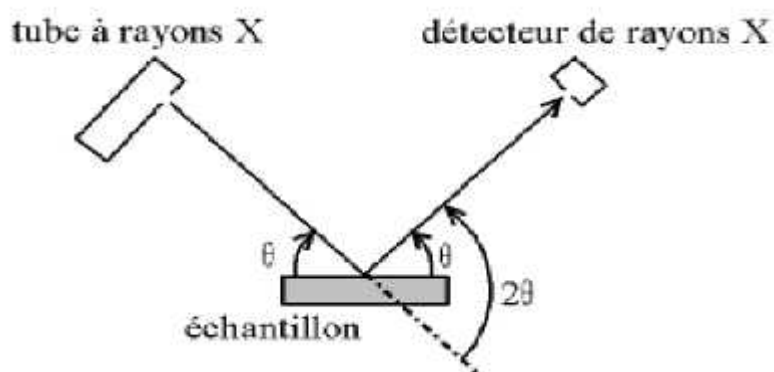


Figure III.7 : Définition des angles dans le montage de Bragg-Brentano.

Il y a au moins deux moteurs, un pour positionner le détecteur, et un pour le porte échantillon ( $\theta - 2\theta$ ) ou pour le tube à rayons X ( $\theta - \theta$ ). Ce dispositif s'appelle un «goniomètre» (figure III.9), puisqu'il sert à régler les angles d'incidence et de diffraction.



Figure III.8 : Goniomètre de la marque Bruker-AXS, type D8.

On utilise un faisceau incident la raie K 1 du cuivre (= 1.54056 Å) obtenue par un monochromateur germanium.

La théorie de la diffraction des rayons X a été élaborée concomitamment par W.L. Bragg et G. Wulff [9]: on l'appelle la relation de Wulff-Bragg. Un faisceau de rayons X incident de longueur d'onde ne sera réfléchi par une famille de plan (hkl) que dans la mesure où il rencontre ces plans sous un certain angle  $\theta$  dit angle de Bragg tel que :

$$2d_{hkl} \sin\theta = n \lambda \quad \text{(III.5)}$$

### A.3.2 Détermination des contraintes et de la taille des grains [10] :

L'effet des contraintes se traduit sur les diffractogrammes par un déplacement des pics de diffraction. La comparaison entre les fiches J.C.P.D.S et l'enregistrement du spectre de l'échantillon nous permettra de déterminer les paramètres de mailles. En effet à chaque angle de diffraction correspond un plan réticulaire (h, k, l) et une distance d par la formule de Bragg. Or nous savons que pour une maille, il existe une relation reliant les plans (h, k, l) et la distance inter réticulaire d intervenir les paramètres de maille de l'échantillon. Dans notre cas il s'agit de la maille hexagonale du ZnO dont l'expression est donnée sous la forme suivante :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \frac{a^2}{c^2}}} \quad \text{(III.6)}$$

a et c étant les paramètres de maille.

De cette formule, on peut déterminer le paramètre c en prenant dans la mesure du possible les plans pour lesquels h=k=0, l=2.

La mesure de la largeur à mi- hauteur des pics de diffraction permet de déterminer la taille des grains. En utilisant la formule de Debye-sherrer :

$$D = \frac{0,9 \lambda}{\Delta(2\theta) \cos \theta} \quad \text{(III.8)}$$

Où D, désigne la taille des cristallites en Å, delta est la largeur à mi- hauteur exprimé en radian et  $\theta$ , la position du pic de diffraction considéré.

## PARTIE B : CARACTERISATION ELECTRIQUE

**B.1 La technique des deux pointes :**

La caractérisation électrique de la couche intrinsèque, nécessite dans le cas le plus simple, deux électrodes métalliques entre les quelles un champ électrique externe oriente les porteurs vers une direction bien déterminée.

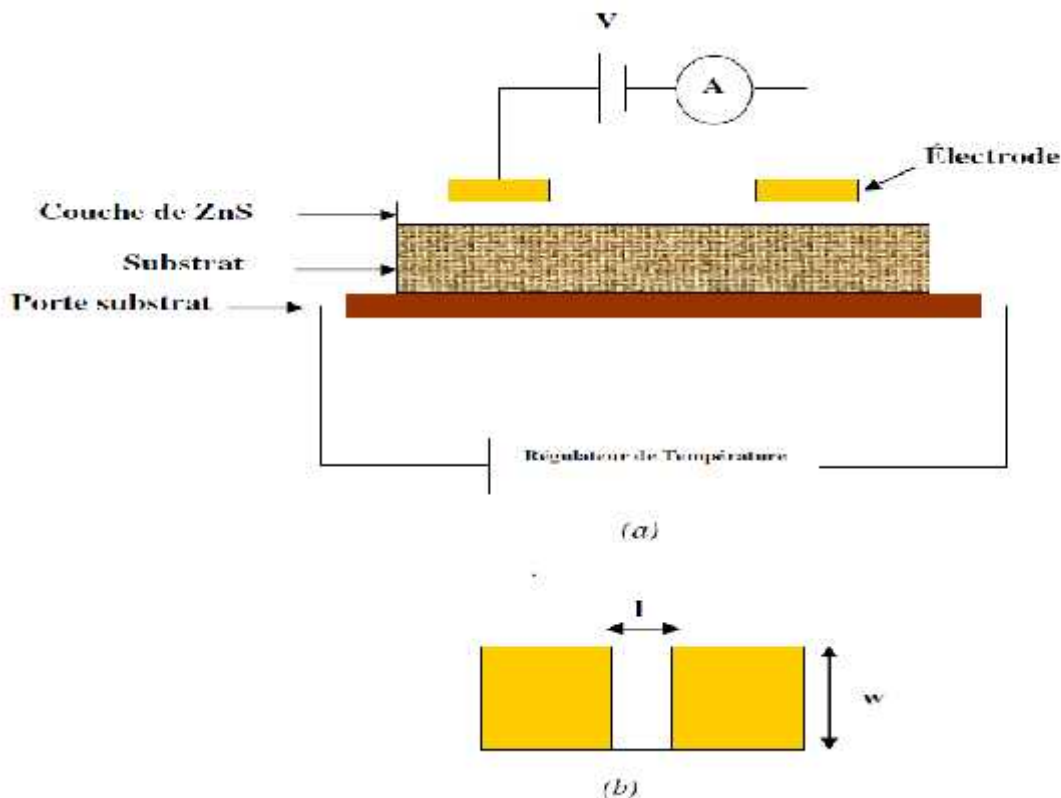
Le résultat est un courant de conduction qui varie en fonction de la tension de polarisation appliquée entre les électrodes. Ces dernières, dans un même plan, donnent une structure appelée coplanaire. Si les électrodes sont intercalées par une ou plus de couches, la structure résultante est appelée *sandwich*.

La différence de potentielle  $V$  entre les deux points est :

$$V=R.I \quad (III.8)$$

Cette relation représente une chute de tension entre deux points.

- $I$  : c'est le courant qui passe entre les points.
- $R$  : la résistance de la couche.



**Figure III.9 :** (a) : Schéma électrique du système.

(b) : Les dimensions de la couche.

**B.1.1. Mesure de la conductivité :**

Les mesures électriques sont principalement des caractéristiques courant-tension (I (V)). En variant la tension de polarisation de 0-40V le courant qui circule dans l'échantillon est mesuré à l'aide d'un Keithely qui permet mesurer des faible courants. Ces courbes sert a calculer la résistance de la couche intrinsèque à partir de la pente de la courbe linéaire I (V) (figure III.10).

Le calcul de la conductivité électrique dépend de la résistance électrique, R, de la couche intrinsèque, ainsi que des paramètres géométriques : distance inter-électrodes L, l'épaisseur d, et W la hauteur de l'électrode .

La conductivités, est reliée à ces paramètres par la relation suivante :

$$\sigma = \left( \frac{W}{S} \right) \left( \frac{1}{R} \right) \quad (\text{III.9})$$

**B.1.2. Calcul de l'énergie d'activation [11] :**

Lorsque' on augmente la température du semi-conducteur, les densités de porteurs libres augmentent progressivement, et par conséquent la conductivité croit suivant la relation :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{KT}\right) \quad (\text{III.11})$$

Ea : est l'énergie d'activation.

K : est la constante de boltzmann.

En variant la température de l'échantillon d'un pas de 20°, dans l'intervalle 25-100°C, en peut nous calculé la conductivité pour chaque température, suivant la relation donnée dans le paragraphe précédent. Le tracé logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température, donne une courbe linéaire, dont la pente donne l'énergie d'activation (Figure III.11)

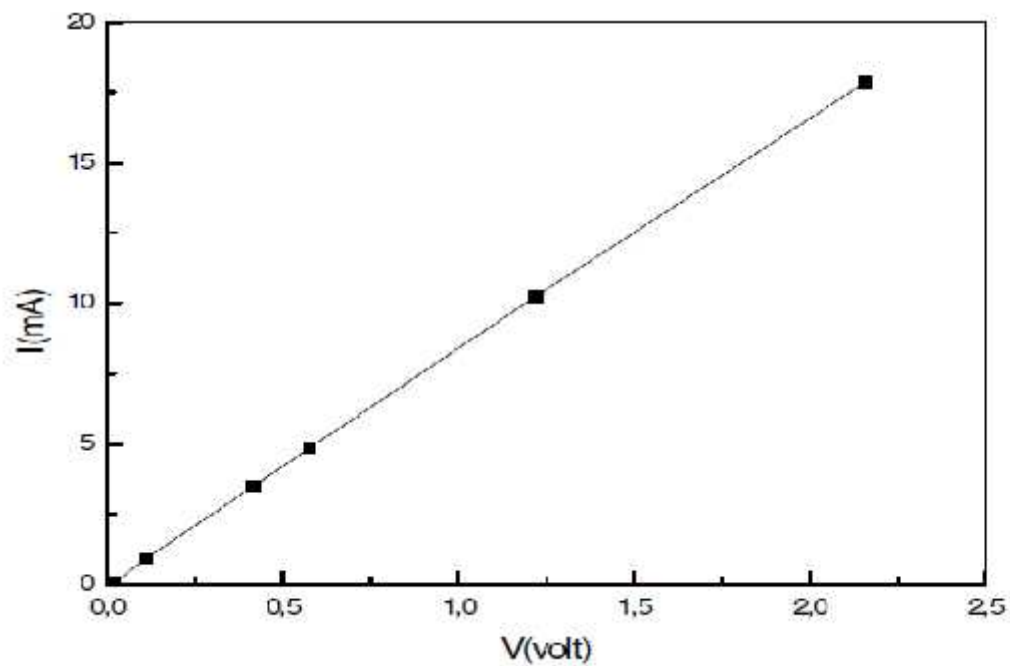


Figure III.10 : Exemple d'une caractéristique courant-tension, pour la détermination de la résistance électrique du film [III.12].

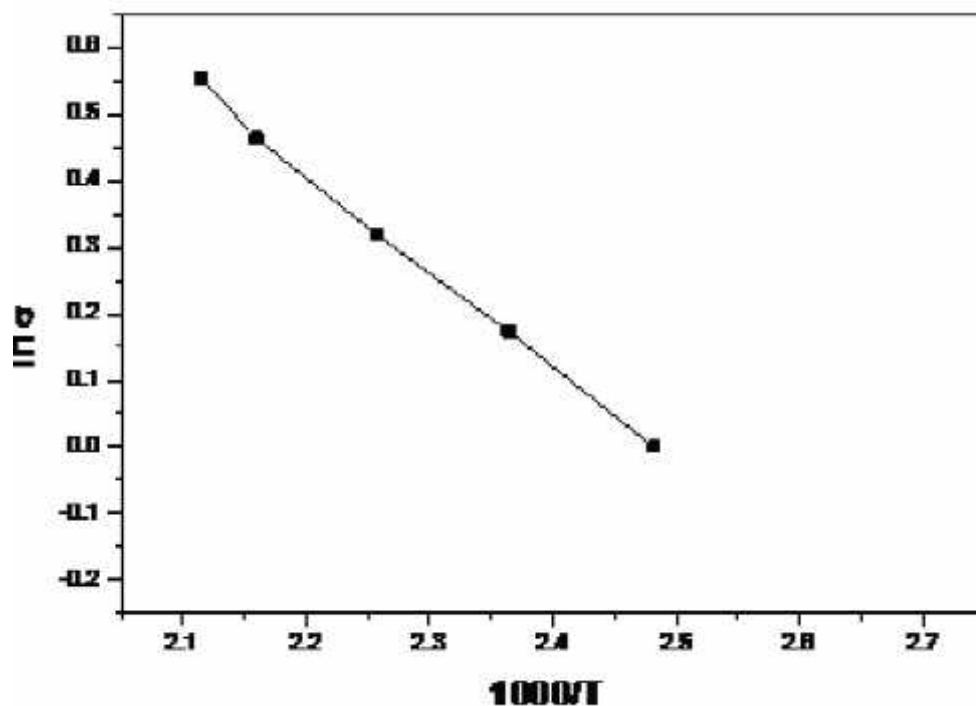


Figure III.11 : Tracé du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température, pour de la détermination de l'énergie d'activation [13]

# ***REFERENCES***

## ***Chapitre III***



# Références

- [1] Technologie des couches minces « [http// pero.wanado.fr/michel.hubin/physique /couches /chap\\_cm1](http://pero.wanado.fr/michel.hubin/physique/couches/chap_cm1)
- [2] Pere Roca i Cabarrocas, Thèse de Doctorat, Paris VII (1988).
- [3] M.Guth, thèse de doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg (2003).
- [4] Introduction aux couche mince et réseaux (Stéphane Andrieu).Ecole Franco-Rumaine : Magnétisme des systèmes nanoscopiques et structures hybrides – Brasov (2003).
- [5] S.Abed, thèse de magister, Université de Constantine (2005).
- [6] J.Livage, M. Henry, C. Sanchez, Progress in Solid State Chemistry, 18 (1988) 259-341.
- [7] G.Westin, Chemical Communications, (Stockholm University) 4 (1994).
- [8] I.Wuled Lengooro, Yun Chan Kang, Takafumi Komiya, Kikuo Okuyama and Noboru Tohge, Jpn. J. Appl. Phys.(1998) pp. L 288-L290.
- [9] D. Vaufrey, Thèse de doctorat, UMR CNRS 5512 (2003).
- [10] C. Mazon, J. Muci, A. Sa-Neto, A. Ortiz-Conde and F.J. Garcia, CH2953-8/91/10000-1156.IEEE (1991).
- [11] K. Okuyama, I. Wuled Lenggorro, Chemical Engineering Science 58 (2003) 537-547.
- [12] R. Schroeder, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg (2001).
- [13] B.Corea-Lozano, Ch. Comminellis, A. De battisti, Journal of applied electrochemistry, (1996) 83-89.

# **CHAPITRE IV**

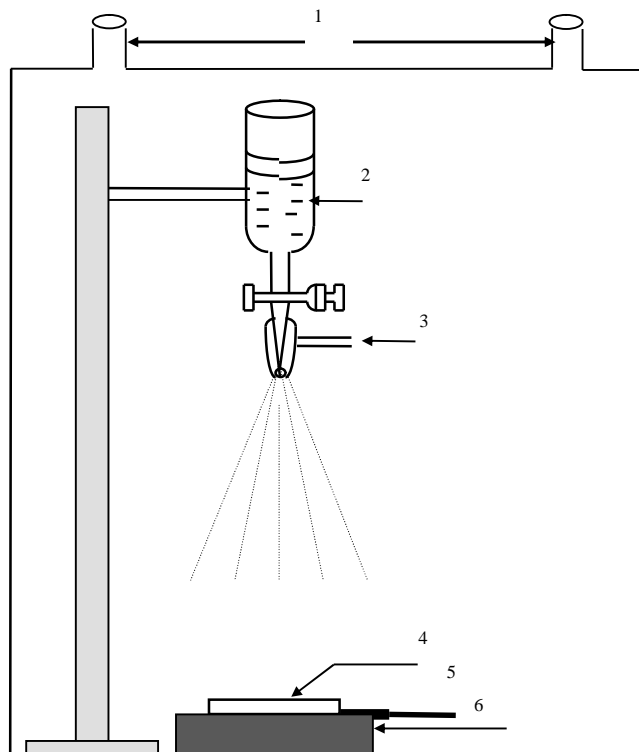
## **Résultats et discussions**

## **1. Elaboration des couches de ZnO :**

### **1.1. Technique Spray pyrolysis :**

Cette technique présente de nombreux avantages :

1. en plus de sa simplicité de mise en œuvre,
2. elle peut être employée sous air et ne nécessite pas un vide ou un plasma comme les autres techniques citées précédemment,
3. elle offre aussi la possibilité d'avoir des échantillons de grandes surfaces.



**Figure (IV.1) : schéma d'un dispositif de spray**

Des couches minces de ZnO ont été élaborées par cette technique en pulvérisant une solution de nitrate de zinc  $[Zn(NO_3)_2]$  de 0.1 mole sur un substrat en verre porté à une température de  $350\text{ C}^\circ$ .

## **2. Caractérisation structurale et optique des couches minces de ZnO.**

### **2.1. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X**

Le spectre de diffractions des rayons X est enregistré à la température ambiante à l'aide d'un diffractomètre de type RIGAKU Minflex avec le mode  $\theta$ - $2\theta$  de radiation CuK ( $\lambda = 1,5406\text{ \AA}$ ).

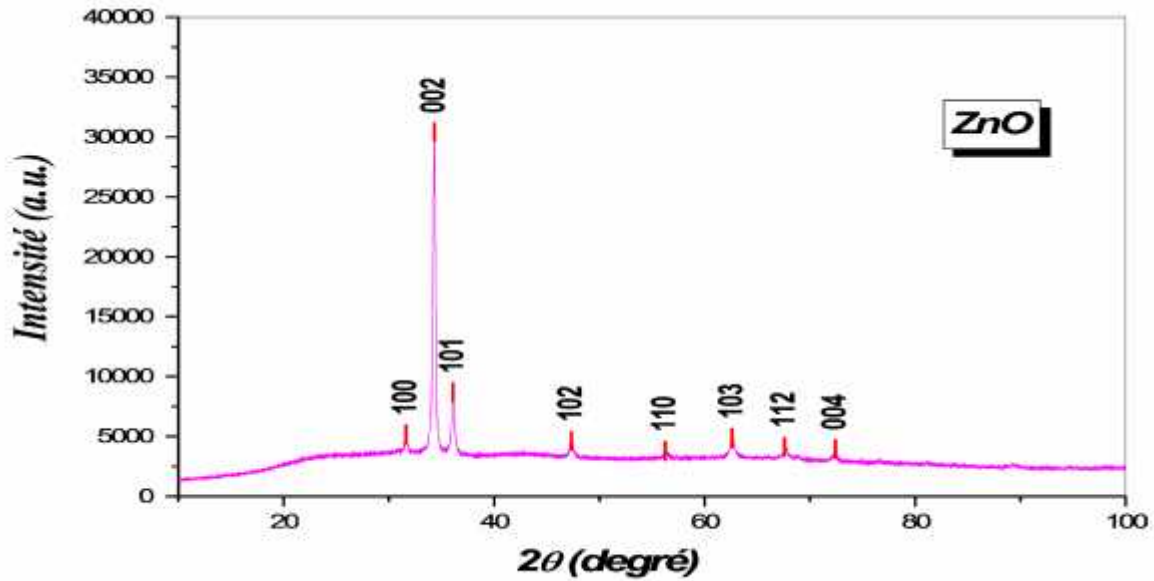


Figure (IV.2) spectre de diffraction Des couches minces de ZnO

Après une première lecture du diagramme, il est clair que le matériau étudié présente une bonne cristallisation. Les pics qui y sont présents témoignent de ceci. D’autre part, si l’on considère la faible largeur à mi-hauteur offerte par le spectre en présence, l’on peut en déduire l’existence de cristallites assez importantes du point de vue taille.

2.2. Identification du matériau :

Relation de diffraction de BRAGG

$$2d \sin \theta = n \lambda \tag{IV.1}$$

Couche élaborée		
$2\theta$ (degré)	$d_{hkl}(A^\circ)$	$hkl$
31,620	2,8272	100
34,197	2,6199	002
36,077	2,4875	101
47,3579	1,9180	102
56,341	1,6316	110
62,782	1,4788	103
67,633	1,3841	112
72,356	1,3049	004

Tableau (IV.1.a)

la Carte JCPDS-ICDD (n° :36 1451)		
$2\theta$ (degré)	$d_{hkl}(A^\circ)$	$hkl$
31.770	2,8143	100
34.422	2,6033	002
36.253	2,4759	101
47.539	1,9111	102
56.603	1,6247	110
62.864	1,4771	103
67.963	1,3781	112
72.562	1,3017	004

Tableau (IV.1.b)

(Spectre de diffraction Des couches minces de ZnO)

Après comparaison de ces deux tableaux, il est clair que le matériau élaboré est l'oxyde de zinc de structure wurtzite.

### 2.3 Détermination des paramètres de maille :

Dans le cas du système hexagonal, on montre que les distances inter-réticulaires sont gouvernées par l'expression :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \frac{a^2}{c^2}}}$$

Après calcul on obtient un paramètre de maille de valeur de :  $a = 3,2696 \text{ \AA}$   $c = 5,2066 \text{ \AA}$ .

	$a \text{ (}\text{\AA}\text{)}$	$C \text{ (}\text{\AA}\text{)}$
<b>Nos résultats</b>	3,2696	5,2066
<b>Carte JCPDS-ICDD(n 36 -1451).</b>	3.24989	5.20661
<b>T.Hofmann</b>	3.257	5.219
<b>T. Detchprohm</b>	3.2490	5.2069
<b>F.S. Hickernell</b>	3.245	5.189

**Tableau (IV.2) : Paramètres de maille du ZnO**

D'après ce tableau, on constate que nos résultats sont en bon accord avec les résultats déjà publiés par [T.Hofmann ; T. Detchprohm ; F.S. Hickernell ]

2.4. Taille des grains

La taille des grains peut être estimée à l'aide de la formule de Scherrer donnée par :

$$G = \frac{k \lambda}{D \cdot \cos(\theta)}$$

$$y = y_0 + \frac{2A}{f} \frac{D}{4(x - x_c)^2 + D^2}$$

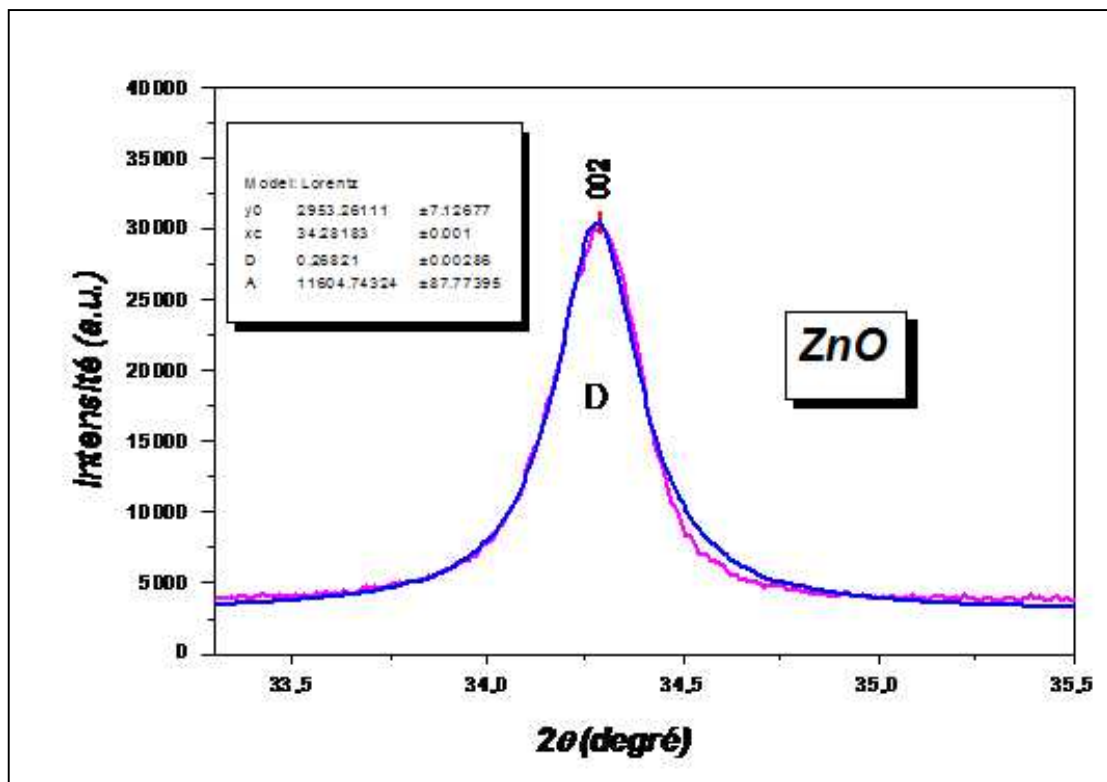


Figure (IV.3) spectre de diffraction Des couches minces de ZnO

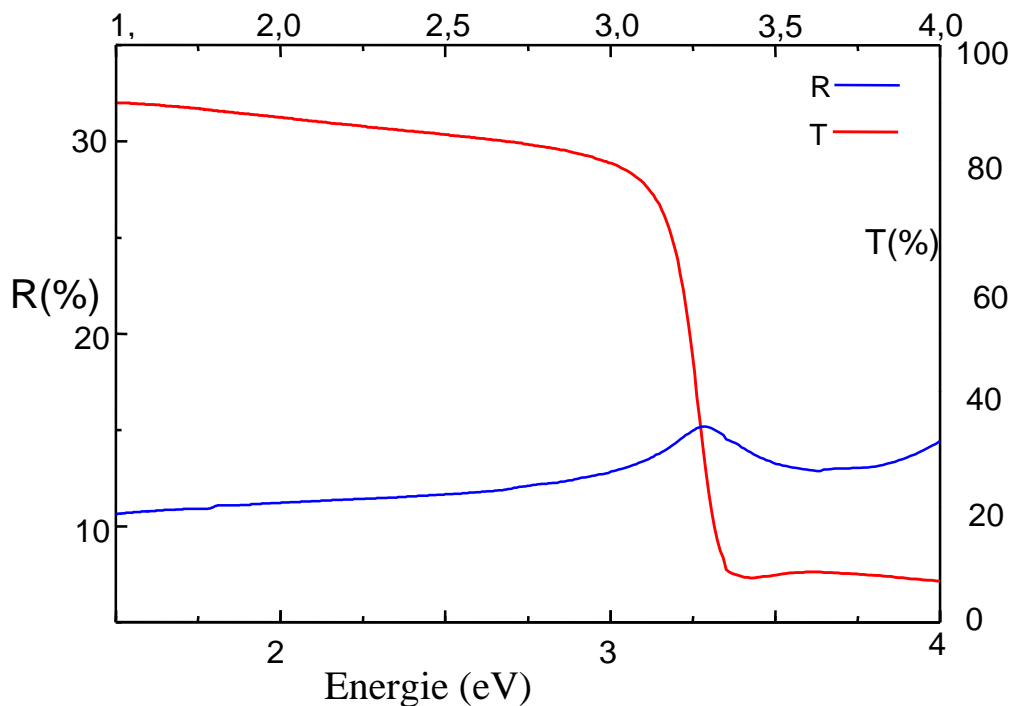
Pour simplifier les calculs, on suppose que les grains ont une forme sphérique (k=1). La taille des grains est alors estimée à la valeur :

$$G = 39,8 \text{ nm}$$

### 3. Propriétés optiques

#### 3.1. Spectres de transmittance et de réflectance:

Les mesures de réflectivité et de transmittance ont été effectuées à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre de type *JASCO V570* (300 -2500 nm).



**Figure (IV.4)** spectre de La transmittance et de réflectance de ZnO

La transmittance présente un palier important et qui atteint une valeur maximale de 90 %, ce qui nous permet de dire que le matériau est assez transparent dans le visible et son spectre de transmittance est semblable à celui des diélectriques. Tandis que la réflectance à une valeur très faible qui ne dépasse pas les 35 %.

#### 3.2. Détermination du gap optique

La position du seuil d'absorption est déterminée par :

$$r h\nu = A_n (h\nu - E_g)^n$$

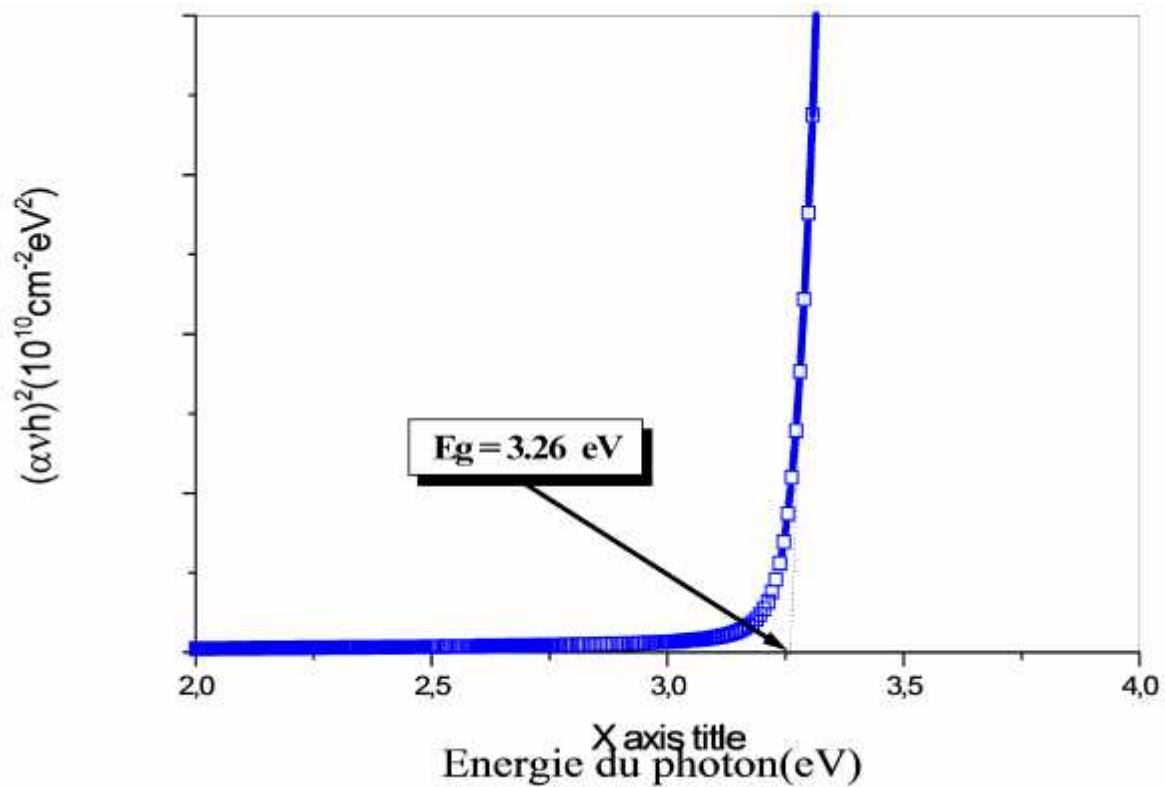


Figure (IV.5) : Spectre d'absorption de ZnO en fonction de l'énergie.

Ce qui nous permet de déterminer un gap optique direct de l'ordre de 3.26 eV. Cette valeur est en bon accord avec les résultats déjà publiés .

### 3.3. indice de réfraction :

la variation de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde est donnée par l'expression suivante :

$$n = \frac{1+R}{1-R} \pm \sqrt{\left(\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2\right)}$$



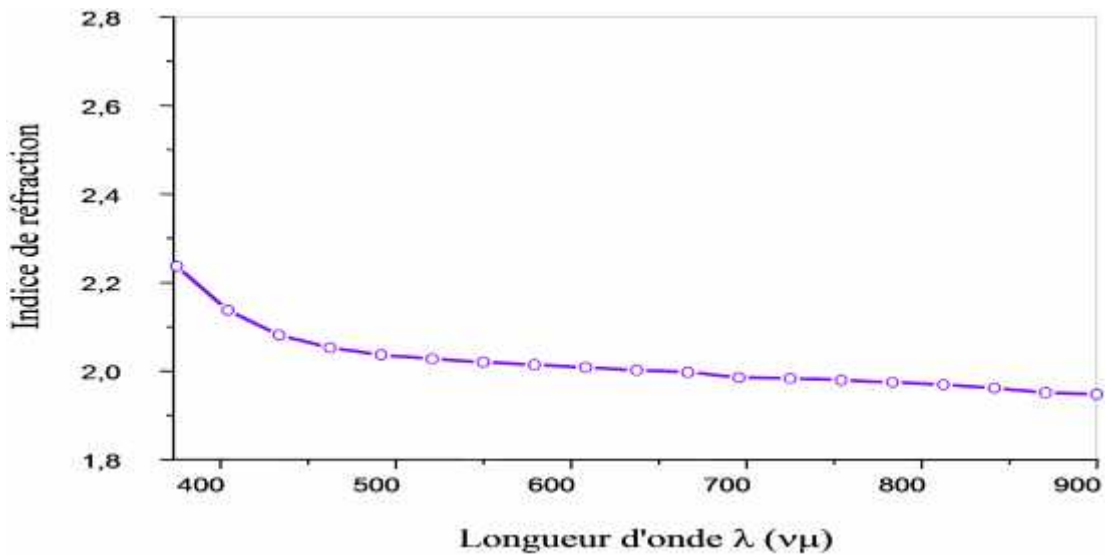


Figure (IV.6) : Spectre de l'indice de réfraction en fonction de longueur d'onde

	Indice de réfraction
Nos Résultats	$2.00 \pm 005$
R. Reddy	2.00
J.A. Duy	1.98
T.C. Damen	1.79

D'après ce tableau on peut dire que nos résultats sont en bon accord avec les résultats déjà publiés PAR [R. Reddy ; J.A. Duy ; T.C. Damen].

# **CONCLUSION GENERALE**

### Conclusion générale

Ce travail s'inscrit dans le cadre de la compréhension des phénomènes physiques qui sont dus à l'interaction onde électromagnétique-matière est plus particulièrement les phénomènes de dispersion et d'absorption infrarouge.

Cependant certains points importants des courbes de dispersion peuvent être étudiées en utilisant les méthodes basées sur les techniques de la spectroscopie infrarouge, Certains propriétés dépendent seulement de la symétrie du réseau cristallin et peuvent par conséquent être obtenus par les méthodes de la théorie des groupes.

La détermination expérimentale des courbes de dispersions par la méthode de diffusion inélastique des neutrons lents ne peut pas être appliquée aux cristaux II-VI tel que le ZnO, en raison de la trop grande section de capture de l'atome de zinc .

La caractérisation structurale conduite par la diffraction des rayons X a révélé que nos couches ont une nature polycristalline de structure hexagonale (wurtzite). L'exploitation des mesures de réflectivité et de transmittance des films de ZnO de haute qualités élaborées par la technique spray pyrolysis nous à permet de déterminer quelques paramètres optiques important tel que l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption. Cette étude à révélé que les couches élaborées ont un gap direct de l'ordre de 3.26eV qui est en bon accord avec les résultats déjà publiés.

**Des films de ZnO de haute qualités ont été élaborées par la technique spray pyrolysis . La caractérisation structurale conduite par la diffraction des rayons X a révélé que les couches ont une nature polycristalline de structure hexagonale (wurtzite).**

**L'exploitation des mesures de réflectivité et de transmittance nous à permet de déterminer quelques paramètres optiques important tel que l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption. Cette étude à révélé que les couches élaborées ont un gap direct de l'ordre de 3.26eV qui est en bon accord avec les résultats déjà publiés.**

# RESUME

# Résumé

La présente mémoire s'inscrit dans le cadre de la compréhension des phénomènes physique qui sont dus à l'interaction onde électromagnétique-matière est plus particulièrement

les phénomènes de dispersion et d'absorption infrarouge dans les matériaux semi-conducteurs.

La caractérisation structurale conduite par la diffraction des rayons X a révélé que les couches ont une nature polycristalline de structure hexagonale (wurtzite).

L'exploitation des mesures de réflectivité et de transmittance nous à permet de déterminer quelques paramètres optiques important tel que l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption.

Cette étude à révélé que les couches étudiés ont un gap direct de l'ordre de 3.26eV qui est en bon accord avec les résultats déjà publiés.

# ملخص

نتيجة هذه هي فهم الظواهر الفيزيائية..  
الكهرو مغناطيسية هي ظواهر  
وظاهرة

الخصائص البنيوية التي تصرف بواسطة حيود الأشعة السينية  
لاكسيد الزنك ZnO له شكل هندسي طبيعي  
(RX)  
كريستال سداسي (wurtzite).

استغلال القياسات انعكاسية والارسالية يسمح تحديد بعض  
العوامل الضوئية الهامة

كشفت هذه الدراسة أن طبقات نجد فيها  
eV3.26 والتي هي في اتفاق جيد مع النتائج المنشورة سابقا.