



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



UNIVERSITE de TLEMCEM

Faculté des sciences

**Département de Physique**

*Unité de Recherche Matériaux et Énergies Renouvelables  
(URMER)*

**MEMOIRE**

Présentée par

**GHALMI Leila**

*En vue de l'obtention du*

**Diplôme de MASTER**

**En Physique Energétique et Energies renouvelables**

**Thème**

**Etude des différentes techniques de caractérisation : par  
diffraction des rayons X, appliquées sur des cellules solaires  
élaborées à base de ZnO**

Soutenu le : Juin 2018, devant le jury composé de :

Président	MERAD Laarej	M. C. A	Université de Tlemcen
Encadreur	BENSMINE Souhila	M. C. A	Université de Tlemcen
Examineur	BENYOUCEF Abdellah	M. C. B	Université de Tlemcen
Examineur	ZIDANI Chafika	M. C. B	Université de Tlemcen

**Année universitaire : 2017-2018**



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



UNIVERSITE de TLEMCEM

Faculté des sciences

**Département de Physique**

*Unité de Recherche Matériaux et Énergies Renouvelables  
(URMER)*

**MEMOIRE**

Présentée par

**GHALMI Leila**

*En vue de l'obtention du*

**Diplôme de MASTER**

**En Physique Energétique et Energies renouvelables**

**Thème**

**Etude des différentes techniques de caractérisation : par  
diffraction des rayons X, appliquées sur des cellules solaires  
élaborées à base de ZnO**

Soutenu le : Juin 2018, devant le jury composé de :

Président	MERAD Laarej	M. C. A	Université de Tlemcen
Encadreur	BENSMINE Souhila	M. C. A	Université de Tlemcen
Examineur	BENYOUCEF Abdellah	M. C. B	Université de Tlemcen
Examineur	ZIDANI Chafika	M. C. B	Université de Tlemcen

**Année universitaire : 2017-2018**

## Dédicace

*Pour m'avoir donné le courage, la volonté, la patience et la sagesse pour accomplir ce travail, et surtout pour ça bien vaillance, car sans lui je n'aurais rien pu faire et grâce à lui je suis devenu celle qui je suis aujourd'hui et j'ai eu tous ce que j'ai, alors je dois avant tout dire merci **ALLAH**.*

*Je tiens à dire **Merci** à l'ange qui à veiller sur moi toute ma vie et à celle qui m'a appris comment être plus forte en soignant moi-même, et comment rencontré triomphe après défaite, à **ma mère** je dédie ce mémoire.*

*À celui qui a été toujours présent quand j'avais besoin, à mon cher **papa** je dédie ce travail et je lui dis merci pour tous tu es le meilleur. Cher papa.*

*À mes très chères **sœurs**, qui étaient toujours comme le soleil pour moi et pour leurs soutient, je dédie ce mémoire. Et sans oublier les petits anges vivants, le beau **Diaa**, l'adorable **Hiba**. Aussi je le dédie à mon cher et unique frère **Mohammed Habib Allah** et je leur dis merci pour tous.*

*Et bien évidemment, je dédie ce travail, pour son encouragement, sa patience et son grand aide à mon futur marie, et je lui dis merci infiniment.*

*Sans oublier mes deux adorables grands parents **baba Abed El Hamid** et **mama Mouldia**, je leurs dédie ce mémoire avec toute ma reconnaissance pour leur amour et soutient.*

*Et bien évidemment sans oublier monsieur **GUENCHI Tarik**, **BRAHMI Nabil** et **BELARBI Moussaab**, ils m'ont beaucoup encouragé.*

*À ma grande famille maternelle, et paternelle, composées de mes oncles, mes tantes, mes cousins, mes cousines et aussi à la famille **ABDEJLILE**.*

*Et à toutes mes amies, surtout ma meilleure et très chère amie l'unique **Feryel** aussi à **Amina**, **Amel**, **Nabila**, **Hafsa** et **Khadidja**. Et à toute ma promotion de physique.*

**Leila**

# *Remerciements*

*Mes remerciements vont tout premièrement  
À **Dieu** tout puissant pour la volonté, la santé  
Dieu*

*Et la patience qu'il m'a donnée pour  
Terminer ce mémoire.*

*Je remercie Madame **BENSMACHINE Souhila**  
qui m'a fait l'honneur de m'encadrer.*

*Particulièrement toute ma reconnaissance pour m'avoir fait  
Bénéficiaire de ses compétences scientifiques, ses qualités  
Humaines et sa constante disponibilité.*

*Je tiens à remercier aussi à Monsieur **MERAD Laarej**  
d'avoir accepté d'être président du jury.*

*Je tiens à remercier aussi à **BENYOUCEF Abdallah et ZIDANI Chafika** de  
M'honorer en acceptant d'examiner mon travail*

*Je tiens à remercier Monsieur **BENYOUCEF Abdallah**, Maître de conférences,  
pour sa contribution aux mesures de diffractions de rayons X.*

***A** tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à  
La réalisation de ce travail.*

*L. GHALMI*

INDRODUCTION GENERALE.....	1
Références .....	2
<b>CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES COUCHES MINCES ET ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LE ZnO</b>	
Introduction .....	3
<b>PARTIE I : GENERALITES SUR LES COUCHES MINCES</b>	
I.Définition d'une couche mince.....	3
II.Mécanisme de formation d'une couche mince.....	5
III.Procédure de dépôt des couches minces.....	8
IV.Principales applications des couches minces .....	10
IV.1. Les couches minces pour l'électronique .....	10
IV.1.1. L'interconnexion.....	10
IV.1.2. Les composants et dispositifs électroniques .....	10
IV.2. Les couches minces pour les capteurs .....	11
IV.3. Les couches minces pour l'optique .....	11
IV.4. Les couches de protection .....	11
V.Historique sur les couches minces.....	12
VI. Pourquoi utilisation de ZnO en couche mince ? .....	13
<b>PARTIE II : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LE ZnO</b>	
Introduction .....	14
I. L'oxyde de zinc (ZnO).....	14
II. Propriétés du ZnO .....	15
II.1. Propriétés cristallines.....	15
II.2. Propriétés électroniques.....	17
II.3. Propriétés optiques .....	18
II.4. Propriétés électriques.....	19
III. Applications du ZnO .....	20
III.1. Capteurs de gaz .....	20
III.2. Cellules solaires.....	21
III.3. Diodes électroluminescentes .....	22
III.4. Autres applications .....	23
IV. Différents types de défauts dans le ZnO .....	23
Conclusion.....	23
Conclusion.....	24
Références .....	25
<b>CHAPITRE II : METHODES DE DEPOT DE COUCHES MINCHES DE ZnO</b>	
Introduction .....	27
I. Les dépôts de couches minces .....	28
I.2. Les dépôts en phase vapeur.....	28
I.2.1. Une source .....	29
I.2.2. Un substrat .....	29
I.2.3. Un milieu .....	29
I.3 les techniques de dépôt de phase vapeur.....	29
I.3.1. Les techniques CVD .....	29
I.3.1.1. Les méthodes en phase gazeuse .....	30
a) La CVD thermique .....	30
b) MOCVD (Organo-Metallic CVD).....	30
c) PECVD (Plasma-Enhanced CVD) .....	30

# Sommaire

---

d) La technique ALD .....	31
I.3.1.2. Les méthodes en phase liquide (LPD) .....	32
a) Spray pyrolyse .....	32
b) Sol-gel.....	32
I.3.2. Les techniques PVD.....	33
I.3.2.1. Les méthodes en milieu plasma .....	33
a) Pulvérisation cathodique.....	33
b) Canon à électrons.....	34
c) Évaporation thermique.....	35
I.3.2.2. Les méthodes en milieu vide poussé.....	36
a) Ablation laser.....	36
b) L'épitanie par jet moléculaire.....	37
Conclusion.....	40
Références .....	41

## **CHAPITRE III : LES TECHNIQUES DE CARACTERISATION STRUCTURALES**

I. Les grandes familles des matériaux .....	43
II. Technique de caractérisation .....	44
II.1. Caractérisation structurale .....	44
II.1.1. Diffraction des rayons X « DRX » .....	44
II.1.1.1. Historique .....	44
II.1.1.2. Le rayonnement X .....	45
II.1.1.3. Principe de fonctionnement .....	45
II.1.1.3.1. La loi de Bragg.....	46
II.1.1.4. Nature de l'échantillon .....	48
II.1.1.4.1. Les monocristaux.....	49
II.1.1.4.2. La technique.....	49
II.1.1.4.3. Poudres cristallines .....	50
II.1.1.5. Principales applications de l'analyse DRX .....	51
II.1.1.5.1. Utilisation idéaux .....	51
II.1.1.6. Points forts .....	51
II.1.1.7. Limites .....	51
II.1.2. Microscope électronique à balayage MEB .....	52
II.1.2.1. Définition.....	52
II.1.2.2. Principe .....	52
II.1.2.2.1. Les électrons secondaires .....	54
II.1.2.2.2. Les électrons rétro-diffusés .....	54
II.1.2.2.3. Les Rayons X (ou photons X) .....	55
II.1.2.3. Fonctionnement .....	55
II.1.2.3.1. Le canon à électrons .....	56
II.1.2.3.2. La colonne électronique .....	56
II.1.2.3.3. Le détecteur d'électrons secondaires.....	56
II.1.2.3.4. Le détecteur d'électrons rétro-diffusés.....	56
II.1.2.3.5. Le détecteur de rayons X (EDS).....	57
II.1.2.3.6. La formation de l'image .....	57
II.1.2.4. Domaine d'application.....	57

# Sommaire

---

II.1.3. Microscope électronique en transmission (MET).....	58
II.1.3.1. Définition.....	58
II.1.3.2. Principe.....	59
II.1.3.3. Fonctionnement.....	60
II.1.3.3.1. Le canon a électrons.....	60
II.1.3.3.2. L'objet.....	60
II.1.3.3.3. L'écran.....	60
II.1.3.3.4. Les lentilles encadrant l'objet :.....	60
II.1.3.3.5. L'image observée de l'objet est celle obtenue :.....	61
II.1.3.4. Application.....	61
Références.....	63
<b>CHAPITRE IV : CARACTERISATION DRX DES COUCHES ZnO/Si</b>	
Introduction.....	64
<b>PARTIE I : PREPARATION DU SUBSTRAT ET ELABORATION EXPERIMENTALE DE L'ECHANTILLON</b>	
I. Préparation du substrat.....	65
II. Elaboration expérimental de la couche ZnO.....	65
<b>PARTIE II : CARACTERISATION STRUCTURELLE DE LA COUCHE ZnO PAR XRD (RESULTATS ET DESCUSSION)</b>	
I. Prinsipe des mesures par diffraction des rayons X.....	67
I.1. Appareillage.....	67
I.2. La taille des grains.....	68
II. La caractérisation DRX.....	69
II.1. Résultats obtenus.....	70
Conclusion.....	74
Références.....	75
<b>CONCLUSION GENERALE</b> .....	76
<b>Annexes</b>	

## LISTE DES TABLEAUX

---

<i>Tableau</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<b>CHAPITRE I</b>		
<b>PARTIE II : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR MONOXYDE DE ZINC (ZnO)</b>		
<b>Tableau I.1</b>	Les caractéristiques importantes de l'oxyde de zinc	<b>17</b>
<b>Tableau I.2</b>	Quelques propriétés électriques de ZnO	<b>18</b>
<b>CHAPITRE II</b>		
<b>Tableau II.1</b>	Principaux avantages et inconvénients de la méthode de dépôt par pulvérisation cathodique	<b>34</b>
<b>Tableau II.2</b>	Principaux avantages et inconvénients de la méthode de dépôt par évaporation sous vide.	<b>36</b>
<b>Tableau II.3</b>	Tableau comparatif des différents procédés PVD et CVD	<b>39</b>
<b>CHAPITRE III</b>		
<b>Tableau III.1</b>	Récapitulatif sur les 2 techniques structurales et morphologique (MEB et MET)	<b>62</b>
<b>CHAPITRE IV</b>		
<b>PARTIE II : CARACTERISATION STRUCTURELLE DE LA COUCHE ZnO PAR XRD (<u>RESULTAT ET DISCUSSION</u>)</b>		
<b>Tableau IV.1</b>	Conditions du dépôt pour une série d'échantillons réalisée à différentes températures du substrat	<b>69</b>

## LISTE DES FIGURES

---

Figure	Titre	Page
<b>CHAPITRE I</b>		
<b>PARTIE I : GENERALITES SUR LES COUCHES MINCES</b>		
<b>Figure I.1</b>	Les couches minces	<b>5</b>
<b>Figure I.2</b>	Les trois principaux modes de croissance des couches minces	<b>7</b>
<b>Figure I.3</b>	Les modes de croissance d'une couche mince selon le processus cinétique	<b>7</b>
<b>Figure I.4</b>	Diagramme des étapes du procédé de fabrication de couches minces	<b>9</b>
<b>PARTIE II : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LE ZnO</b>		
<b>Figure I.5</b>	Oxyde de zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a, b) et provenant de synthèse hydrothermale (c)	<b>14</b>
<b>Figure I.6</b>	Structure cristalline de ZnO en phase (a) NaCl; (b) Zinc blende; et (c) wurtzite. D'après Ozgur et al.	<b>15</b>
<b>Figure I.7</b>	Structure cristallographique du <b>ZnO</b> (Wurtzite)	<b>16</b>
<b>Figure I.8</b>	Nombre d'articles sur la base de recherche Science Direct	<b>20</b>
<b>Figure I.9</b>	Photo d'un capteur de gaz	<b>21</b>
<b>Figure I.10</b>	Schéma de la structure d'une cellule solaire	<b>21</b>
<b>Figure I.11</b>	Influence de la rugosité de la surface de couche sur l'absorption de la lumière	<b>22</b>
<b>Figure I.12</b>	Schéma d'une cellule de LED basée sur une couche de <b>ZnO</b>	<b>23</b>
<b>CHAPITRE II</b>		
<b>Figure II.1</b>	Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces	<b>28</b>
<b>Figure II.2</b>	Représentation schématique d'un système de dépôt par <b>APCVD</b>	<b>31</b>
<b>Figure II.3</b>	Schéma de dispositif Spray pyrolyse	<b>32</b>
<b>Figure II.4</b>	Dispositifs de dépôt sol-gel, dip-coating (a), spin-coating (b).	<b>33</b>
<b>Figure II.5</b>	Bâti de dépôt par pulvérisation cathodique. Les ions Argon, créés par l'excitation haute tension, arrachent de la cible les composés à déposer sur la surface des substrats	<b>34</b>

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure II.6</b>	Bâti de dépôt par canon à électrons. Le filament chauffé sert de source d'électrons. Les électrons sont déviés par le champ magnétique et envoyés sur la charge à vaporiser	<b>35</b>
<b>Figure II.7</b>	Bâti de dépôt par évaporation thermique. Le creuset contenant la charge du matériau à déposer est chauffé par effet Joule.	<b>35</b>
<b>Figure II.8</b>	Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser.	<b>37</b>
<b>Figure II.9</b>	Bâti d'épitaxie par jet moléculaire	<b>37</b>
<b>CHAPITRE III</b>		
<b>Figure III.1</b>	Les grandes familles des matériaux	<b>43</b>
<b>Figure III.2</b>	1895 – Découverte par C.W. Röntgen	<b>44</b>
<b>Figure III.3</b>	1912 – Premiers clichés XRD par Laue, Bragg	<b>44</b>
<b>Figure III.4</b>	L'émission des rayons X	<b>45</b>
<b>Figure III.5</b>	Diffraction des rayons X	<b>46</b>
<b>Figure III.6</b>	Principe de la caractérisation par diffraction des rayons X	<b>47</b>
<b>Figure III.7</b>	Exemple de diffractogramme de nanotubes de <b>ZnO</b> en faisceaux faisant apparaître une structure hexagonale	<b>48</b>
<b>Figure III.8</b>	Image obtenue lors d'une exposition d'un monocristal à un faisceau de rayons X	<b>48</b>
<b>Figure III.9</b>	Image obtenue lors d'une exposition d'une poudre cristalline à un faisceau de rayons X	<b>48</b>
<b>Figure III.10</b>	Monocristal monté sur un lasso	<b>49</b>
<b>Figure III.11</b>	Monocristal monté sur de la pâte à modeler sur le diffractomètre	<b>49</b>
<b>Figure III.12(a)</b>	Échantillons de poudres sur différents supports	<b>50</b>
<b>Figure III.12(a)</b>	Échantillons sous atmosphère inerte	<b>50</b>
<b>Figure III.13</b>	Diffractomètre sur poudre	<b>50</b>
<b>Figure III.14</b>	Zoom autour du détecteur	<b>50</b>
<b>Figure III.15</b>	MEB à émission de champ S4700 (SEM field emission S4700)	<b>52</b>
<b>Figure III.16</b>	L'ensemble de radiation de MEB	<b>53</b>
<b>Figure III.17</b>	Distribution en énergie des électrons émis par l'échantillon	<b>53</b>

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure III.18</b>	Emission d'un électron secondaire	<b>54</b>
<b>Figure III.19</b>	Emission d'un électron rétro-diffusés	<b>54</b>
<b>Figure III.20</b>	Emission d'un photon X	<b>55</b>
<b>Figure III.21</b>	Schéma d'un MEB	<b>55</b>
<b>Figure III.22</b>	MET JEOL 2100F, IPCMS, Strasbourg	<b>58</b>
<b>Figure III.23</b>	Schéma d'un M. E. T	<b>59</b>
<b>Figure III.24</b>	Le canon à électrons	<b>60</b>
<b>CHAPITRE IV</b>		
<b>PARTIE I : PREPARATION DU SUBSTRAT ET ELABORATION EXPERIMENTALE DE L'ECHANTILLON</b>		
<b>Figure IV.1</b>	Bâti AC 450 disponible en salle blanche de l'institut Jean-Lamour. [Université de la Lorraine]	<b>65</b>
<b>PARTIE II : CARACTERISATION STRUCTURELLE DE LA COUCHE ZnO PAR XRD (RESULTAT ET DESCUSSION)</b>		
<b>Figure IV.2</b>	Diffraction des rayons X « Rigaku ultima IV » [URMER]	<b>67</b>
<b>Figure IV.3</b>	Schéma d'un diffractomètre	<b>67</b>
<b>Figure IV.4</b>	Illustration montrant la définition de $\beta$ à partir de la courbe de diffraction des rayons X	<b>68</b>
<b>Figure IV.5</b>	Spectre de diffraction des rayons X pour un échantillons à la température ambiante(37°C)	<b>70</b>
<b>Figure IV.6</b>	Spectre de diffraction des rayons X pour un échantillon à 200°C	<b>70</b>
<b>Figure IV.7</b>	Spectre de diffraction des rayons X pour un échantillon à 400°C	<b>71</b>
<b>Figure IV.8</b>	Spectre de diffraction des rayons X pour un échantillon à 600°C	<b>71</b>
<b>Figure IV.9</b>	Spectre de diffraction des rayons X pour un échantillon à 760°C	<b>72</b>
<b>Figure IV.10</b>	Spectre de diffraction de rayons X pour une série d'échantillons à différentes températures. [GHALMI 2018]	<b>72</b>
<b>Figure IV.11</b>	Spectre de diffraction des rayons X pour une série d'échantillons à différentes températures. [BENSMINE 2007]	<b>73</b>

# ***INTRODUCTION GENERALE***

Pour répondre à un ensemble de besoins de plus en plus grandissant un important effort de recherche a été entrepris dernières années dans plusieurs domaines technologiques allant de la microélectronique, capteur à gaz transducteurs optoélectronique. L'oxyde de Zinc préparé en couche mince joui de plusieurs caractéristiques (transparence, large conductivité, stabilité chimique, facilité d'élaboration etc...) ce qui fait de ces matériaux un sérieux candidats pour ces applications. Par conséquent, l'oxyde de zinc polycristallin, déposé sous forme de couches minces, est largement étudié <sup>1,2,3</sup>.

Dans ce contexte, nous avons choisi l'oxyde de zinc comme matériau de base. En effet, c'est un matériau relativement facile à déposer et surtout il se situe parmi les matériaux les plus intéressants du point de vue propriétés comparées aux autres matériaux <sup>4,5,6</sup>.

Une étude systématique de l'influence des traitements thermiques de ces couches déposées par pulvérisation cathodique sur leurs propriétés optiques, structurales, morphologiques et électriques reste un passage obligé pour la compréhension des phénomènes physiques et pour l'optimisation de leur performance en vue de leur utilisation dans ces dispositifs.

L'objectif de notre étude de porte sur les différentes techniques de caractérisation structurales (Diffraction des rayons X **DRX**, Microscope à balayage **MEB**, Microscope de transition **MET**) appliquées sur les cellules solaires élaborées à base de monoxyde de zinc **ZnO**.

Notre travail est essentiellement d'ordre expérimental, nous tâchons d'étudier les caractérisations structurales cristalline par la diffraction des rayons X **DRX** pour d'obtenir de films **ZnO** de bonne qualité.

Notre mémoire s'articulera autour de quatre chapitres :

Nous consacrons le premier chapitre de ce mémoire à quelques notions sur les couches minces et en suite, nous faisons une présentation assez générale sur l'oxyde de zinc **ZnO**, ses propriétés et ses applications.

Au second chapitre, une présentation des techniques de dépôt des couches minces couches généralement et les techniques de dépôt des couches minces d'oxyde de zinc **ZnO** précisément ainsi que les techniques de caractérisations structurales **DRX**, **MEB** et **MET** fait l'objet du troisième chapitre.

---

<sup>1</sup>D.Royer et E Dieulesaint. Ondes élastiques dans les solides, ed. Masson, Tomel,(1999).

<sup>2</sup>J. A. Thornton. J. vac. Sci. Technol, Vol4 (6), p. 3059(1986).

<sup>3</sup>S.Dengyuan et al, Solar Energy Materials & Solar Cells 73, pp1- 20(2002).

<sup>4</sup>D.G. Baik, S. M. Cho, Thin Solid Films, Vol 354, 227(1999).

<sup>5</sup>P.M. Martin, M. S. Good, Thin Solid Films, 379, pp.253-258(2000).

<sup>6</sup>L.X. Shao et al, Journal of Physics and Chemistry of solids, 64 (2003)1505-1509.

## INTRODUCTION GENERALE

---

Dans le quatrième chapitre, nous regroupons et discutons les résultats expérimentaux concernant la technique de caractérisation structurale par la diffraction des rayons X pour une série d'échantillons réalisés à base des couches minces de **ZnO**.

### Références

- <sup>1</sup>D.Royer et E Dieulesaint. Ondes élastiques dans les solides, ed. Masson, Tomel,(1999).
- <sup>2</sup>J. A. Thornto. J. vac. Sci. Technol, Vol4 (6), p. 3059(1986).
- <sup>3</sup>S.Dengyuan et al, Solar Energy Materials & Solar Celles 73, pp1- 20(2002).
- <sup>4</sup>D.G. Baik, S. M. Cho, Thin Solid Films, Vol 354, 227(1999).
- <sup>5</sup>P.M. Martin, M. S. Good, Thin Solid Films, 379, pp.253-258(2000).
- <sup>6</sup>L.X. Shao et al, Journal of Physics and Chemistry of solids, 64 (2003)1505-1509.

# ***CHAPITRE I***

## ***GENERALITES SUR LES COUCHES MINCES ET ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LE ZnO***

*« C'est déjà une victoire d'être au départ »*

## **Introduction**

Ce chapitre est constitué de deux parties :

Nous consacrons la première partie à l'étude de quelques notions sur les couches minces notamment leurs définition, mécanisme de formation qui serait suivi par l'utilisation de **ZnO** en couche mince.

Dans la deuxième partie, nous faisons une présentation assez générale du matériau **ZnO** (oxyde de zinc). Nous parlerons de sa structure cristallographique, sa structure électronique des bandes, et ces propriétés optiques. A la fin de cette partie, nous résumons les principales applications du monoxyde de zinc.

# ***PARTIE I***

***GENERALITES SUR LES COUCHES MINCES***

Les technologies basées sur l'exploitation des propriétés spécifiques des couches, dites minces, se sont fortement développées à la fin du 20<sup>ème</sup> siècle et sont devenues l'une des voies les plus importantes de progrès tant en ce qui concerne la compréhension théorique des propriétés de la matière condensée que la miniaturisation ou le développement de nouveaux capteurs, dont la réalisation ne pourrait se faire sans cette technologie. C'est pour cela que nous porterons dans cette partie un grand intérêt aux couches minces (leurs définition, domaines d'application, mécanisme de croissance...), dans le seul objectif de comprendre ces derniers pour pouvoir réaliser un travail optimal dans ce mémoire.

### I. Définition d'une couche mince

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en Angstrom et que cette faible distance entre les deux surfaces limites (cette quasibidimensionnelle) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques<sup>1</sup>. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couches minces est liée au fait 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 évident que plus l'épaisseur sera faible plus cet effet de bidimensionnelle sera importante, et qu'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.

L'intérêt des couches minces provient essentiellement de l'utilisation économique des matériaux en rapport avec les propriétés physiques et de la simplicité des technologies mises en œuvre pour leur réalisation. Une grande variété de matériaux est utilisée pour produire ces couches minces. Citons les métaux, alliages, composés réfractaires (oxydes, nitrides, carbures), les composés intermétalliques et les polymères.

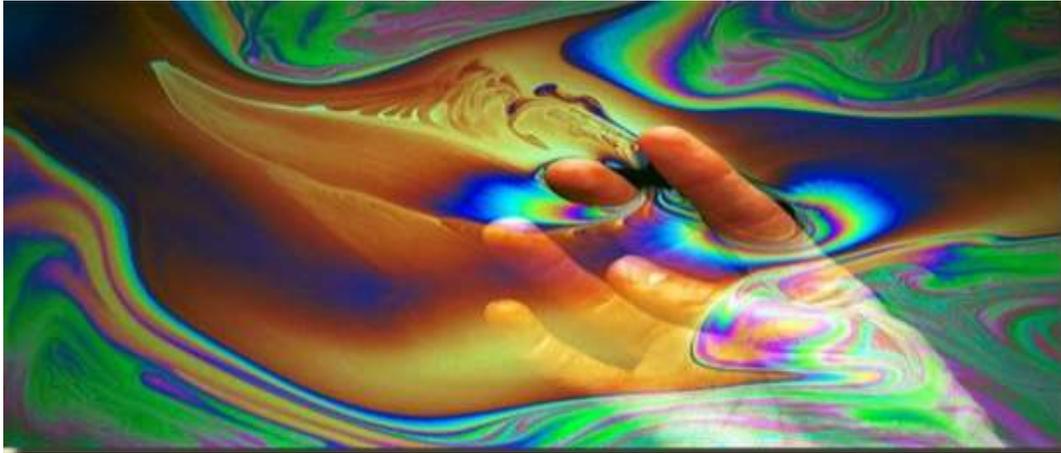
La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est, quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un support sur lequel elle est déposée (même s'il arrive parfois que l'on sépare le film mince du support). En conséquence il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influence très fortement les propriétés structurales de la couche qui y est déposée. 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.

En pratique on peut distinguer deux grandes familles de méthodes, celles qui font appel à un gaz porteur pour déplacer le matériau à déposer d'un récipient au substrat et qui s'apparentent aux techniques de diffusion utilisées dans la fabrication des composants actifs, et celles qui impliquent un environnement à pression très réduite et dans lesquelles le matériau à déposer sera véhiculé grâce à une impulsion initiale de nature thermique ou mécanique<sup>2</sup> **Figure I.1.**

---

<sup>1</sup>L. Holland, Vacuum deposited thin films, Chapman & Hall, London (1966).

<sup>2</sup>A. HAFDALLAH, Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique, UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE, 2007.



**Figure I.1:** les couches minces<sup>3</sup>

### II. Mécanisme de formation d'une couche mince

La formation d'une couche mince s'effectue par une combinaison de processus denucléation et de croissance, décrit comme suit<sup>4</sup>:

- ❖ Les espèces, au moment de l'impact sur le substrat, perdent leur composante de vitesse de déplacement et sont absorbées physiquement sur la surface du substrat. Ceci n'est vrai que si l'énergie de ces espèces n'est pas trop élevée.

- ❖ 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 thermo-dynamiquement instables et tendent naturellement à désorber. Toutefois, si les paramètres de dépôt sont tels que les îlots entrent en collision les uns avec les autres, il se développe dimensionnellement. Lorsqu'ils atteignent une certaine taille, les îlots deviennent thermo-dynamiquement 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, s'appelle la nucléation.

- ❖ Les îlots continuent à croître en nombre et en dimension jusqu'à ce que l'on atteigne 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, la diffusion thermique, la température, la topologie et la nature chimique du substrat. Un îlot peut croître parallèlement à la surface du substrat par diffusion superficielle des espèces adsorbées ou perpendiculairement par impact direct des espèces incidentes sur l'îlot. En général, la vitesse de croissance latérale est bien plus grande que la vitesse de croissance perpendiculaire.

- ❖ L'étape suivante du processus de formation de la couche mince s'appelle la coalescence. Les îlots commencent à s'agglomérer les uns aux autres en réduisant la surface du substrat non recouverte. La coalescence peut être accélérée en augmentant la mobilité de surface des espèces adsorbées, par exemple en augmentant la température du substrat. On peut, pendant cette étape, observer la formation de nouveaux îlots sur des surfaces libérées par le rapprochement d'îlot plus anciens.

<sup>3</sup>Aliénor Claudel, Les couches minces, Vidéo, SlidePlayer.

<sup>4</sup>A. Richard, A.A. Durant. Les interactions ions énergétiques-solides, édition INFINE.

❖ Les îlots deviennent des îles qui continuent à croître, ne laissant que des trous ou des canaux de faibles dimensions entre elles. La structure de la couche passe du type discontinu au type poreux. Peu à peu, une couche continue se forme lorsque les trous et les canaux se remplissent.

❖ On peut donc résumer le processus de croissance d'une couche mince en disant que c'est une suite statistique de nucléation, puis une croissance par diffusion de surface et formation d'îlots, puis une formation d'îles de plus grandes dimensions, et enfin la formation d'une couche continue par remplissage de espèces entre ces îles. Selon les paramètres thermodynamiques du dépôt et de la surface du substrat, les étapes de nucléation et de croissance d'îlots peuvent être décrites comme étant :

➤ Du type îles (**appelé Volmer-Weber**) :

Pendant la croissance tri-dimensionnelle (**3D**), ou croissance Volmer-Weber, de petits germes sont formés à la surface du substrat. Ceux-ci croissent pour former des îlots qui coalescent ensuite pour donner une couche mince continue. Ce mode de croissance est habituellement favorisé lorsque les atomes formant la couche déposée sont plus fortement liés entre eux qu'avec le substrat comme c'est le cas pour la croissance des métaux sur les isolants ou sur des substrats contaminés.

➤ Du type couche (**appelé Frank-van der Merwe**) :

La croissance bidimensionnelle (**2D**) couche par couche, ou croissance Frank-van derMerwe, est favorisée lorsque l'énergie de liaison entre les atomes déposés est moindre ou égale à celle entre la couche mince et le substrat. En plus de la croissance homoépitaxiale, on retrouve de nombreux exemples en hétéroépitaxie des semi-conducteurs (par exemple **GaAlAs/GaAs**) et des métaux (par exemple **Cd/W**).

➤ Du type mixte (**appelé Stranski-Krastanov**) :

Le troisième mode de croissance, nommé Stranski-Krastanov (**SK**), est une combinaison des deux modes précédents : après un début de croissance bi-dimensionnelle, on observe un changement de mode de croissance alors que la formation d'îlots devient énergétiquement favorable. Cette transition d'un mode de croissance **2D** vers **3D** n'est pas encore complètement comprise bien qu'elle puisse être induite par la relaxation de l'énergie élastique emmagasinée dans une hétérostructure contrainte. Ce phénomène est à l'origine de la formation des structures auto-organisées et des ondulations dans les structures à contraintes compensées. (**Figure I.2**)<sup>5</sup>

---

<sup>5</sup>N.BOUHSSIRA, Elaboration et Caractérisation des Couches Minces d'Oxyde de Zinc par Evaporation, UNIVERSITE MENTOURI – CONSTANTINE, OPTION SEMI-CONDUCTEURS, 2005,page [1,6].

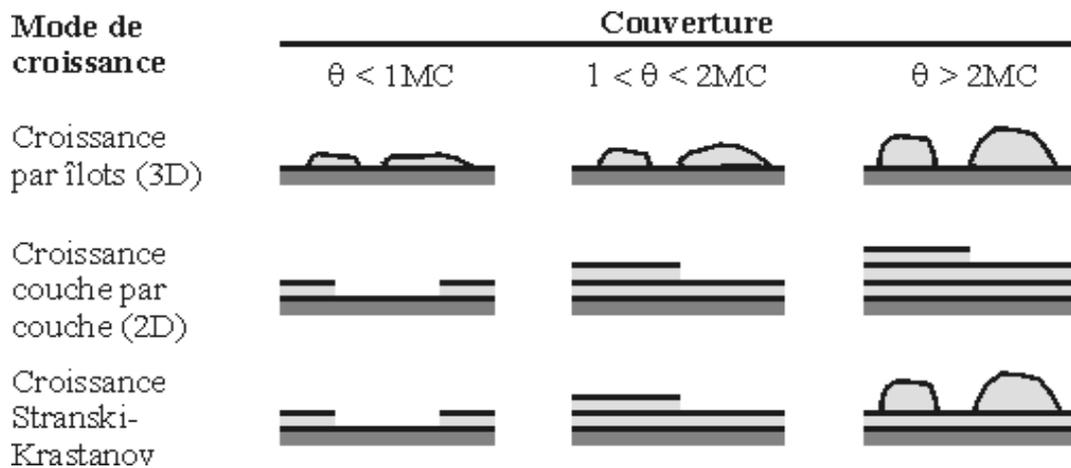


Figure I.2 : Les trois principaux modes de croissance des couches minces<sup>6</sup>.

La Figure I.3, présente les trois types de formation d'une couche mince. En fait, dans la quasi-totalité des cas pratiques, la croissance de la couche se fait par formation d'îlots, puis d'îles, puis d'une surface continue. Sauf dans les cas de conditions spéciales de dépôts (température du substrat, nature et énergie des espèces incidentes, nature chimique du substrat, caractéristiques du gaz ambiant,...), les orientations cristallographiques et les détails topographiques des îlots sont distribués d'une façon aléatoire. Ceci signifie que, lorsque ces îlots vont se rencontrer au cours du processus de croissance, des joints de grains, des défauts et dislocations diverses vont être inclus dans la couche à la suite des désaccords de configuration géométrique et d'orientation cristallographique<sup>7</sup>.

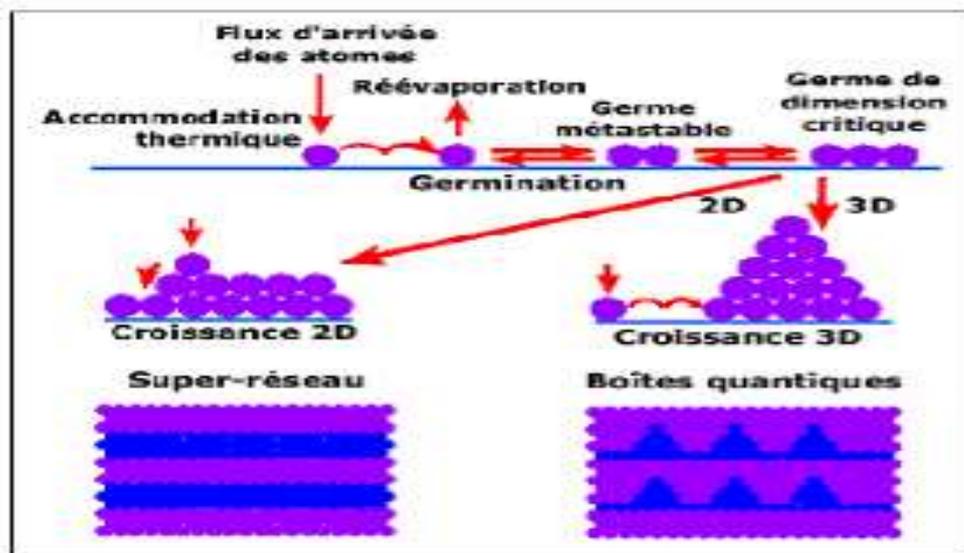


Figure I.3 : Les modes de croissance d'une couche mince selon le processus cinétique<sup>8</sup>.

<sup>6</sup><http://www.phys.polymtl.ca/desjardins/MODEL.HTM>.

<sup>7</sup>A.F. Mayadas, J. App.Phys. 39(1968) 4241

<sup>8</sup>[www.cefi.org/fraDESS.old/dess\\_265.html](http://www.cefi.org/fraDESS.old/dess_265.html).

Si les grains sont orientés d'une manière aléatoire, les couches seront dites polycristallines. Toutefois, si la dimension des grains est très faible (de l'ordre de  $20^{\circ}\text{A}$ ), les couches auront des structures amorphes (non cristallines). Il est à noter que, même si l'orientation des différents îlots est la même sur l'ensemble de la surface du substrat (ce qui peut être obtenu par des conditions de dépôt spéciales) et que ce substrat soit un monocristal, on n'obtiendra pas une couche monocristalline. Dans ce cas, la couche sera formée de grains monocristallins orientés parallèlement les uns par rapport aux autres et reliés par des joints de grains à faible angle. Ces couches sont appelées épitaxiales/ monocristallines. D'autres causes pouvant engendrer des défauts dans les couches minces telles que <sup>9</sup>

- ✓ Une différence très grande dans les paramètres de maille entre la couche et le substrat.
- ✓ La présence de contraintes importantes dans la couche.
- ✓ La prolongation dans la couche de dislocations présentes à la surface du substrat.

Après qu'une couche continue soit formée, la croissance anisotropique s'effectue perpendiculairement à la surface du substrat sous forme de colonnes cylindriques. Le diamètre de ces colonnes est principalement déterminé par la densité initiale de nucléation. Toutefois, s'il se produit des recristallisations pendant la phase de coalescence, la quantité moyenne de grains par unité de surface de la couche sera inférieure à la densité initiale de nucléation. Pour des couches d'épaisseur inférieure à un micron, la dimension perpendiculaire à la surface des grains sera pratiquement égale à l'épaisseur de la couche. Pour des couches plus épaisses, une nucléation se produit à la surface des grains et chaque colonne verticale va croître d'une manière multi-granulaire, avec des déviations possibles de la croissance perpendiculaire.

### III. Procédure de dépôt des couches minces

Tous les procédés de déposition de couches minces contiennent quatre (parfois cinq) étapes successives, comme le montre la **Figure I.4**. La *source* qui constitue le matériau de base du film mince à élaborer peut-être un solide, un liquide, une vapeur ou un gaz. Lorsque le matériau est solide son transport vers le substrat s'effectue par vaporisation. Ce qui peut être réalisé par évaporation thermique, canon à électrons, ablation laser ou par des ions positifs "pulvérisation". L'ensemble de ces méthodes est classé sous le nom de **dépôt physique en phase vapeur PVD** "physical vapor deposition". 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, comme matériau de base, les gaz, les liquides évaporés ou solides évaporés par voie chimique sont connus sous le nom de **dépôts chimiques en phase vapeur**, i.e. CVD "Chemical vapor deposition"<sup>10</sup>

---

<sup>9</sup>A. Richard, A.A. Durant. Les interactions ions énergétiques-solides, édition INFINE.

<sup>10</sup>Thèse de doctorat Attaf Université de Constantine 2000.

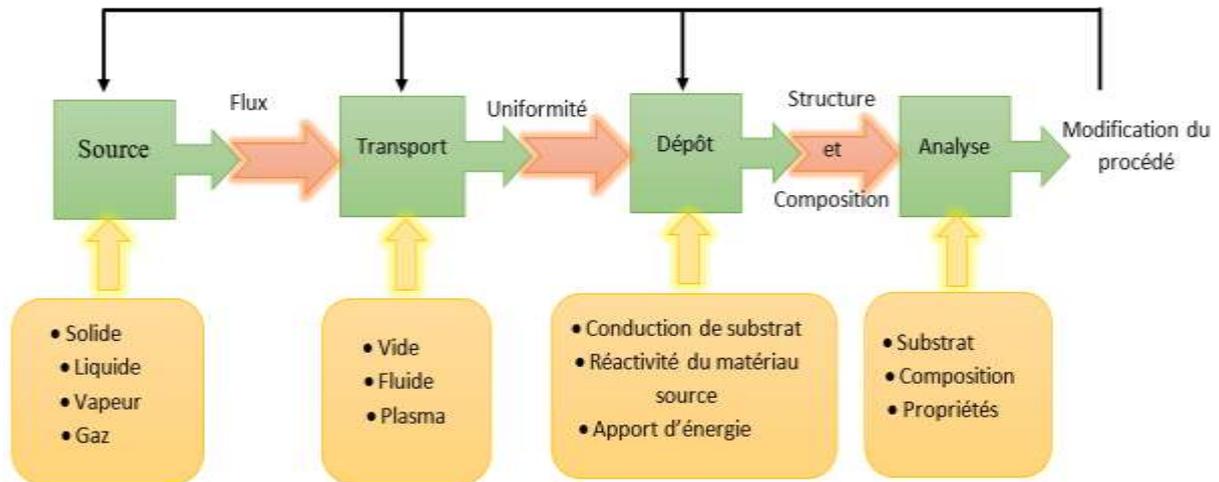


Figure I.4 : Diagramme des étapes du procédé de fabrication des couches minces

Dans l'étape de **transport**, l'uniformité du flux des espèces qui arrivent sur la surface du substrat est un élément important, plusieurs facteurs peuvent affecter cette uniformité et dépendent du milieu dans lequel s'effectue le transport, un vide poussé ou un fluide "principalement des gaz". Dans le cas d'un vide poussé, les molécules, provenant de la source et allant vers le substrat, traversent le milieu selon des lignes droites, tandis que dans un milieu fluide elles subissent plusieurs collisions au cours de leurs transports. En conséquence, dans le vide, l'uniformité du flux qui arrive sur le substrat est déterminée par la géométrie, tandis que dans un fluide il est déterminé par le débit du gaz et par la diffusion des molécules de la source dans les autres gaz présents. Souvent, les procédés qui utilisent un vide poussé sont équivalents aux procédés **PVD** alors que ceux qui utilisent un débit fluide sont des procédés **CVD**. Cette définition n'est pas toujours confirmée. Il existe plusieurs procédés de dépôt physique en phase vapeur opèrent dans un vide poussé, d'autres, comme l'ablation laser et la pulvérisation opèrent souvent à des grandes pressions caractéristiques du fluide. De la même manière on trouve que la majorité des procédés de dépôts par **CVD** opèrent à des pressions modérées, l'épitaxie à transmission chimique "chemical beam epitaxy", quant elle, opère dans un vide.

Dans cette phase, plusieurs procédés de dépôt de couches minces utilisent un milieu plasma. En effet, la grande quantité d'énergie contenue dans ce milieu permet, à faible température, l'activation de la formation des couches. La pression de travail d'un plasma peut être celle d'un fluide ou celle d'un vide poussé.

La troisième étape dans les procédés d'élaboration des films minces est le **dépôt** du film sur la surface du substrat. Cette phase passe par les étapes de nucléation et de coalescence comme il est décrit dans le paragraphe précédent (P.f paragraphe I.1). Le comportement de déposition est déterminé par les facteurs source, transport et aussi par les trois principales conditions de la surface du substrat. Ces dernières sont l'état de surface "Rugosité, niveau de contamination, potentiel chimique avec le matériau qui arrive", la réactivité du matériau arrivant sur cette surface "Coefficient de collage" et l'énergie déposée sur la surface "Température de substrat, Photons, Ions positifs".

La dernière étape dans le processus de fabrication est la nécessité de **l'analyse** du film obtenu. Le premier niveau de contrôle du matériau consiste à effectuer des mesures directes de ses propriétés importantes. Si les résultats de l'analyse sont insuffisants, il est indispensable de recourir à des expériences particulières qui permettent de lever les éventuelles ambiguïtés d'un processus donné.

### IV. Principales applications des couches minces<sup>11</sup>

Les couches minces se retrouvent dans des domaines très variés tels que l'électronique ou encore l'optique. Leurs applications sont nombreuses, par exemple, nous pouvons citer :

- L'interconnexion dans les dispositifs électroniques.
- La réalisation de composants électroniques passifs ou actifs.
- La réalisation de revêtements en optique.
- La réalisation de capteurs.
- La protection de certaines surfaces.
- La décoration d'objets

#### IV.1. Les couches minces pour l'électronique

##### IV.1.1. L'interconnexion

Les technologies des couches minces ont joué un rôle important dans le développement des composants électroniques et notamment dans le développement des semi-conducteurs afin d'assurer les interconnexions entre les éléments d'une même puce. Les interconnexions sont constituées d'un réseau de lignes métalliques dont le rôle est la distribution des signaux électriques et la connexion des différents composants actifs.

Trois matériaux sont couramment utilisés dans ce domaine sont :

- **L'aluminium** car est facile à déposer par évaporation thermique, Bon conducteur...
- **L'or**, a l'avantage d'avoir une meilleure conductibilité et aucun risque d'oxydation.
- **Cuivre**, est le troisième matériau principalement utilisé parce que plus faible résistivité ce qui se révèle très important dans les dispositifs ultra miniaturisés fonctionnant à des fréquences élevées, où l'effet de peau entraîne une augmentation notable de la résistance du conducteur.

##### IV.1.2. Les composants et dispositifs électroniques

Il est assez difficile de déterminer un domaine particulier pour l'utilisation des couches minces électronique. Certains domaines d'application peuvent néanmoins être distingués : le domaine des **circuits analogiques**, **les codeurs**, **le domaine des applications hyperfréquences** et **optoélectroniques**. L'utilisation des couches minces va donc du **simple composant** électronique à **des composants plus complexes**. Elles permettent par exemple de réaliser des résistances et des condensateurs de grande précision et de haute stabilité dans le temps et en température. Il est également possible de réaliser des transistors en couches minces. On les retrouve par exemple dans le cas **des panneaux LCD** pour lesquels un transistor de commutation est associé à chaque pixel de la dalle. D'autres applications demeurent dans **les panneaux solaires** ou **les diodes hétérojonction**. Le filtre à ondes acoustiques de surface est aussi un exemple typique de l'usage des couches minces. Ces filtres permettent suivant le dessin des peignes interdigités de réaliser une fonction de transfert appliquée à un signal radiofréquence (ligne à retard, filtre, résonateur, ...).

---

<sup>11</sup>Sabrina Fourez. Caractérisation de couches minces par ondes de surface générées et détectées par sources lasers. Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambresis, 2013.

### IV.2. Les couches minces pour les capteurs

L'exploitation des technologies couches minces pour la réalisation des capteurs thermiques, mécaniques, physiques et chimiques est très importante. En effet l'une des propriétés des couches minces est leur grande sensibilité à des sollicitations extérieures. Cela en fait donc des composants privilégiés pour une large variété de capteurs. Par exemple les capteurs thermiques en couche mince servent à mesurer des températures et des densités de flux thermique, c'est-à-dire des transferts de chaleur à travers des parois de veines de combustion ou des aubes. Quant aux capteurs mécaniques, ils permettent par exemple de mesurer les déformations à partir des variations de leur résistance électrique et d'en déduire les contraintes mécaniques. On retrouve donc des capteurs de pression à jauge de contrainte en couche mince. On voit aussi apparaître de plus en plus des applications biochimiques pour une surveillance médicale de certaines maladies comme l'épilepsie à l'aide de systèmes d'électrodes en couches minces déposées sur un support flexible.

### IV.3. Les couches minces pour l'optique

En optique on va exploiter la technologie couche mince principalement pour deux types d'applications, d'une part les couches réfléchissantes et, d'autre part, les couches au contraire antireflets. Dans le premier cas, on va trouver les applications de type miroir plan ou non et surtout les réflecteurs complexes tels que les optiques de phares de voiture qui sont effectivement des dispositifs métallisés sous vide et comportant une couche d'aluminium. Cependant il faut noter que cette couche d'aluminium est relativement fragile et supporte mal des conditions d'environnement sévères. Aussi doit-on la protéger par une couche de silice, déposée par *ion plating*, immédiatement après le dépôt d'aluminium, c'est à dire dans le même cycle de vide. En ce qui concerne les couches antireflets, les revêtements optiques sont basés sur le phénomène d'interférence. Des couches minces de matériaux diélectriques sont déposées avec des épaisseurs très faibles, et assemblées de façon à provoquer des interférences d'ondes lumineuses de différentes longueurs d'onde. L'interférence de ces ondes qui se réfléchissent dans la structure va entraîner la réflexion ou la transmission de certaines longueurs d'onde.

### IV.4. Les couches de protection

Les couches minces peuvent aussi être employées pour protéger ou renforcer la surface d'un matériau. Notamment dans le cas des couches anticorrosion, on trouve l'application des pare-chocs encore des pièces nickelées destinées à des dispositifs à hautes performances techniques comme par exemple les satellites. En effet, l'amélioration de la robustesse ou de l'imperméabilité consiste à appliquer sur un circuit à puces par exemple, une protection par dépôt d'une couche mince qui amène le circuit à un niveau d'herméticité requis pour une application généralement militaire ou spatiale. On va aussi trouver des applications de dépôt en surface pour assurer non seulement une protection contre la corrosion mais aussi un renforcement de la dureté de la surface. C'est par exemple le cas de certains forets recouverts d'une couche de titane qui leur confère une bien plus grande dureté avec un coût de fabrication bien moindre que s'ils étaient usinés intégralement avec le matériau.

### V. Historique sur les couches minces

La principale ambiguïté attachée à la technologie des couches minces est contenue dans son nom, à savoir la notion de couche mince comparée à celle de couche épaisse.

Les couches minces sont utilisées depuis plusieurs décennies dans un grand nombre d'applications. Les plus anciennes et encore les plus répandues sont probablement les applications optiques. La métallurgie et la photographie ont également utilisé les couches minces mais dans les applications les plus modernes, on rencontre maintenant la chimie, la biochimie et la médecine, autour de capteurs de toutes sortes, de gaz mais aussi d'ADN (les biopuces).

Le développement de la micro-électronique a comme point de départ l'invention des premiers transistors, à la fin des années 1940. Les premiers circuits intégrés apparus quelques années plus tard (1958) en utilisant principalement les matériaux en couches minces tels que des couches de métal, des couches de semi-conducteurs, des revêtements d'oxyde diélectrique comme *l'oxyde de Zinc (ZnO)* qu'est notre intérêt dans ce travail etc...<sup>12</sup>

Dès les années 1960, le besoin d'intégrer les fonctions électroniques a conduit à utiliser la technologie des couches minces pour la réalisation des tout premiers circuits intégrés, les circuits intégrés hybrides ou CIH, en concurrence avec les technologies d'intégration monolithiques sur silicium.

Au début des années 1980, les technologies à couches épaisses détrônent les premières, handicapées par leur coût de réalisation et certaines difficultés techniques à réaliser des multicouches. Seules des applications très spécifiques comme les réseaux de haute précision, les circuits hyperfréquences, certains capteurs, subsistent alors en couches minces.

Et au cours des années la technologie des couches minces n'a cessé d'accroître dans des divers domaines comme l'industrie de la microélectronique qui a largement exploité le silicium. On peut citer aussi l'alliage **SiGe** dérivés, des semi-conducteurs du groupe **IV-IV**, et les alliages de **InAs** et **GaAs** du groupe **III-V** comme étant largement étudiés.

Aujourd'hui, les couches minces sont utilisées dans une logique de miniaturisation des composants dans de nombreux domaines tels que l'électronique, l'optique, photonique et du magnétisme dans ses applications pour les capteurs, les actionneurs micro ou l'enregistrement sur bande (stockage d'une grande densité)<sup>13</sup>.

### VI. Pourquoi l'utilisation de ZnO en couche mince ?

Grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques, optiques et catalytiques, **l'oxyde de zinc** en couches minces 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 et dans les traitements d'image. En particulier, avec le développement des télécommunications, des investigations ont été récemment faites pour leur utilisation dans des dispositifs à onde acoustique de surface; ceci est dû à leur coefficient de couplage électromécanique élevé. Des couches minces **d'oxyde de zinc** peuvent servir également de

---

<sup>12</sup>O. Daranfard, « Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique », Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine.

<sup>13</sup>R. Bachelet, « Couches minces d'oxydes élaborées par voie sol-gel, épitaxiées et nanostructurées par traitements thermiques », Thèse de doctorat, université LIMOGES, 2006..

capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz, oxydés ou réduits<sup>14</sup>. Nanto et al.<sup>15-16</sup> montrent que des couches minces de **ZnO**, dopées à l'aluminium, présentent une très grande sensibilité et une excellente sélectivité pour des gaz aminés de type diméthylamine et

Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc sont exploitées dans des capteurs intégrés de guides d'ondes optiques. Il peut servir aussi d'électrode transparente dans des dispositifs optoélectroniques (diodes émettant de la lumière), dans des cellules solaires et des photopiles<sup>17</sup>.

D'autres travaux indiquent que les couches minces de **ZnO** présentent des propriétés électrochromes<sup>18</sup> utiles pour la fabrication des fenêtres intelligentes qui modulent la transmission de la lumière en fonction du rayonnement incident. Chen et al.<sup>19</sup> ont montré la possibilité d'obtenir une émission optique laser avec des couches minces de **ZnO** réalisées par jets moléculaires assistés par plasma et de les appliquer dans les dispositifs photoniques. Récemment, une méthode d'électrodéposition

des ions a été développée pour les applications dans les dispositifs photovoltaïques.

Des revêtements d'oxyde de zinc peuvent être déposés sur des polymères et permettent ainsi d'augmenter leur durabilité. Les travaux réalisés dans notre laboratoire montrent la grande efficacité des couches minces de ZnO déposées par pulvérisation cathodique pour protéger le **poly(éthylène-téréphtalate) (PET)** ou le **poly (éther éther cétone) (PEEK)** contre la photodégradation.

Le polycarbonate utilisé pour le vitrage plastique des automobiles peut aussi être protégé par des couches minces de **ZnO** déposées par PECVD. D'autres polymères, comme le polyester le **poly(éthylène-naphthalate) (PEN)**, revêtus de **ZnO** par pulvérisation cathodique magnétron peuvent être utilisés dans l'affichage des dispositifs électroniques comme les ordinateurs portables et les téléphones cellulaires.<sup>20</sup>

Après avoir décrit quelques méthodes de préparation qui permettent d'élaborer des couches minces de l'oxyde de zinc (**Chapitre II**) nous allons traiter les nombreuses propriétés et applications de cet oxyde (**Partie II**)

---

<sup>14</sup>J. Muller, S. Weissenrieder, Fresenius J. Anal. Chem., 349 (1994) 380

<sup>15</sup>H. Nanto, S. Tsubakino, T. Kawai, M. Ikeda, S. Kitagawa, M. Harara, J. Mater. Sc., 29 (1994) 6529. 1

<sup>16</sup>J.F. Guillemoles, A. Lussan, P. Cowache, S. Massaccesi, J. Vedel, D. Lincot, Advanced, Material, 6 (1994) 379.

<sup>17</sup>F.M. Hossain, J. Nishii, S. Takagi, A. Ohtomo, T. Fukumura, H. Fujioka, H. Ohmo, H. Koinuma, and M. Kawasaki. J. App. Phys., 94 (2003) 7768.

<sup>18</sup>F. Ding, Z. Fu, and Q. Qin, Electrochemical and Solid-State Letters, 2 (1999) 418.

<sup>19</sup>Y. Chen, D.M. Bagnall, and T. Yao, Mat. Sci. Eng., B75 (2000) 190.

<sup>20</sup>Abdellah Moustaghfir. Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate. Matériaux. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2004.

## ***PARTIE II***

***ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LE ZnO***

Pendant de nombreuses années, les principales applications de l'oxyde de zinc (**ZnO**) ont été dans les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique. Actuellement, les nouvelles voies de recherche optoélectroniques sont d'un grand intérêt pour ce matériau en raison de ses multiples propriétés : haute conductivité thermique, capacité thermique élevée, constante diélectrique moyenne, haute résistivité, faible teneur en hygrophiles. Il est important de noter que sous sa forme de pigment, il diffuse et absorbe fortement le rayonnement ultraviolet.

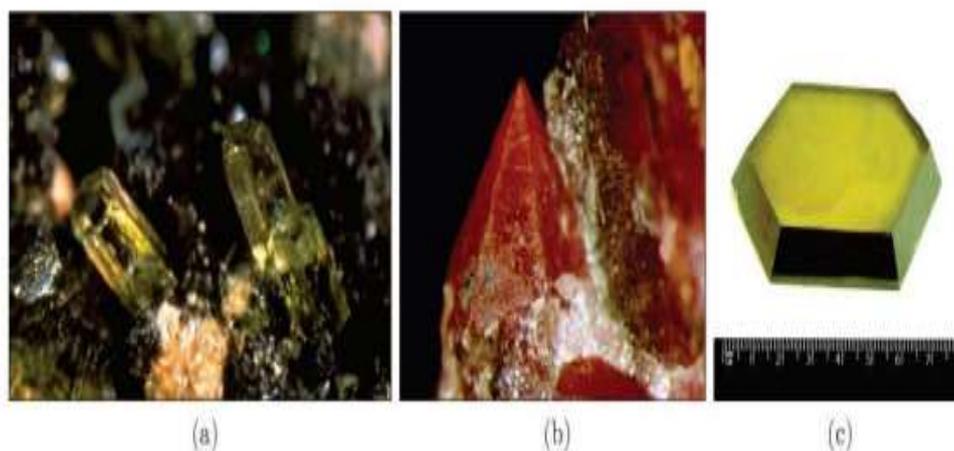
### Introduction

Ce premier chapitre est consacré à une description générale de matériau monoxyde de l'oxyde de zinc.

L'oxyde de zinc (**ZnO**) est un composé chimique réalisé à partir de zinc et d'oxygène, dans cette partie nous nous intéressons à sa structure cristalline, sa structure de bandes électroniques, ses caractéristiques électriques, optiques ou encore thermiques et ces principaux avantages.

#### I. L'oxyde de zinc (ZnO)

Le matériau ZnO existe sous forme naturelle, sous le nom de « Zincite », mais peut aussi être synthétisé de manière artificielle sous forme massive Figure I.5. C'est un semiconducteur II-VI à large bande interdite directe dont la couleur varie suivant les impuretés qu'il contient et en fonction de son écart à la stœchiométrie<sup>1</sup>.



**Figure I.5** : Oxyde de zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a,b) et provenant de synthèse hydrothermale (c)

L'oxyde de zinc, est une substance insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide et l'alcali. On le trouve sous forme de cristaux hexagonaux blancs ou de poudres blanches. Il est largement utilisé comme additif chimique dans l'industrie du caoutchouc, des céramiques, de la peinture, ou des lubrifiants. Il s'agit d'un matériau biocompatible ce qui lui vaut de pouvoir entrer dans la composition de médicaments et de nombreux produits cosmétiques.

<sup>1</sup>Stéphane Brochen. Propriétés électriques du ZnO monocristallin. Autre. Université de Grenoble,2012, [23].

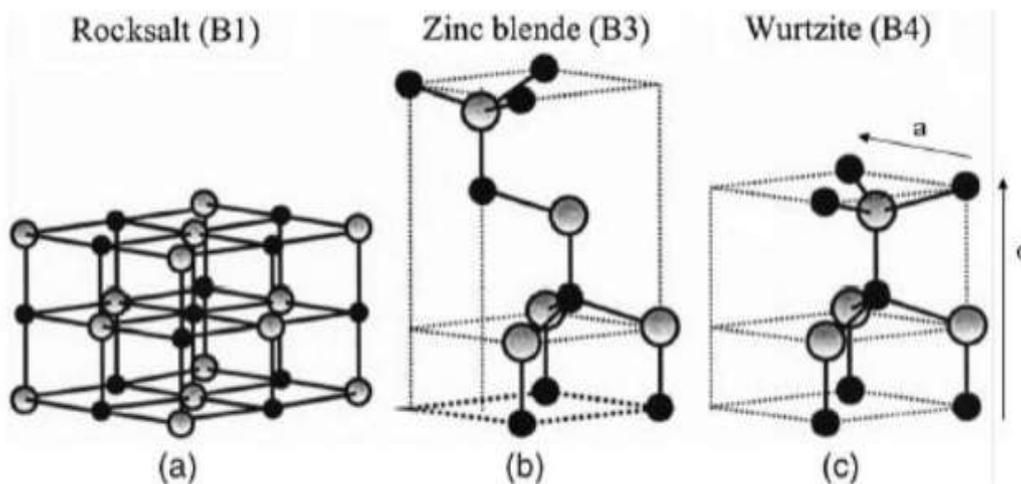
Concernant ses propriétés électriques, l'oxyde de zinc est un semi-conducteur à grande bande interdite (3,37 eV) correspondant à une transition dans le proche ultraviolet (UV). Il est transparent dans le visible et dans le proche infrarouge et est considéré comme un matériau "jumeau" du nitrure de gallium (GaN) ce qui lui vaut un intérêt pour des applications potentielles dans les domaines du photovoltaïque, des diodes électroluminescentes pour l'éclairage, les oxydes transparents conducteurs, la photonique ou encore des capteurs. Il possède en plus des particularités de la famille des **II-VI** : dureté, stabilité de l'exciton, piézoélectricité, thermochromique, etc.

L'oxyde de zinc a d'abord été étudié dans les années 70. Il est à nouveau étudié depuis quelques années en raison de ses propriétés fondamentales attractives en particulier dans le domaine de la spintronique pour la réalisation de mémoires, du photovoltaïque, des capteurs, de la biologie, ou encore de l'éclairage. Les progrès techniques réalisés en matière de synthèse et d'épitaxie de films minces indiquent la possibilité de convertir la conductivité de ce semi-conducteur du type **n** vers le type **p**. De plus la structure cristalline hexagonale se révèle être assez bien adaptée à l'élaboration de nanostructures telles que les nano-fils, nano-boucles, nano-hélices en vue de la réalisation de nanodispositifs tels que les nanocapteurs, actionneurs, résonateurs ou encore de transistors.

## **II. Propriétés du ZnO**

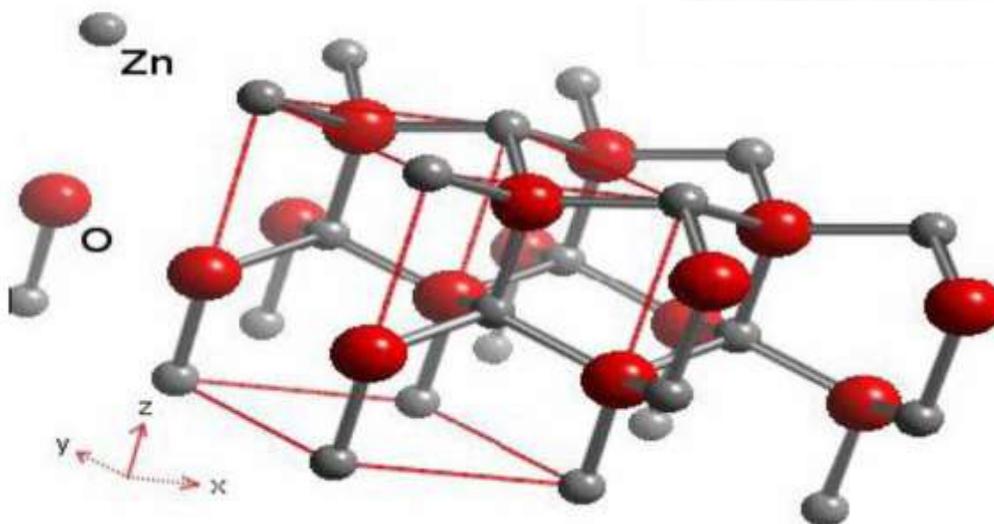
### **II.1. Propriétés cristallines**

Trois phases cristallographiques différentes existent pour le **ZnO** : la phase B4 (Wurtzite), la phase B3 (Zinc blende), et la phase B1 (Rock Salt) **Figure I.6**. La structure hexagonale Wurtzite est thermodynamiquement stable à température ambiante. La structure Zinc blende (cubique) est observée lorsque **ZnO** est déposé sur certains substrats de symétrie cubique. Alors que la structure Rock Salt (type **NaCl**) est obtenue lorsqu'une pression hydrostatique (10 – 15 GPa) est appliquée sur la structure Wurtzite. Cette dernière est métastable et peut persister à pression atmosphérique.



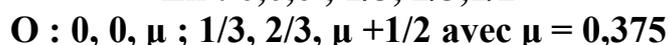
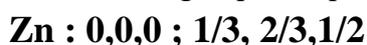
**Figure I.6** : Structure cristalline de ZnO en phase (a) **NaCl**; (b) Zinc blende; et (c) wurtzite. D'après Ozgur et al.

La **Figure I.7** représente la maille primitive de la structure hexagonale Würtzite **ZnO** dont les paramètres de maille sont  $a = 3,2498 \text{ \AA}$  et  $c = 5,2066 \text{ \AA}$ . la structure est décrite par deux réseaux type hexagonal compact ; l'un de  $\text{ZnO}^{+2}$  et l'autre de  $\text{O}^{2-}$  décalés d'un vecteur  $\mu = 0,379 c$ , qui correspond à la translation existante entre les deux sous-réseaux. Il en résulte une structure avec un empilement de tétraèdres  $\text{Zn(O)}_4$  imbriqués les uns dans les autres.



**Figure I.7** : Structure cristallographique du **ZnO** (Wurtzite)<sup>2</sup>

L'oxyde de zinc, connu sous le nom de zincite à l'état naturel, cristallise selon la structure hexagonale compacte du type wurtzite les atomes de zinc et d'oxygène sont situés dans les positions de Wyckoff spéciales 2b du groupe d'espace P63mc.



Les atomes d'oxygène sont disposés suivant un réseau hexagonal (La maille élémentaire comprend deux côtés  $a=b$  séparés par un angle de  $120^\circ$  et les atomes de zinc occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant les mêmes arrangements que les atomes d'oxygène. La structure Wurtzite contient quatre atomes par maille dont les positions sont :

$\text{O} : (0, 0, 0) ; (2/3, 1/3, 1/2)$  et  $\text{Zn} : (0, 0, 3/8) ; (2/3, 1/3, 7/8)$ . Chaque atome de zinc est entouré de 4 atomes d'oxygène situés au sommet d'un tétraèdre et vis-versa (**Figure I.3**).

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

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.

<sup>2</sup>J. Jousot, Dubien, Nouveau Traité de Chimie Minérale, Vol. 5, Masson, Cie, Paris, 1962.

## PARTIE II : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LE ZnO

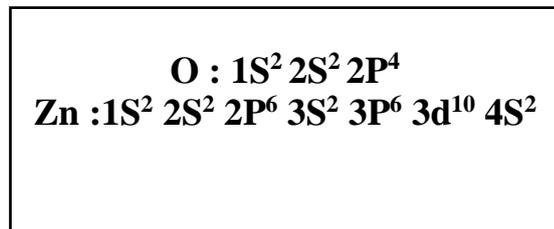
En effet, les atomes de zinc et d'oxygène occupent que 40% du volume du cristal, laissant des espaces vides de rayon 0.95Å. Il est possible que dans certaines conditions des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet 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.

Réseau	Hexagonale(Würtzite)	
<b>Paramètre de maille</b>	a= 3.2499 Å c=5.2060 Å	 c/a =1.6019
<b>Distance entre O<sup>-2</sup> et Zn<sup>+2</sup>, (le plus proches voisins)</b>	Suivant l'axe c Pour les trois autres	d= 1.96 Å d= 1.98 Å
<b>Rayon ionique pour une coordination tétraédrique</b>		
<b>Liaison covalente</b>	Zn neutre=1.31 Å	O neutre = 0.66 Å
<b>Liaison ionique</b>	Zn <sup>+2</sup> = 0.60 Å	O <sup>-2</sup> =1.38 Å
<b>Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique</b>	Zn <sup>+2</sup> = 0.74 Å O <sup>-2</sup> =1.24 Å	

**Tableau I.1** : les caractéristiques importantes de l'oxyde de zinc.

### II.2. Propriétés électroniques

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



Lorsque **Zn** et **O** se lient dans le matériau ils forment un semi-conducteur.

La largeur de la bande interdite pour le ZnO (différence énergétique entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence) est de 3.37 eV à la température ambiante<sup>34</sup>. Cette valeur varie avec la température.

Lorsqu'on introduit des atomes étrangers, ils peuvent occuper les places de **Zn**, de **O** ou se mettre en position interstitielle (entre deux atomes du réseau). De même, sans le dopage les atomes en excès de **Zn** peuvent aussi se mettre en positions interstitielles (**Zn<sub>i</sub>**). Dans le

<sup>3</sup>Hu-Jie Jin , Min-Jong Song , Choon-Bae Park , A novelphenomenon : p-Type ZnO :Al films deposited on n-Si substrate , Physica B 404 ,1097–1101 , 2009 .

<sup>4</sup>Marcia C. Neves, Tito Trindade , M. Peres, J. Wang, M.J. Soares , A . Neves , T. Monteiro , Photoluminescence of zinc oxide supported on submicron silica particles , Materials Science and Engineering C 25 ,654 – 657, 2005.

réseau de **ZnO**, il y a aussi des places vacantes (non occupées) de l'oxygène. On appelle ces imperfections « défauts de structure ». Leurs énergies sont toujours situées dans la bande interdite. Le dopage ou les défauts intrinsèques jouent un rôle très important dans les caractéristiques du semi-conducteur. Ils peuvent modifier considérablement leurs propriétés pour obtenir des matériaux à paramètres ajustés pour les applications particulières en modifiant simplement les caractéristiques du dopant (type, nature, température, concentration, technique de dopage, etc.)<sup>5</sup>.

Le tableau suivant résume quelques propriétés électriques de **ZnO** :

<b>La nature de la bande interdite</b>	<b>Directe</b>
<b>Largeur de la bande interdite à T=300K</b>	3.4±0.02
<b>Type de conductivité</b>	n ou p
<b>Masse effective des électrons</b>	0.29
<b>Masse effective de trous</b>	1.21
<b>Densité des états dans BC</b>	3.71*10 <sup>18</sup> cm <sup>-3</sup>
<b>Densité des états dans BV</b>	1.16*10 <sup>-19</sup> cm <sup>-3</sup>
<b>Résistivité maximale</b>	10 <sup>6</sup> Ω.cm
<b>Résistivité Minimale</b>	10 <sup>-1</sup> Ω.cm

**Tableau I.2** : Quelques propriétés électriques de ZnO<sup>6</sup>

Dans l'oxyde de zinc, il existe deux types d'imperfection dans le réseau cristallin de ZnO responsables de la conduction de type **n** observée dans le matériau. La première imperfection est intrinsèque (atome de **Zn** en position interstitielle **Zn<sub>i</sub>** et lacune d'oxygène **V<sub>o</sub>**, la deuxième est intentionnelle (dopage)).

### **II.3. Propriétés optiques**

Lors de l'application de la théorie de dispersion sur un matériau, il convient de séparer l'absorption fondamentale de l'absorption des porteurs libres. Si seule la première contribution est présente, le matériau a la qualité d'un diélectrique. Le cas échéant le matériau est un métal. Pour les semi-conducteurs les deux contributions sont importantes.

La première correspond au seuil d'absorption inter bandes et sépare la zone d'absorption dans l'ultraviolet de la zone à forte transparence dans le visible. La seconde repère le front de la montée de la réflectivité dans l'infrarouge correspondant aux oscillations de plasma des électrons de conduction.

<sup>5</sup>K. Mouhli , K. Taraft , élaboration des couches minces de ZnO et de ZnO :Al par le procédé sol-gel , mémoire DEA , Université de Bejaia , 2010.

<sup>6</sup>LekiketHichem , Elaboration et Caractérisation des hétérojonctions à base de couches minces de ZnO et ZnS , Thèse de Magister, Université Constantine 2008.

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

L'oxyde de zinc est un matériau transparent ayant un indice de réfraction égale à 2. Il fait partie de la famille des oxydes semi-conducteurs transparents et présente une forte absorption et diffusion des rayonnements ultraviolet.

Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ( $E > 3,4$  eV) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons. Ce phénomène correspond à de la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs différentes bandes de photoluminescence ont été observées.

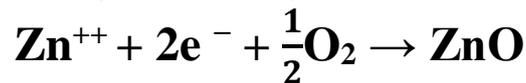
Elles vont du proche UV ( $\lambda=350$  nm), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de  $\lambda=550$  nm). En couches minces, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration des couches. L'indice de réfraction a une valeur variante entre 1,7 et 2,2 suivant les auteurs.

L'amélioration de la stoechiométrie du **ZnO** conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande.<sup>7</sup>

### II.4. Propriétés électriques

C'est un semi-conducteur dégénéré de type n, La grande conductivité des couches d'oxydes purs est due à la forte concentration en porteurs (électrons), étant donné que la mobilité dans ces couches est considérablement plus faible que celle en volume du matériau correspondant. La forte concentration en électrons est attribuée à la déviation par rapport à la stoechiométrie (ou défauts dans la structure). Il y a une certaine anomalie dans la littérature concernant l'énergie du gap. Srikant et Clarke<sup>8</sup>annoncent que le gap d'énergie du **ZnO** à la température ambiante est de 3,3 eV, tandis qu'une bande de valence à la transition de niveau de donneur à 3,15 eV explique le fait qu'une plus petite valeur (typiquement 3,2 eV) est souvent rapportée. Ainsi, le gap à température ambiante du ZnO est compris entre 3,2 et 3,3 eV. Une conductivité élevée ( $> 5.103 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) est possible dans le ZnO de type n, en raison des défauts intrinsèques, des dopants (**Al**, **In**, **Ga**, **B**, **F**) ou en combinaison. Les mobilités des électrons dans des couches minces de ZnO rapportées, sont typiquement de l'ordre de 20 à 30  $\text{cm}^2/\text{V.s}$ . En outre, la mobilité maximale obtenue dans les cristaux simples de **ZnO** est de l'ordre de  $\sim 200 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ .<sup>9</sup>

La réaction de formation (stoechiométrie) est la suivante :



La conductivité de type **p** a été obtenue pour la première fois par Aoki et al. en 2001<sup>10</sup>.

<sup>7</sup>ELKAIEM A, Contribution au Développement des Matériaux Nano-Composites à Base de ZnO et Polymère Etude Structural et Optique, UNIVERSITE DES FRERE MENTOURI CONSTANTINE, 2015, [15-19].

<sup>8</sup>V. Srikant, D.R. Clarke, J. App. Phys., 83, 5447 (1998)

<sup>9</sup>Zouhair Sofiani. Contributions à l'étude des propriétés optiques nonlinéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université d'Angers, 2007, Français, [5-11]

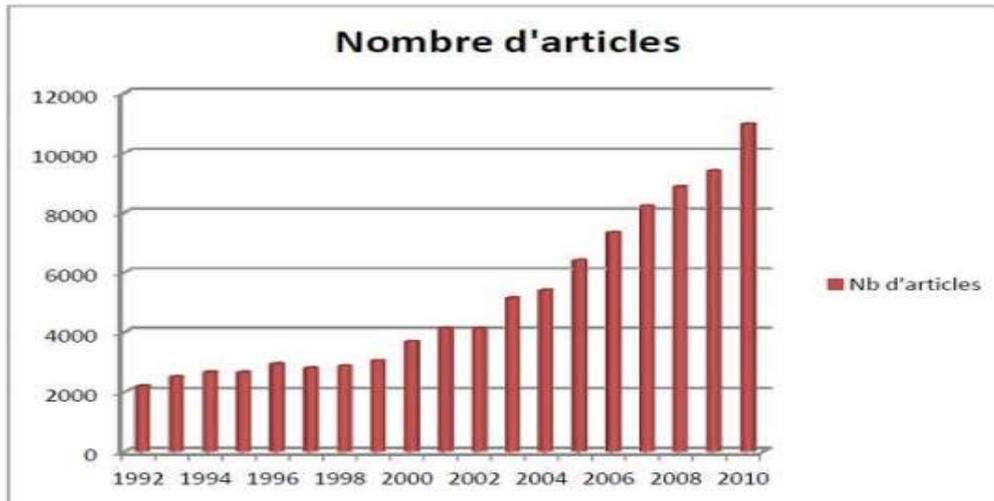
<sup>10</sup>T. Aoki, Y. Shimizu, A. Miyake, A. Nakamura, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka, p-Type ZnO Layer Formation by Excimer Laser Doping, physica status solidi b, 229, 2, 911 (2001)

### III. Applications du ZnO

On peut considérer que l'oxyde de zinc est un des rares matériaux multifonctionnels que l'on peut trouver aujourd'hui. Nous nous montrons les principales applications possibles de l'oxyde de zinc en mettant en avant ses propriétés mises en jeu.

#### III.1. Capteurs de gaz

Les préoccupations actuelles de protection de l'environnement se focalisent sur des nouvelles recommandations environnementales et de sécurité et la qualité de l'air dans l'industrie. Avec le développement de l'industrie, les capteurs de gaz font l'objet de travaux de recherche depuis les années 2000 comme le montre la **Figure I.8**.

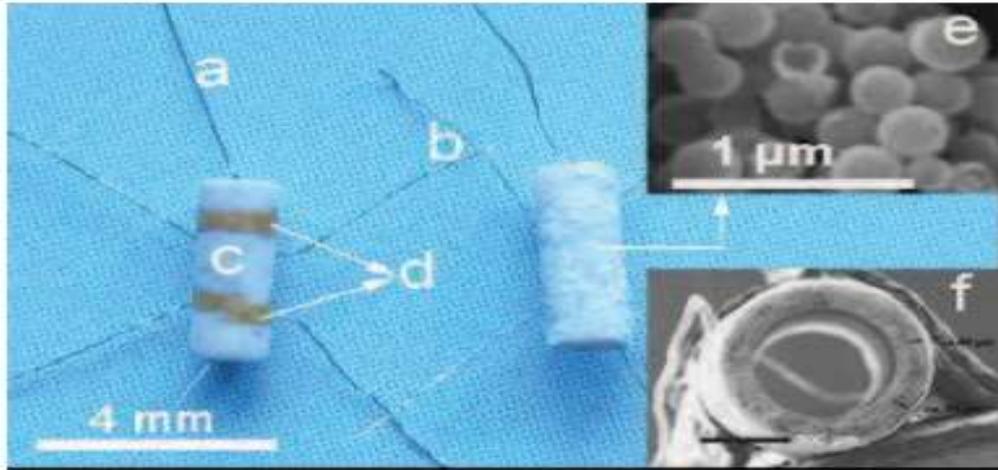


**Figure I.8:** Nombre d'articles sur la base de recherche Science Direct.

Les capteurs à semi-conducteur sont constitués d'une couche sensible au gaz à détecter. Le paramètre mesuré est généralement la résistance électrique du capteur, qui dépend de la composition de l'atmosphère qui l'entoure. En fonction du mode de préparation, l'oxyde de zinc peut faire apparaître différentes nanostructures, et ainsi offrir une morphologie adaptée au gaz à détecter en surface. Ceci fait de l'oxyde de zinc un bon candidat pour des applications de détection.

En vue de la détection gazeuse, les matériaux à base d'oxydes métalliques semiconducteurs sont les plus utilisés car les réactions d'oxydation et de réduction entre les molécules d'oxygène et de gaz conduisent à la variation de la résistance électrique du matériau. La détection d'un gaz par un capteur s'effectue via l'interaction d'un gaz et d'un matériau sensible, qui provoque la modification d'une ou de plusieurs propriétés physicochimiques (masse, conductivité électrique, propriété optique,). De nombreuses recherches ont été menées sur le développement de matériaux à base d'oxydes métalliques destinés à être intégrés dans les capteurs chimiques de l'hydrogène ( $H_2$ ), l'oxyde de carbone ( $CO_2$ ), l'oxygène ( $O_2$ ), l'ozone ( $O_3$ ), le monoxyde de carbone ( $CO$ ), l'ammoniac ( $NH_3$ ), l'éthanol ( $C_2H_5OH$ ), le sulfure d'hydrogène ( $H_2S$ ), le gaz du pétrole liquéfié ( $LPG$ ), le dichlore ( $Cl_2$ ), le dioxyde d'azote ( $NO_2$ ).

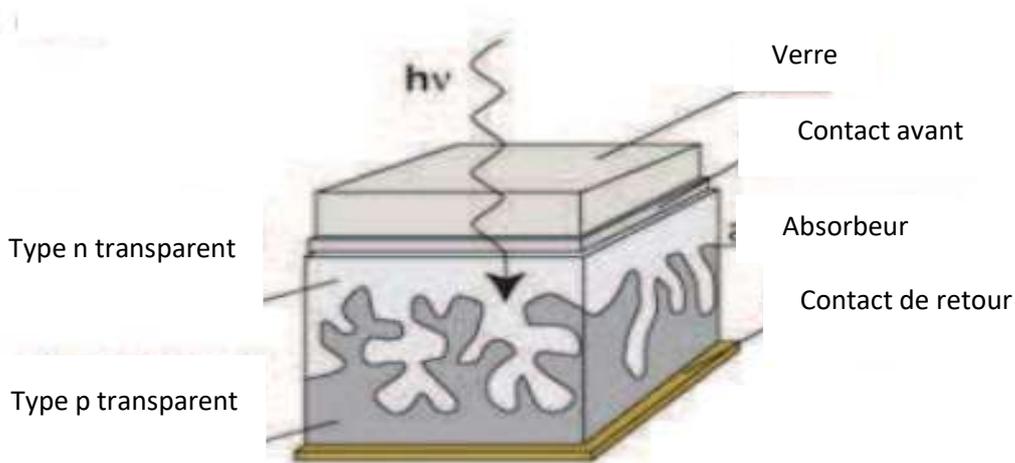
Nous montrons dans la **Figure I.9** l'exemple d'un capteur de gaz constitué d'une couche de ZnO en surface d'un tube d'alumine. Les fils en platine sont collés sur les électrodes en l'or(Au) pour mesurer la variation de la tension du capteur. Les fils chauffants en alliage nickel-chrome permettent de changer la température de l'atmosphère du gaz afin d'améliorer la sensibilité du capteur.



**Figure I.9** : Photo d'un capteur de gaz : (a) alliage Ni-Cr pour le chauffage, (b) fil en Pt, (c) tube d'alumine, (d) électrodes en Au, (e) sphères creuses de ZnO recouvrant le tube et (f) image SEM du capteur vue en coupe.

### III.2. Cellules solaires

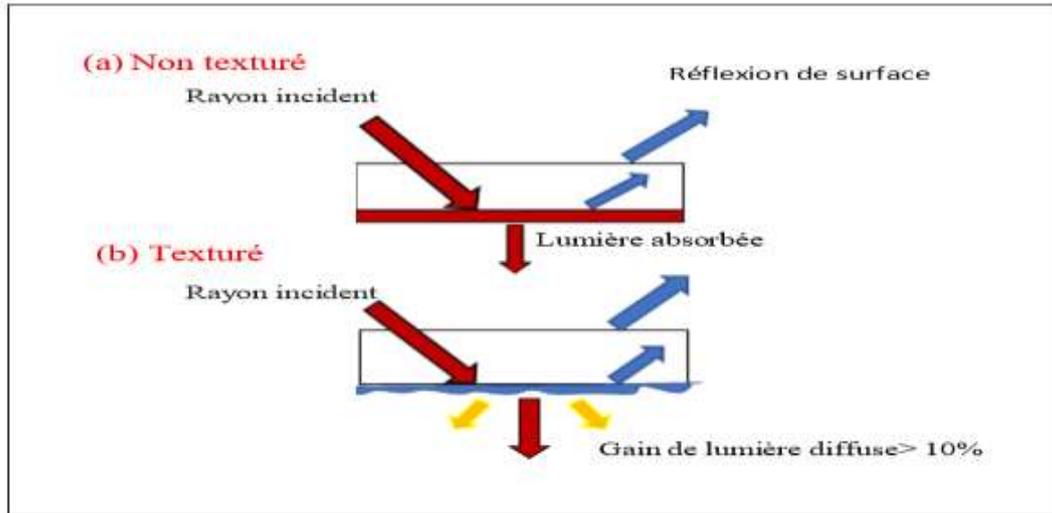
Les cellules solaires photovoltaïques sont des systèmes constitués de matériaux semi-conducteurs qui possèdent la faculté de transformer l'énergie solaire en énergie électrique. Cette transformation est due à l'effet photovoltaïque du matériau utilisé qui permet de capter l'énergie des photons reçus pour libérer des porteurs de charge de la bande de valence à la bande de conduction. Actuellement, la plupart des cellules solaires sont réalisées à partir de silicium. Dans cette application, l'oxyde de zinc peut servir d'électrode transparente sur la couche supérieure "front contact" pour permettre le passage du courant électrique à travers le composant tout en laissant passer la lumière (**Figure I.10**)



**Figure I.10** : Schéma de la structure d'une cellule solaire

Une récente étude a montré que l'utilisation du ZnO en surface et sous certaine condition peut également améliorer l'efficacité de la cellule solaire. Les auteurs montrent en effet que selon le mode d'élaboration, le ZnO peut faire apparaître une surface plus ou moins rugueuse.

La rugosité est un élément important pour la réalisation de cellules solaires. En effet plus la surface de la cellule est rugueuse, plus la lumière peut se diffuser dans le matériau (**Figure I.11**). Ceci a pour conséquence d'allonger le parcours des photons et d'augmenter les chances d'absorber la lumière pour libérer des porteurs de charge. La rugosité du ZnO dépend de ses paramètres technologiques de dépôt et il est dans ce cas important de les contrôler.



**Figure I.11** : Influence de la rugosité de la surface de couche sur l'absorption de la lumière

### III.3. Diodes électroluminescentes

A l'inverse de la cellule solaire, le principe de la diode électroluminescente (**LED**) consiste à convertir l'énergie électrique en énergie lumineuse. Comme le nitrure de gallium et grâce à sa large bande interdite (3,37 eV), l'oxyde de zinc trouve également sa place dans la réalisation de diodes électroluminescentes émettant en particulier dans le bleu. Ces deux matériaux ont des propriétés similaires, mais le ZnO a quelques avantages par rapport au GaN. On peut citer par exemple sa grande énergie de liaison de l'exciton (60 meV contre 21 meV pour le **GaN**), lui conférant potentiellement de bonnes capacités d'émission lumineuse à température ambiante.

Cependant, contrairement au **GaN**, le **ZnO** présente des difficultés pour la réalisation de couches stables de type p, qui sont nécessaires à la réalisation des **LED**. Ainsi les études portent actuellement sur des hétérostructures **ZnO/GaN** pour profiter des avantages du **ZnO** et du **GaN**. Nous montrons dans la **Figure I.12**. Les auteurs ont étudié l'impact du recuit de la structure sur les performances électroluminescentes de cette diode. Ils montrent par exemple qu'aucune émission de lumière n'a pu être observée sans traitement. Par contre lorsque la structure est recuite sous azote, des émissions de lumière bleue et violette apparaissent. A l'opposé lorsque la structure est recuite à l'air, on observe une émission de lumière jaune.

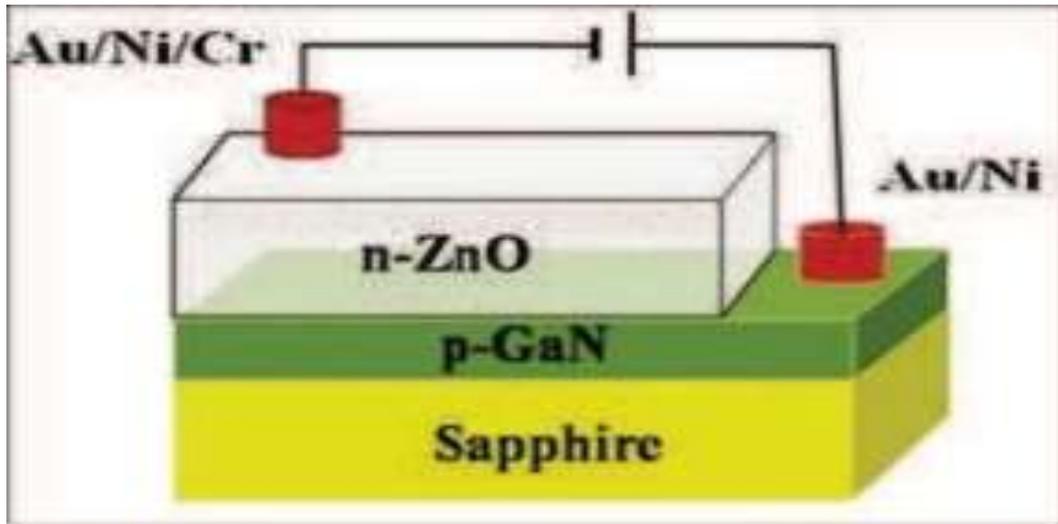


Figure I.12 : Schéma d'une cellule de LED basée sur une couche de ZnO

#### III.4. Autres applications

Grâce aux autres propriétés : piézoélectriques, ferroélectriques, magnétoélectriques et physico chimiques, nous pouvons également citer d'autres applications de l'oxyde de zinc en cours de développement dans d'autres domaines émergents :

- Dispositifs à ondes acoustiques de surface ("Surface AcousticWave" SAW)
- Applications en spintronique
- Photo catalyseurs<sup>11</sup>

#### IV. Différents types de défauts dans le ZnO

Les défauts présents dans le ZnO dépendent de la méthode de croissance et des conditions d'élaboration de ce matériau. On pourra énumérer les défauts suivants :

- Défauts ponctuels (interstitiels, lacunes, atomes étrangers).
- Défauts linéaires (dislocations et sous joint de grains).
- Défauts plans (macles, joints de grains).

Il existe d'autres types de défauts d'ordre thermique (Phonon) ou électrique (électrons, trous, excitons, ...)<sup>12</sup>.

#### Conclusion

Dans cette partie, nous nous présentons une étude bibliographique générale sur le matériaux monoxyde de zinc (ZnO) a été élaborée. Une présentation générale de ses propriétés cristallographiques, électriques, optiques et électroniques a été effectuée. Quelques domaines d'applications de l'oxyde de zinc ont été exposés telles que : les cellules solaires, les détecteurs de gaz, les diodes luminescentes, ...

<sup>11</sup>Liu Yang, Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu, Autre, Université du Littoral Côte d'Opale, 2012, Français, [3-8].

<sup>12</sup>Z. Sofiani, Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nano particules en couches minces à base de ZnO , Thèse doctorat, Université d'Angers - Université d'Ibn Tofail, (2007).

## **Conclusion**

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 les procédés de fabrication sont plus ou moins complexes mais ils relèvent tous des procédés décrits dans le chapitre précédent.

**CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES COUCHES MINCES ET ETUDE  
BIBLIOGRAPHIQUE SUR LE ZnO**

---

**References**

**PARTIE I**

- <sup>1</sup>L. Holland, Vacuum deposited thin films, Chapman& Hall, London (1966).
- <sup>2</sup> A. HAFDALLAH, Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique, UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE, 2007.
- <sup>3</sup>Aliénor Claudel, Les couches minces, Vidéo, Slide Player.
- <sup>4</sup>A. Richard, A.A. Durant. Les interactions ions énergétiques-solides, édition INFINE.
- <sup>5</sup> N. BOUHSSIRA, Elaboration et Caractérisation des Couches Minces d'Oxyde de Zinc par Evaporation, UNIVERSITE MENTOURI – CONSTANTINE, OPTION SEMICONDUCTEURS, 2005, page [1,6].
- <sup>6</sup> <http://www.phys.polymtl.ca/desjardins/MODEL.HTM>.
- <sup>7</sup> A.F. Mayadas, J. App.Phys. 39(1968) 4241.
- <sup>8</sup>[www.cefi.org/fraDESS.old/dess\\_265.html](http://www.cefi.org/fraDESS.old/dess_265.html).
- <sup>9</sup> A. Richard, A.A. Durant. Les interactions ions énergétiques-solides, édition INFINE.
- <sup>10</sup> Thèse de doctorat Attaf Université de Constantine 2000.
- <sup>11</sup>Sabrina Fourez. Caractérisation de couches minces par ondes de surface générées et détectées par sources lasers. Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambresis, 2013.
- <sup>12</sup> O. Daranfad, « Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique », Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine.
- <sup>13</sup> R. Bachelet, « Couches minces d'oxydes élaborées par voie sol-gel, épitaxiées et nanostructurées par traitements thermiques », Thèse de doctorat, université LIMOGES, 2006.
- <sup>14</sup>J. Muller, S. Weissenrieder, Fresenius J. Anal. Chem., 349 (1994) 380.
- <sup>15</sup> H. Nanto, S. Tsubakino, T. Kawai, M. Ikeda, S. Kitagawa, M. Harara, J. Mater. Sc., 29 (1994) 6529.
- <sup>16</sup> J.F. Guillemoles, A. Lusson, P. Cowache, S. Massaccesi, J. Vedel, D. Lincot, Advanced, Material, 6 (1994) 379.
- <sup>17</sup>F.M. Hossain, J. Nishii, S. Takagi, A. Ohtomo, T. Fukumura, H. Fujioka, H. Ohmo, H. Koinuma, and M. Kawasaki. J. App. Phys., 94 (2003) 7768.
- <sup>18</sup> F. Ding, Z. Fu, and Q. Qin, Electrochemical and Solid-State Letters, 2 (1999) 418.
- <sup>19</sup> Y. Chen, D.M. Bagnall, and T. Yao, Mat. Sci. Eng., B75 (2000) 190.
- <sup>20</sup> Abdellah Moustaghfir. Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate. Matériaux. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2004.

**CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES COUCHES MINCES ET ETUDE  
BIBLIOGRAPHIQUE SUR LE ZnO**

---

**PARTIE II**

- <sup>1</sup> Stéphane Brochen. Propriétés électriques du ZnO monocristallin. Autre. Université de Grenoble, 2012, [23].
- <sup>2</sup> J. Jousot ,Dubien , Nouveau Traité de Chimie Minérale , Vol. 5, Masson , Cie , Paris, 1962.
- <sup>3</sup> Hu-Jie Jin , Min-Jong Song , Choon-Bae Park , A novelphenomenon : p-Type ZnO :Al films deposited on n-Si substrate , Physica B 404 ,1097–1101 , 2009 .
- <sup>4</sup> Marcia C. Neves, Tito Trindade, M. Peres, J. Wang, M.J. Soares, A. Neves, T. Monteiro, Photoluminescence of zinc oxide supported on submicron silica particles, Materials Science and Engineering C 25 ,654 – 657, 2005.
- <sup>5</sup> K. Mouhli , K . Taraft , élaboration des couches minces de ZnO et de ZnO :Al par le procédé sol-gel , mémoire DEA , Université de Bejaia , 2010.
- <sup>6</sup> LekiketHichem , Elaboration et Caractérisation des hétérojonctions à base de couches minces de ZnO et ZnS , Thèse de Magister, Université Constantine 2008.
- <sup>7</sup> ELKAIEM A, Contribution au Développement des Matériaux Nano-Composites à Base de ZnO et Polymère Etude Structural et Optique, UNIVERSITE DES FRERE MENTOURI CONSTANTINE, 2015,[15-19].
- <sup>8</sup> V. Srikant, D.R. Clarke, J. App. Phys., 83, 5447 (1998).
- <sup>9</sup> Zouhair Sofiani. Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université d'Angers, 2007,Français,[5-11].
- <sup>10</sup> T. Aoki, Y. Shimizu, A. Miyake, A. Nakamura, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka, p-Type ZnO Layer Formation by Excimer Laser Doping, physicastatussolidi b, 229, 2, 911 (2001).
- <sup>11</sup> Liu Yang, Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu, Autre, Université du Littoral Côté d'Opale, 2012, Français,[3-8].
- <sup>12</sup> Z. Sofiani, Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nano particules en couches minces à base de ZnO, Thèse doctorat, Université d'Angers - Université d'Ibn Tofail, (2007).

***CHAPITRE II***  
***METHODES DE DEPOT DE COUCHES MINCHES***  
***DE ZnO***

*« Nous plaisons plus souvent dans le commerce de la vie par nos  
défauts Que par nos qualités »  
La Rochefoucauld*

### Introduction

Une couche mince ou un film mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'épaisseur a été fortement réduite, de telle sorte qu'elle soit comprise entre quelques couches atomiques et une dizaine de micromètres. Cette couche, déposée sur un autre matériau appelé « substrat », a des propriétés physiques différentes par rapport à l'état massif. Ces propriétés sont d'autant plus modifiées que l'épaisseur du film est faible et inversement, lorsque celle-ci dépasse un certain seuil, le matériau retrouve les propriétés du matériau massif.

Les propriétés structurales de la structure considérée sont également modifiées suivant la nature du substrat. Par exemple, une couche mince peut avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle ait été déposée sur un substrat isolant amorphe tel le verre, ou un substrat monocristallin comme le silicium.

Les méthodes de préparation de films minces sont extrêmement nombreuses. Dans ce chapitre, nous détaillons les plus couramment utilisées. Parmi celles-ci, les méthodes de dépôt physique (**PVD pour Physical Vapor Deposition**) ou chimique (**CVD pour Chemical Vapor Deposition**) permettent d'obtenir une couche mince d'une pureté et d'une régularité importante.<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup>Sabrina Fourez. Caractérisation de couches minces par ondes de surface générées et détectées par sources lasers. Autre. Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambresis, 2013.

I. Les dépôts de couches minces

Les méthodes utilisées pour le dépôt des couches minces peuvent être divisées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt. Les méthodes physiques incluent le dépôt à vapeur physique dite "PVD" (Eng. Physical Vapor Deposition), l'ablation laser, épitaxie par jet moléculaire "MBE", et la pulvérisation Cathodique "Sputtering". Les méthodes chimiques incluent, les méthodes à dépôt en phase gazeuse et les techniques à solution (**FigureII-1**). Les méthodes en phase gazeuse sont le dépôt à vapeur chimique (Chemical Vapor Deposition CVD)<sup>2</sup>et l'épitaxie à couche atomique (Atomic Layer Epitaxy ALE), tandis que les méthodes de spray pyrolysis, sol-gel, spin-coating et dip-coating emploient des solutions comme précurseurs.<sup>3</sup>

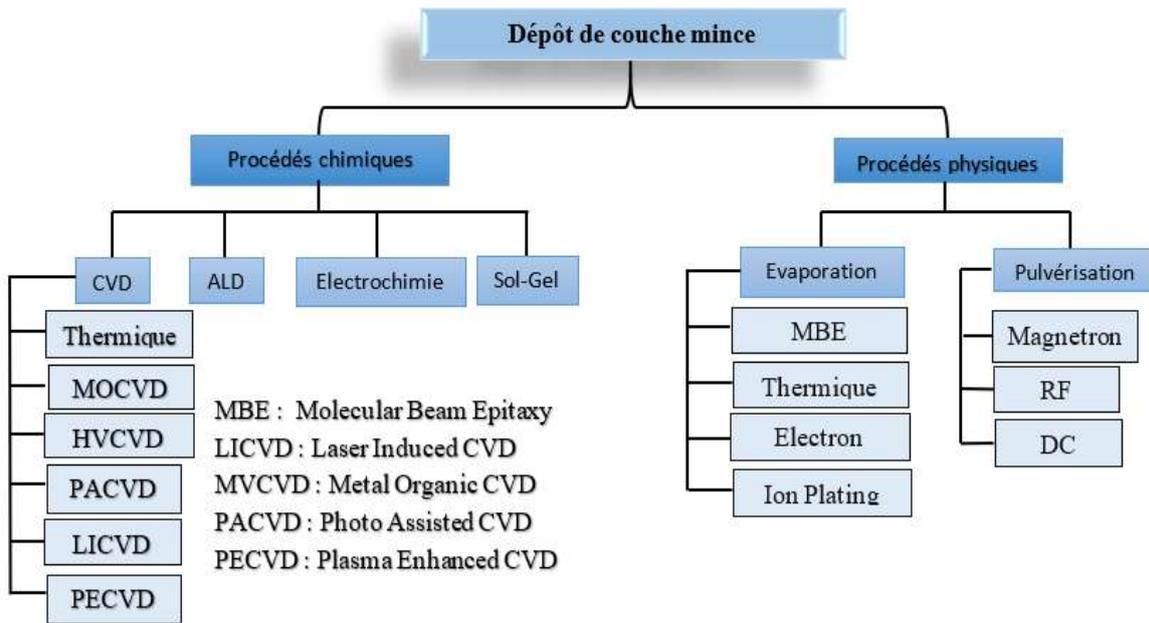


Figure II.1: Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces<sup>4</sup>

I.2. Les dépôts en phase vapeur<sup>5</sup>

Les techniques de fixation en phase vapeur **PVD**, **CVD** et notamment **ALD** sont actuellement en développement compte tenu des meilleurs résultats d'adhérence et de contrôle d'épaisseur de couche de catalyseur, en comparaison aux méthodes effectuées en phase liquide ou la méthode sol-gel.

Un dépôt élaboré par **PVD** ou **CVD** est un revêtement mince ( $\approx 10 \mu\text{m}$  d'épaisseur) réalisé à basse pression dans une enceinte sous vide partiel ( $< 10^{-1}$  mbar). D'une façon générale, cette technologie fait appel à trois composantes :

<sup>2</sup>Y. Natsume, H. Sakata, T. Hirayama and H.J. Yanagita, Phys. StatusSolidi a, 148, 485(1995).

<sup>3</sup>H.Belkacemi, Dépôt et Caractérisation des Couches minces de ZnO Avec Différentes Sources de Zinc, Université Mohamed kheider-Biskra, p 5, 2011.

<sup>4</sup>A.R. Elshabini-Riad and F.D. Barlow, 'Thin Film Technology Handbook', III series McGraw-Hill, 640 p, 1998.

<sup>5</sup>A. Mennad, Les techniques de dépôt de couches minces et leurs applications, Centre de Développement des Energies Renouvelables, CDER 42004, Tipaza, Algeria.

### I.2.1. Une source

C'est l'endroit où le matériau à déposer (**plaque métallique, bouteille de gaz,...**) est concentré. C'est le siège de la dispersion de l'élément sous forme d'atomes, d'ions, et plus généralement de vapeur.

### I.2.2. Un substrat

C'est la pièce à revêtir selon le phénomène de condensation de la matière issue de la source pour former des germes qui vont se développer jusqu'à conduire à la formation de la couche.

### I.2.3. Un milieu

C'est le siège compris entre la source et le substrat où s'effectue le transfert de la matière. C'est aussi le siège de réactions chimiques intervenant entre les atomes du matériau à déposer et un gaz (**dépôts réactifs**).

On différencie les Dépôts Chimiques en phase Vapeur (**CVD**) des Dépôts Physiques en phase Vapeur (**PVD**) par le moyen utilisé pour produire la vapeur.

- **CVD** : il résulte d'une réaction chimique ou de la décomposition de la molécule
- **PVD** : il est produit par un phénomène purement physique (vaporisation par effet joule, pulvérisation, ...).

Par voie liquide, les techniques les plus fréquentes sont : le dépôt chimique en solution<sup>6</sup>, l'électro-dépôt par synthèse électrochimique<sup>7</sup>, la voie sol-gel<sup>8</sup>. Par voie vapeur, on **distingue les méthodes physiques « PVD » les méthodes chimiques « CVD »**.

## I.3 les techniques de dépôt de phase vapeur

### I.3.1. Les techniques CVD

Les procédés de dépôt par réaction chimique à partir d'une phase gazeuse ou procédés **CVD (*Chemical Vapor Deposition*)** sont utilisés pour déposer une couche de matériau solide sur un substrat solide à partir d'un ou plusieurs gaz réactifs<sup>9</sup>. L'objectif est de mettre un composé volatil du matériau à déposer en contact soit avec un autre gaz au voisinage de la surface à recouvrir, soit avec la surface elle-même. On provoque alors une ou plusieurs réactions chimiques, donnant au moins un produit solide. La réaction chimique mise en jeu dans le dépôt a lieu sur le substrat ou plus précisément sur la surface de la couche en cours de croissance. Les autres produits de réaction doivent être gazeux afin d'être éliminés hors du réacteur. Les dépôts se font à pression variable, mais il faut systématiquement un apport énergétique pour favoriser ces réactions.

---

<sup>6</sup>T.P. Niesen and M.R. deGruine, Solid State Ionics, **151** (2002) 61.

<sup>7</sup>S. Peulon, D. Lincot. J. Electrochem. Soc, **145** (1998) 864.

<sup>8</sup>Y. Natsume, H. Sakata, Materials Chemistry & Physics, **78** (2002) 170.

<sup>9</sup>Y. PAULEAU, « Procédés chimiques de dépôt à partir d'une phase gazeuse », Hermes Science Publications, ISBN-10 : 2746209489, ISBN-13 : 978-2746209480, 2004.

Différents types de réactions peuvent être utilisés lors d'un procédé CVD :

- ✓ Une réaction de déplacement ou d'échange.
- ✓ Une réaction d'oxydation/réduction.
- ✓ Une réaction de décomposition thermique.

Dans cette partie, nous distinguerons le processus CVD dit dynamique et le processus CVD dit statique (**plus rare**). Lorsque le processus est dynamique, un flux de gaz est entretenu sur le substrat par un système de pompage et les produits de réaction sont éliminés dans un système ouvert. On parle de CVD classique. Lorsque la réaction a lieu dans une enceinte fermée (**procédé statique**), les produits de réaction et les réactifs restent confinés autour du substrat pendant tout le processus. Les produits de réaction se décomposent et réagissent avec le substrat pour donner le dépôt. On parle alors de cémentation en caisse ou *pack cementation*.

### I.3.1.1. Les méthodes en phase gazeuse

Les méthodes par CVD permettent d'obtenir des couches minces à partir des atomes du matériau source à déposer sont transportés par un gaz vecteur jusqu'à la surface du substrat où il y a réaction entre le gaz et la surface. Cette technique utilise plusieurs sortes précurseurs tels que des organo-métalliques (MOCVD) pour (METAL-ORGANICVD) (: soit à pression atmosphérique ou basse pression) ou encore un plasma (PECVD, pour « Plasma-Enhanced CVD »).

Ces dépôts restent assez peu coûteux puisqu'ils peuvent se faire à différents niveaux de vide et même jusqu'à pression atmosphérique (APCVD, pour « Atmosphère-Plasma CVD »).

#### a) La CVD thermique

Dans ce cas, c'est la température du substrat qui fournit l'énergie nécessaire à l'activation de la réaction ainsi que la diffusion dans le substrat des atomes apportés à la surface. Cette température peut être obtenue par :

- ✓ Chauffage direct par passage d'un courant électrique dans le substrat
- ✓ Chauffage par induction haute fréquence : limite le choix du substrat puisque celui-ci doit être conducteur électrique et thermique
- ✓ Chauffage par radiation thermique : peut s'appliquer aux substrats mauvais conducteurs électriques.

#### b) MOCVD (Organo-Metallic CVD)

Les précurseurs utilisés sont des composés organo-métalliques qui comportent, dans leur structure, des liaisons caractéristiques des matériaux à déposer. L'instabilité thermique de ces composés permet d'obtenir leur décomposition et leur réaction à plus basse température.

Cependant, des réactions parasites peuvent apparaître, entraînant l'introduction d'impuretés au sein de la couche. L'intérêt industriel pour cette technique est encore limité du fait du prix élevé de ces précurseurs ainsi que de leur toxicité.

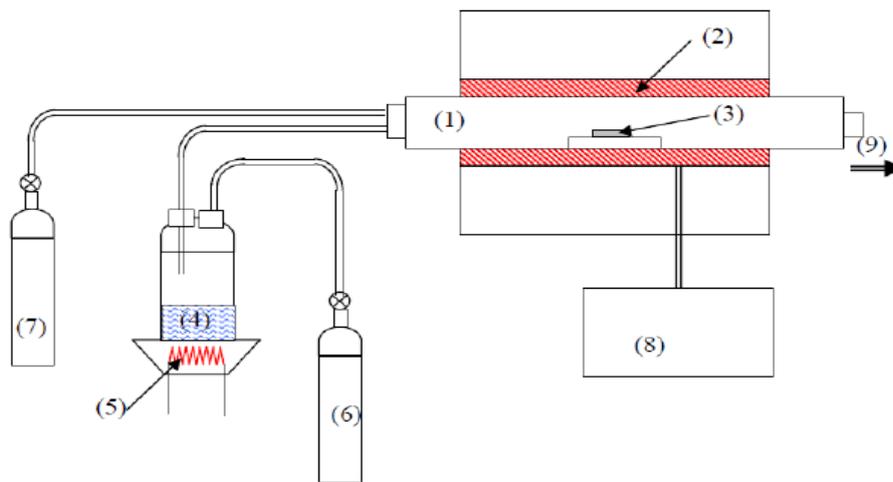
#### c) PECVD (Plasma-Enhanced CVD)

Dans ce procédé, le plasma, généralement induit par un champ haute-fréquence (**microonde ou radio-fréquence**), interagit avec la phase gazeuse pour former des espèces actives chimiquement, tels des ions et des radicaux libres.

Ce procédé permet les températures de dépôt les plus faibles (25-400 °C) autorisant alors l'utilisation de tout type de substrat. De plus, les vitesses de dépôt atteintes sont supérieures à celles d'un procédé CVD classique. Cependant, en raison des températures très basses, l'élimination des produits de réaction parasites est difficile, et on observe parfois leur incorporation dans les films en croissance. De plus, le bombardement du substrat par des particules énergétiques peut entraîner des défauts microstructuraux et de contraintes résiduelles importantes.

### Remarque :

PECVD (ou PACVD), MPCVD, RPECVD, LECVD (ou LACVD) désignent des modes d'assistance énergétique au procédé de CVD, respectivement : Plasma-Enhanced (ou Assisted) CVD, Magneton Plasma CVD, Remote- Plasma-Enhanced CVD, Laser- Enhanced CVD<sup>10</sup>(Figure II.2).



- (1) Réacteur de dépôt, (2) Élément chauffant, (3) Substrat, (4) Solution contenant les réactants, (5) Élément chauffant du vaporisateur, (6) Gaz d'oxygène, (7) Gaz porteur, (8) Mesure et contrôle de température, (9) Echappement des gaz dégagés par les réactions

**Figure II.2 :** Représentation schématique d'un système de dépôt par PACVD.

### **d) La technique ALD**

Le procédé ALD, développé dans les années 70, est une technique particulière du dépôt en phase vapeur ou CVD. Dans les procédés CVD, les précurseurs gazeux des éléments à déposer sont mélangés, transportés ensemble et de façon constante pendant le dépôt d'une couche mince. Par contre, dans les procédés ALD, ils sont introduits chacun à leur tour au contact de la surface du substrat. Dans le procédé ALD, la croissance de la monocouche est assurée par la succession des pulses du précurseur du métal à déposer sur la surface du substrat.

Le réacteur est purgé après chaque dépôt pour éliminer toutes les espèces qui n'ont pas réagi et qui sont physisorbées, ainsi que les sous-produits éventuels de la réaction de chimisorption. Le cycle est répété autant de fois que nécessaire pour produire l'épaisseur désirée.

<sup>10</sup>K. Fatima, Étude des couches minces du trioxyde de bismuth Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> élaborées par latechnique de pulvérisation chimique, mémoire de magister, Université d'Oran, 2011.

### I.3.1.2. Les méthodes en phase liquide (LPD)

Les dépôts en phase liquide (LPD, pour « Liquid Phase Deposition », ou CSD, pour « Chemical Solution Deposition » bien souvent moins coûteuses du fait de leurs dispositifs pas chers. On trouvera des synthèses hydrothermales, les "spray-pyrolyses" et Le procédé sol-gel<sup>11</sup>

#### a) Spray pyrolyse

Le dépôt par pyrolyse d'aérosol, appelée aussi spray pyrolyse à partir de solutions aqueuses ou alcooliques d'un sel de zinc ; cette technique est très employée surtout pour les oxydes car les dépôts sont élaborés sous atmosphère normale<sup>12</sup>

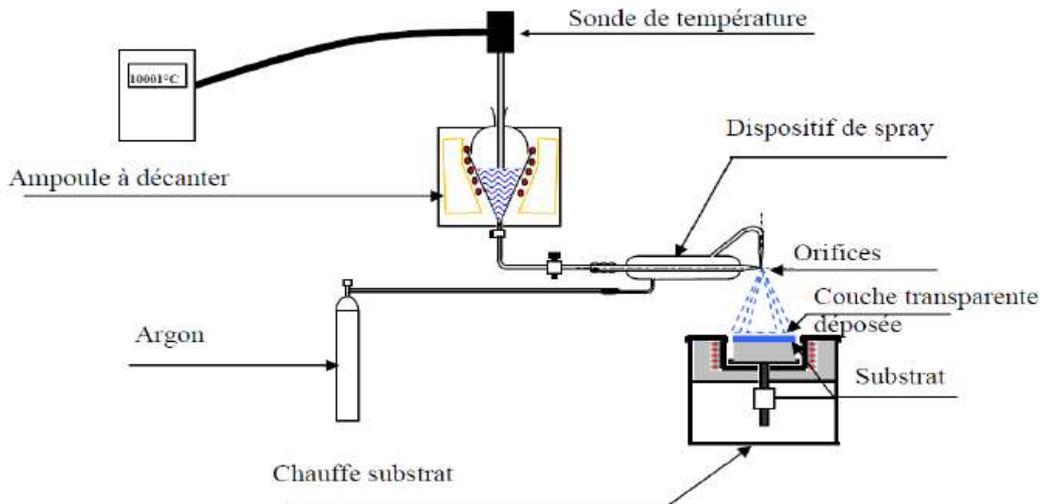


Figure II.3 : Schéma de dispositif spray pyrolyse<sup>13</sup>

#### b) Sol-gel

La méthode sol-gel par dip-coating a déjà été utilisée depuis de nombreuses années au laboratoire pour élaborer de nombreux oxydes sous forme de guides d'onde d'excellentes qualités optiques qu'il s'agisse de matériaux purs ou dopés par des ions ou des nanoparticules luminescents. Plus récemment a été développés l'élaboration de guides d'onde optique constitués de molécules chirales.

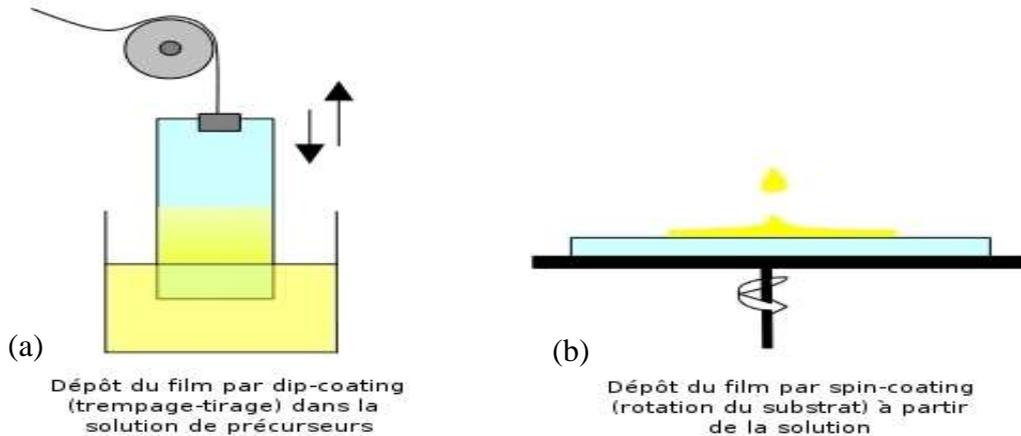
Le procédé sol-gel consiste en plusieurs étape dont la première est la formation en milieu liquide et à basse température (<100°C), d'une fraction des liens chimiques qui constituent l'oxyde final (sol). La difficulté réside dans l'élaboration d'une solution de précurseurs homogène, transparent et stable dans le temps. Les films sont alors obtenus au laboratoire essentiellement par la méthode de dip-coating (**c'est-à-dire par trempage du substrat dans la solution**) ou par la méthode de spin-coating (**c'est-à-dire élaboration du film par rotation du substrat**). Les deux méthodes sont schématisées ci-dessous. L'évaporation de solvants et la condensation se produisent simultanément lors de l'élaboration du film et entraînent la gélification du dépôt sur le substrat. Après évaporation des solvants, un traitement thermique

<sup>11</sup>R. Bachelet, couches minces d'oxydes élaborées par voie sol-gel, épitaxies et nanostructures par traitements thermiques post-dépôt. These doctorat, Université de linoges(2006).

<sup>12</sup>K. L. Chopra. S. Major, D.K. Panday, Thin Solid Films. 102-105 (1983).

<sup>13</sup>K.MADJNOUN, Etude et réalisation de semiconducteur transporte ZnO dopé vanadium et oxyde de vanadium en couche mince pour applications photovoltaïques, université Mouloud MAMMERI, TIZI-OUZOU.

est nécessaire à la densification du matériau déposé et à sa transformation en une phase purement inorganique. Par rapport aux autres méthodes de préparation, le procédé sol-gel présente plusieurs intérêts, en plus de celui de ne pas nécessiter l'utilisation de hautes températures : il offre la possibilité d'élaborer de nombreux types d'oxydes et d'obtenir des matériaux homogènes et purs. Le dopage par des ions actifs ou par des nanoparticules est facilité car il se fait en phase liquide dans la solution de précurseurs. Il permet en outre une mise en forme variée des matériaux, monolithes, poudres plus ou moins fines, fibres et films. (**Figure II.4**)<sup>14</sup>



**Figure II.4** : Dispositifs de dépôt sol-gel, (a) dip-coating, (b) spin-coating.

### I.3.2. Les techniques PVD

Nous traitons la méthode de **dépôt physique en phase vapeur**, ou méthode **PVD** pour *Physical Vapor Deposition*, lorsque le dépôt est créé par un moyen purement physique sans aucune réaction chimique. Les principales méthodes **PVD** sont décrites ci-dessous.

#### I.3.2.1. Les méthodes en milieu plasma

##### a) Pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique (sputtering en anglais) est l'une des techniques les plus ancienne. Des ions lourds d'un gaz rare, généralement Argon Ar, sont accélérés sous une forte tension jusqu'à la cathode constituée du matériau cible à déposer. Les atomes de surface vont alors être arrachés et projetés vers le substrat refroidi afin de s'y déposer. Il est aisé de produire des dépôts métalliques par cette technique. Cependant, dans le cas de matériaux diélectriques, donc non conducteurs comme la plupart des oxydes, il y a une difficulté car les ions ne peuvent pas se décharger sur la cathode. Dans ce cas, une parade a été trouvée en interposant une grille soumise à un potentiel modulé à haute fréquence, ce qui augmente sensiblement la complexité et le coût du dispositif. Cette technique, appelée (RF - sputtering), est toujours d'actualité, et les principaux avantages et inconvénients sont listés au **Tableau II.1**.

<sup>14</sup><http://ilm.univ-lyon1.fr/DÉPÔT SOL-GEL>.

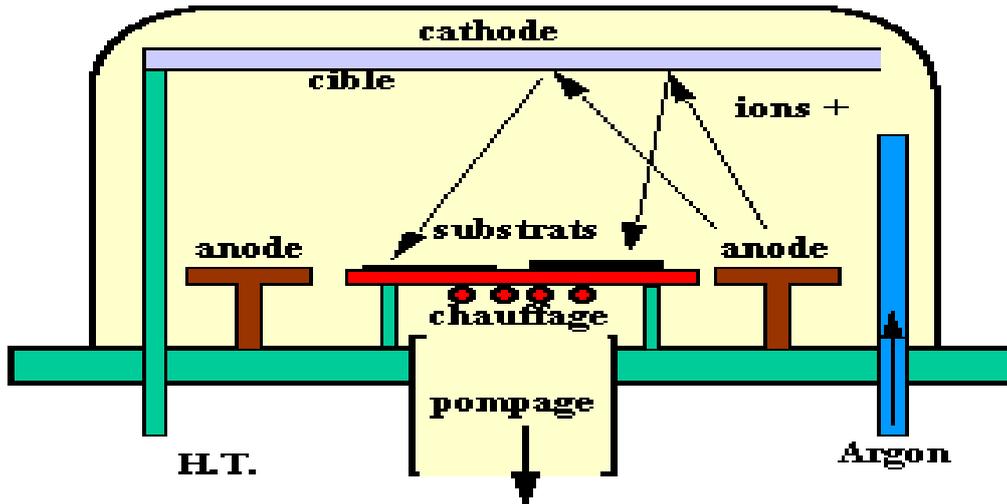


Figure II.5 : Bâti de dépôt par pulvérisation cathodique. Les ions Argon, créés par l'excitation haute tension, arrachent de la cible les composés à déposer sur la surface des substrats.<sup>15</sup>

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Technique peu élaborée et peu coûteuse.</li> <li>- Contraintes thermomécaniques faibles.</li> <li>- Très facile techniquement de faire des structures lamellaires de plusieurs métaux (par l'intermédiaire d'un système de creuset tournant).</li> <li>- Tous les substrats sont possibles.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Apparition de contraintes thermomécaniques au niveau du dépôt.</li> <li>- Dépôt fortement directif.</li> <li>- Vitesses modérées.</li> <li>- Système complexe et investissement élevé.</li> </ul>

Tableau II.1 : Principaux avantages et inconvénients de la méthode de dépôt par pulvérisation cathodique<sup>1</sup>.

### b) Canon à électrons

La technique du canon à électron consiste à apporter suffisamment d'énergie (trèsconcentrée) sur un matériau souvent réfractaire à l'aide d'un faisceau d'électrons focalisé.

Les électrons sont créés par effet thermoélectrique (chauffage d'un filament) et leur trajectoire est focalisée grâce à l'action conjuguée d'une différence de potentiel électrique et d'un champ magnétique. Ce dernier incurve la trajectoire du faisceau pour focaliser celui-ci sur la cible. La **Figure** suivante montre de façon simplifiée le principe de cette technique.<sup>16</sup>

<sup>15</sup> A. Chennoufi, «L'effet de la molarité et de la température du substrat sur les propriétés des couches minces d'Oxyde d'Indium (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) par spray ultrasonique», mémoire de magister, Université Med Khider-Biskra, 2012.

<sup>16</sup>P. CHABANE SARI Nasr-Eddine, Courstechnologie MICROELECTRONIQUE, Master1.

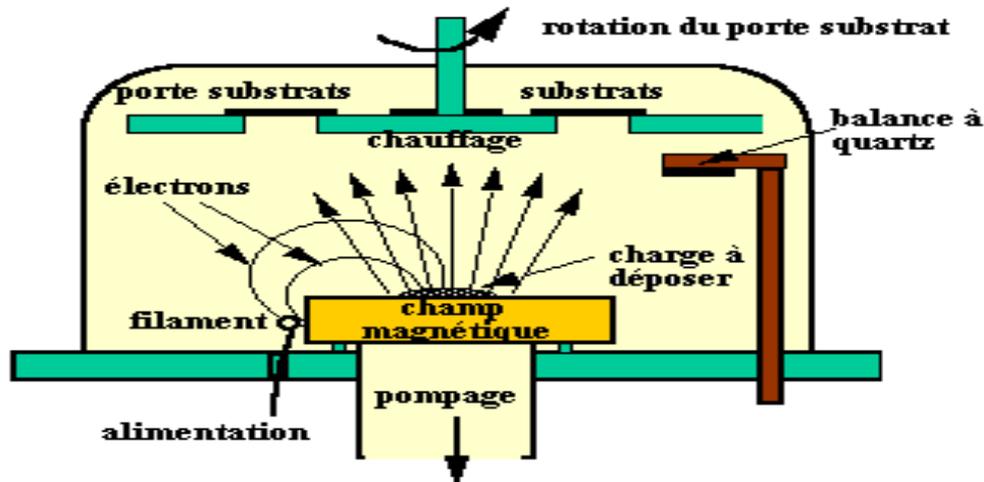


Figure II.6: Bâti de dépôt par canon à électrons. Le filament chauffé sert de source d'électrons. Les électrons sont déviés par le champ magnétique et envoyés sur la charge à vaporiser.

### c) Évaporation thermique

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 (en tungstène).

Cette technique est applicable notamment pour le dépôt d'aluminium, la température d'évaporation de ce métal étant inférieure à la température de fusion du creuset (en tungstène).

La Figure II.7 montre le principe de cette technique ; le bâti est similaire à celui de la technique de dépôt par canon à électrons. Afin d'améliorer l'homogénéité des couches déposées (très faible variation d'épaisseur), on déplace en permanence les substrats. Dans le cas du bâti ci-dessous, le porte substrat est tournant.

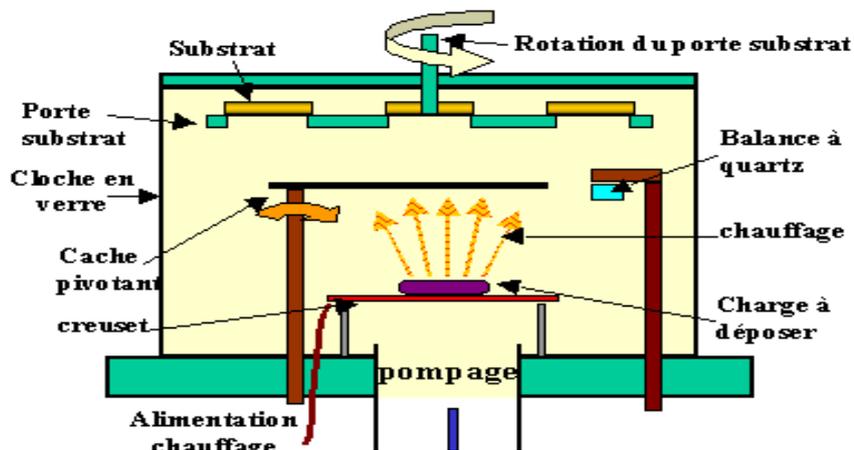


Figure II.7: Bâti de dépôt par évaporation thermique. Le creuset contenant la charge du matériau à déposer est chauffé par effet Joule.<sup>17</sup>

<sup>17</sup>A. Derbali, «L'effet de la distance du bec et la température du substrat sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO)», mémoire de magister, Université Med Khider-Biskra, 2011.

### Remarque :

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 la 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. Les principaux avantages et inconvénients de cette technique sont répertoriés dans le **Tableau II.2**.

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"><li>- Possibilité de déposer de nombreux matériaux : alliages, composés réfractaires, conducteurs ou diélectriques.</li><li>- Bonne adhérence des dépôts.</li><li>- Possibilité de réaliser des dépôts sur des surfaces de formes complexes.</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>- Nécessité d'utiliser une puissance suffisante pour mettre en vapeur les composés les plus réfractaires.</li><li>- Seuls les matériaux fusibles à température congruente peuvent être déposés, donc essentiellement les métaux.</li><li>- Difficile de réaliser des dépôts multi composés.</li><li>- Le substrat n'est généralement pas chauffé ou très peu, il n'y a donc pas d'accrochage chimique. De même, il n'y a pas d'accrochage mécanique car les particules ont une énergie cinétique très faible. L'adhérence du dépôt est donc médiocre.</li><li>- Difficile de réaliser des dépôts sur des surfaces de formes complexe</li></ul>

**Tableau II.2 :** Principaux avantages et inconvénients de la méthode de dépôt par évaporation sous vide.

### I.3.2.2. Les méthodes en milieu vide poussé

#### a) Ablation laser

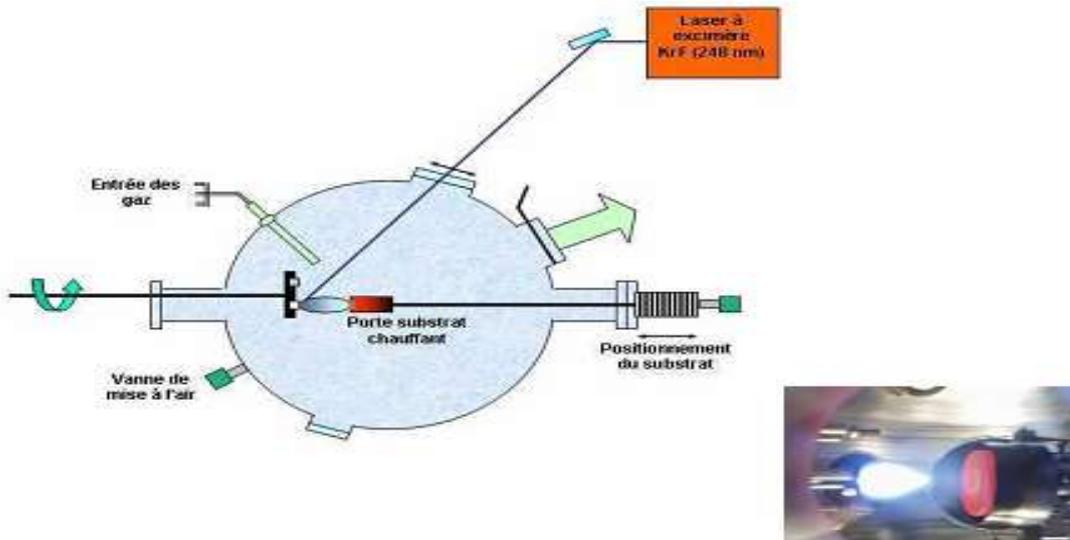
L'ablation laser (**PLD**, pour Pulsed Laser Deposition), la surface du matériau à déposer est chauffée par un faisceau laser pulser et focalisé. Le matériau sous forme vapeur transitera dans certains cas par un plasma avant d'atteindre le substrat. Cette technique de dépôts est largement utilisée pour déposer des matériaux oxydes<sup>18</sup>.

Le dépôt de couches minces de **ZnO** par **PLD** a l'avantage de pouvoir utiliser des pressions d'oxygène élevées et celui de réaliser des films cristallins de haute qualité avec une vitesse de croissance élevée même à basse température. La microstructure, la cristallinité, l'orientation et les propriétés optiques des couches de ZnO sont d'autant meilleures que la pression d'oxygène est importante. L'élévation de pression peut réduire les défauts tels que les lacunes d'oxygène.

<sup>18</sup>F. Sánchez, U. Lüders, G. Herranz, I.C. Infante, J. Fontcuberta, M.V. Garcia-Cuenca, C Ferrater, M. Varela, Self-organization in complex oxide thin films: from 2D to OD nanostructures of SrRuO<sub>3</sub> and CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Nanotechnology 16 (2005) S190.

Matsubara *et al* ont montré que la conductivité et la transmission optique croissent avec la pression partielle d'oxygène. Ceci est dû à l'augmentation de la réactivité moléculaire du gaz oxygène incorporé dans les couches de ZnO. Les dépôts réalisés par cette technique ont une cristallinité et des propriétés structurales et optiques meilleures. Ceci est dû à la diminution des défauts et à l'augmentation de la taille des grains<sup>11</sup>.

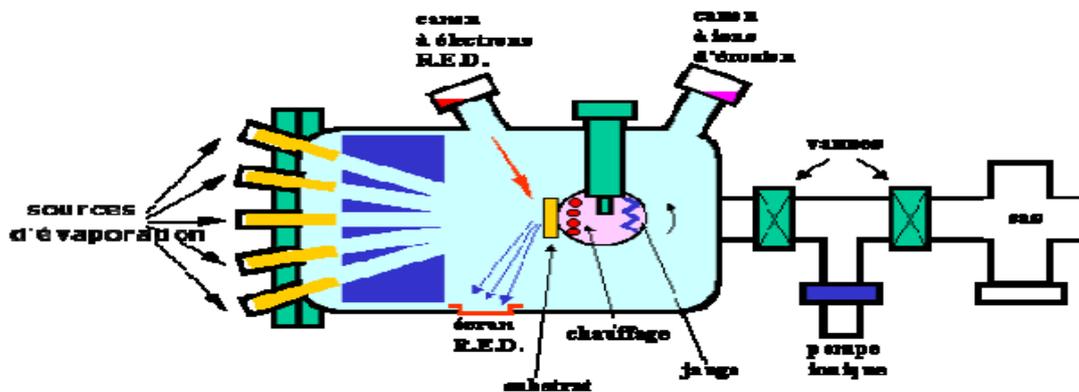
L'ablation laser a toutefois des limitations dues au manque de fiabilité des lasers, et de son coût élevé. Ceci profite à d'autres techniques plus aisées d'utilisation telle que la pulvérisation cathodique<sup>12</sup>



**Figure II.8:** Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser.

### b) L'építaxie par jet moléculaire

L'építaxie par jet moléculaire consiste à envoyer sous ultravide des flux contrôlés d'atomes ou de molécules sur la surface d'un substrat convenablement chauffé.



**Figure II.9:** Bâti d'építaxie par jet moléculaire.

<sup>11</sup>R. Bachelet, couches minces d'oxydes élaborées par voie sol-gel, építaxies et nanostructures par traitements thermiques post-dépôt. These doctorat, Université de linoges(2006).

<sup>12</sup>K. L. Chopra. S. Major, D.K. Panday, Thin Solid Films. 102-105 (1983).

L'utilisation d'un vide très poussé permet d'éviter tout choc ou contamination entre les espèces réactives et d'éventuels gaz résiduels.

Les espèces réactives sont obtenues à partir de sources contenues dans des cellules de Knudsen et évaporées sous vide par chauffage. Ces sources peuvent être de nature et de dopage différents.

En choisissant les sources, on peut réaliser des couches de structure très complexe comme des diodes laser.

L'épithaxie par jet moléculaire permet une croissance à plus basse température (typiquement de 400 à 800°C) que la VPE mais avec des vitesses de croissance faibles, de l'ordre de 0.1 à 1 µm/h.

Industriellement, cette technique très coûteuse ne concerne donc que des dispositifs à forte valeur ajoutée, mais elle est concurrente de l'épithaxie en phase vapeur dans le cas des semi-conducteurs III-V<sup>19</sup>.

### I.3.3. Comparaison des méthodes de dépôts PVD et CVD

Des couches et des revêtements de surface de même nature que ceux obtenus par un procédé **CVD** peuvent également être déposés à l'aide de procédés **PVD**<sup>20</sup>. Le **Tableau II.4** présente un comparatif récapitulatif de ces deux méthodes.

Les procédés **CVD** possèdent certains avantages par rapport aux procédés **PVD** mais également certaines limitations. Les procédés **PVD** fonctionnent à des pressions relativement basses. Le libre parcours moyen des espèces dans la phase gazeuse est généralement supérieur à la distance source-substrat et les trajectoires sont essentiellement rectilignes. Cependant les couches déposées sur des substrats dont la surface n'est pas rigoureusement plane ou sur lesquels des motifs ont été gravés n'ont pas une épaisseur constante. Les pressions de fonctionnement des procédés **CVD** sont plus élevées que les pressions utilisées pour des procédés **PVD**. En général, le libre parcours moyen des espèces en phase gazeuse est faible par rapport aux dimensions caractéristiques des motifs se trouvant sur la surface du matériau à recouvrir. De plus, le dépôt provient d'une réaction chimique qui a lieu sur cette dernière. La vitesse de cette réaction est également indépendante du substrat.

Par conséquent, les couches déposées par procédés **CVD** sont généralement uniformes. Les réacteurs **CVD** ne nécessitent pas l'utilisation de dispositifs pour ultravide comme c'est le cas pour les équipements de dépôt par évaporation sous vide. De ce fait, le coût des équipements et le coût de fonctionnement restent relativement faibles. Néanmoins, le procédé **CVD** présente quelques inconvénients. L'utilisation de précurseurs peu stables, pyrophoriques ou qui s'hydrolysent facilement à l'air, sont souvent dangereux et nocifs. De plus, les gaz produits au cours du dépôt des couches sont parfois toxiques et corrosifs. Le traitement des rejets gazeux conduit à un coût de fonctionnement supplémentaire. (Voir le **Tableau II.3**)

---

<sup>19</sup>Fatima. Abdo, Croissance de couches minces de silicium par épithaxie en phase liquide à basse température pour applications photovoltaïques. Thèse doctorat, Université de Lyon (2007).

<sup>20</sup>P. RICHARD, « Etude de l'adhésion de films minces par microscopie acoustique », Thèse de Doctorat, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne, 1996.

## CHAPITRE II : METHODES DE DEPOT DE COUCHES MINCHES DE ZnO

	Evaporation	Pulvérisation	Dépôt ionique	CVD
<b>Epaisseur ou vitesse de dépôt</b>	0,1 à 100 µm/h Epaisseur de 1 µm maximum	0,01 à 0,1 µm/h	1 à 100 µm/h	0,1 à 100 µm/h
<b>Porosité</b>	Très faible	Très faible	Très faible	Très faible
<b>Adhérence</b>	Médiocre	Bonne	Très bonne	Très bonne
<b>Pouvoir de recouvrement</b>	Bon à faible pression (au détriment de la vitesse)	Bon	Bon	Bon
<b>Matériaux déposés</b>	Tous métaux, alliages, céramiques	Tous métaux, alliages, céramiques	Tous métaux, alliages, céramiques	Tous métaux, alliages, céramiques
<b>Matériaux recouverts</b>	Tous matériaux : métaux, alliages, plastiques	Tous matériaux : métaux, alliages, plastiques	Tous matériaux : métaux, alliages, plastiques	Tous matériaux résistant à l'environnement chimique et à la température (plutôt matériaux réfractaires)
<b>Ambiance de dépôt</b>	$10^{-1}$ à $10^{-7}$ Torr	$10^{-3}$ à $10^{-3}$ Torr	$10^{-3}$ à $10^{-5}$ Torr	Gaz réactifs donc pression inférieure à une atmosphère
<b>Température de traitement</b>	Faible (quelques dizaines de degrés au dessus de la température ambiante)	Relativement faible mais peut augmenter si le traitement est long (100-150 °C)	Relativement faible mais peut augmenter si le traitement est long (100-150 °C)	600 à 1400 °C
<b>Pureté</b>	Très bonne si la pression est inférieure à $10^{-6}$ Torr	La pureté augmente quand la pression diminue	Des gaz provenant du bombardement peuvent être inclus dans le dépôt	Dépôts généralement très purs

**Tableau II.3** : Tableau comparatif des différents procédés PVD et CVD

### Remarque

- ✚ Le torr (**ou millimètre de mercure**) est une unité de mesure de la pression initialement définie comme la pression exercée à 0 °C par une colonne de 1 millimètre de mercure (**1 bar  $\approx$  750 Torr**).
- ✚ Distance moyenne parcourue par un atome entre deux collisions successives.

### Conclusion

À partir de ce chapitre nous avons donné une présentation assez générale sur les techniques de dépôts de couche mince de **ZnO**. Avec les avantages et les inconvénients de chaque méthode.

### Références

- <sup>1</sup> Sabrina Fourez. Caractérisation de couches minces par ondes de surface générées et détectées par sources lasers. Autre. Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambresis, 2013.
- <sup>2</sup> Y. Natsume, H. Sakata, T. Hirayama and H.J. Yanagita, Phys. StatusSolidi a, 148, 485 (1995).
- <sup>3</sup> H. Belkacemi, Dépôt et Caractérisations des Couches minces de ZnO Avec Différentes Sources de Zinc, Université Mohamed kheider-Biskra, p 5, 2011.
- <sup>4</sup> A.R. Elshabini-Riad and F.D. Barlow, 'Thin Film Technology Handbook', III series McGraw-Hill, 640 p, 1998.
- <sup>5</sup> A. Mennad, Les techniques de dépôt de couches minces et leurs applications, Centre de Développement des Energies Renouvelables, CDER 42004, Tipaza, Algeria.
- <sup>6</sup> T.P. Niesen and M.R. deGrüne, Solid State Ionics, 151 (2002) 61.
- <sup>7</sup> S. Peulon, D. Lincot. J. Electrochem. Soc, 145 (1998) 864.
- <sup>8</sup> Y. Natsume, H. Sakata, Materials Chemistry & Physics, 78 (2002) 170.
- <sup>9</sup> Y. PAULEAU, « Procédés chimiques de dépôt à partir d'une phase gazeuse », Hermes Science Publications, ISBN-10 : 2746209489, ISBN-13 : 978-2746209480, 2004.
- <sup>10</sup> K. Fatima, Étude des couches minces du trioxyde de bismuth Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> élaborées par la technique de pulvérisation chimique, mémoire de magister, Université d'Oran, 2011.
- <sup>11</sup> R. Bachelet, couches minces d'oxydes élaborées par voie sol-gel, épitaxies et nanostructures par traitements thermiques post-dépôt. These doctorat, Université de linoges(2006).
- <sup>12</sup> K. L. Chopra. S. Major, D.K. Panday, Thin Solid Films. 102-105 (1983).
- <sup>13</sup> K. MADJNOUN, Etude et réalisation de semiconducteur transporte ZnO dopé vanadium et oxyde de vanadium en couche mince pour applications photovoltaïques, université Mouloud MAMMERI, TIZI-OUZOU.
- <sup>14</sup> <http://ilm.univ-lyon1.fr/DÉPÔT SOL-GEL>.
- <sup>15</sup> A. Chennoufi, «L'effet de la molarité et de la température du substrat sur les propriétés des couches minces d'Oxyde d'Indium (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) par spray ultrasonique», mémoire de magister, Université Med Khider-Biskra, 2012.
- <sup>16</sup> P. CHABANE SARI Nasr-Eddine, Cours technologie MICROELECTRONIQUE, Master1.
- <sup>17</sup> A. Derbali, «L'effet de la distance du bec et la température du substrat sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO)», mémoire de magister, Université Med Khider-Biskra, 2011.
- <sup>18</sup> F. Sánchez, U. Lüders, G. Herranz, I.C. Infante, J. Fontcuberta, M.V. Garcia-Cuenca, CFerrater, M. Varela, Self-organization in complex oxide thin films: from 2D to ODnanostructures of SrRuO<sub>3</sub> and CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Nanotechnology 16 (2005) S190.
- <sup>19</sup> Fatima. Abdo, Croissance de couches minces de silicium par epatxie en phase liquide à basse température pour applications photovoltaïques. These doctorat, Université de Lyon (2007).
- <sup>20</sup> P. RICHARD, « Etude de l'adhésion de films minces par microscopie acoustique », Thèse de Doctorat, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne, 1996.
- <sup>21</sup> Abdellah Moustaghfir. Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate. Matériaux. Université Blaise Pascal – Clermont Ferrand II, 2004.
- <sup>22</sup> P. CHABANE SARI Nasr-Eddine, Cours technologie MICROELECTRONIQUE, Master1.
- <sup>23</sup> X. Wang, S. Yang, J. Wang, M. Li, X. Jiang, G. Du, X. Liu, R.P.H. Chang, J. Cryst. Growth, 226(2001) 123.
- <sup>24</sup> J. Ye, S. Gu, S. Zhu, T. Chen, L. Hu, F. Qin, R. Zhang, Y. Shi, Y. Zheng, J. Cryst. Growth, 243 (2002) 151.
- <sup>25</sup> B.J. Lokhande, P.S. Patil, M.D. Uplane, Mater.Lett, 57 (2002) 573.
- <sup>26</sup> R. Ayouchi, F. Martin, D. Leinen, J.R. Ramos-Barrado, J. Cryst, Growth, 247 (2003) 497.
- <sup>27</sup> J.W. Elam, Z.A. Sechrist, S.M. George, Thin Solid Films, 414 (2002) 43.

- <sup>28</sup> E.B. Yousfi, J. Fouache, D. Lincot, *App. Surf. Sci.*, 15 3 (2000) 223.
- <sup>29</sup> K. Saito, Y. Watanabe, K. Takahashi, T. Matsuzawa, B. Sang, M. Konagai, *Solar Energy, Materials and Solar Cells*. 49 (1997) 187-193.
- <sup>30</sup> J. Lu, Z. Ye, J. H. huang, L. Wang, B. Zhao, *App. Surf. Sci.*, 207 (2003)295.
- <sup>31</sup> S.J. Baik, J.H. Jong, C.H. Lee, W.Y. Cho, &K.S. Lim, *App. Phys. Lett.*, 70 (1997) 3516.
- <sup>32</sup> Y.C. Wang, I.C. Leu, M.H. Hon, *J. App. Phys.*, 95 (2004) 1444.
- <sup>33</sup> Abdelkader HAFDALLAH, Etude du dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray ultrasonique, Université Mentouri Constantine - Magister 2007.
- <sup>34</sup> T. Minami, S. Ida, T. Miyata, Y. Minamino, *Thin Solid Films*, 445 (2003) 268.
- <sup>35</sup> N. Nakamura, H. Nakagawa, K. Koshida, M. Niiya, *Proceeding of the 5th International Display workshops*, (1998) 511.
- <sup>36</sup> H. Koinuma, N. Kanda, J. Nishino, A. Ohtomo, H. Kuboto, M. Kawasaki, M. Yoshimto. *App. Surf. Sci.*, 109-110 (1997) 514.
- <sup>37</sup> P. Fons, K. Iwata, A. Yamada, L. Matsubara, S. Niki, K. Nakahara, T. Tanabe and H. Takasu. *App. Phys. Lett.*, 77 (2000) 1801.
- <sup>38</sup> T. Miyata, S. Ida, T. Minami, *J. Vac. Sci. Technol.*, A 21 (4) (2003) 1404
- <sup>39</sup> M. Meaudre. Thèse de doctorat d'état, université de Claude- Bernard-Lyon1, (1982).
- <sup>40</sup> K. Zineali. Thèse de magister, université de Houari Boumediene, Alger.
- <sup>41</sup> K. Matsubara, P. Fons, K. Iwata, A. Yamada, K. Sakurai, H. Tampo, S. Niki, *Thin Solid Films*, 431-432 (2003) 369.
- <sup>42</sup> T. Minami, S. Ida, T. Miyata, Y. Minamino, *Thin Solid Films*, 445 (2003) 268.

# ***CHAPITRE III***

## ***LES TECHNIQUES DE CARACTERISATION STRUCTURALES***

*« Le génie, c'est 1% d'inspiration et 99% de transpiration »  
Thomas Edison*

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés aux caractérisations structurales. Nous allons parler de La diffraction des rayons X "DRX", La microscopie électronique à balayage "MEB" et Le microscope électronique en transmission "MET".

### I. Les grandes familles des matériaux

Un matériau est une matière d'origine naturelle ou artificielle que l'homme façonne pour en faire des objets. On distingue quatre grandes familles de matériaux :

- **Les matériaux métalliques.** Ce sont des métaux ou des alliages de métaux.

Exemple :

- ✓ Fer, acier, aluminium, cuivre, bronze, fonte...
- ✓ Bronze : cuivre + étain
- ✓ Fonte : fer + 4% de C
- ✓ Acier : Fer + 1 % de C + un tout petit peu de nickel ....
- ✓ Laiton : cuivre + zinc

- **Les matériaux organiques.** Ce sont les matériaux d'origine animale, végétale ou synthétiques.

Exemple :

- ✓ Bois, coton, laine, papier, carton, matière plastique, le caoutchouc, le cuir...

- **Les matériaux minéraux.** Ce sont les roches, les céramiques et les verres.

Exemple :

- ✓ Céramique, porcelaine, pierre, plâtre, verre...

- **Les matériaux composites.** Ce sont des assemblages d'au moins deux matériaux non miscibles.

Exemple :

- ✓ Fibres de verre avec une résine comme du polyester,
- ✓ Béton armé : béton + acier,
- ✓ Kevlar : 2 plastiques mélangés, etc.)<sup>1</sup> (**Figure III.1**).



**Figure III.1 :** Les grandes familles des matériaux <sup>2</sup>

<sup>1</sup>famille-de-materiau.pdf, s. d.

<sup>2</sup>Site web, Les 3 grandes familles des matériaux - ppt video online télécharger.

## II. Technique de caractérisation

Il est indispensable pour appréhender un matériau de le caractériser, c'est-à-dire d'en analyser les propriétés. Il existe de nombreuses techniques de caractérisation des matériaux qui reposent sur différents principes physiques de base : les interactions rayonnement-matière, la thermodynamique et la mécanique<sup>3</sup>.

Nous rappelons ici brièvement les principes fondamentaux de ces techniques de caractérisation ainsi que leur intérêt.

### II.1. Caractérisations structurales

On désigne trois types de caractérisations structurales :

#### II.1.1. Diffraction de rayons X « DRX »

##### II.1.1.1. Historique

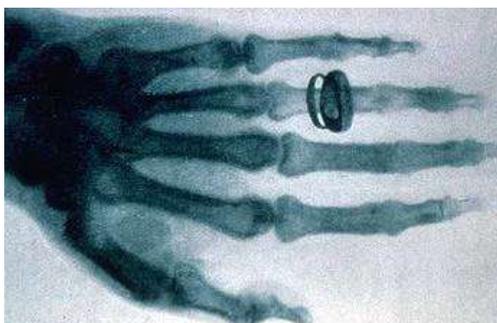
Découverts en 1895 par le physicien allemand Röntgen, les rayons X sont à la base de différentes techniques d'analyse comme la radiographie, la spectroscopie et la diffractométrie (**Figure III.2**).

Ces radiations électromagnétiques ont une longueur d'onde de l'ordre de l'Ångström

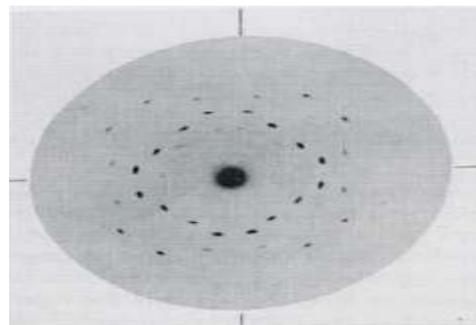
$$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$$

Un cristal est un agencement d'atomes, d'ions ou de molécules, avec un motif se répétant périodiquement dans les trois dimensions. Les distances interatomiques sont de l'ordre de l'Ångström, du même ordre de grandeur que les longueurs d'onde des rayons X : un cristal constitue donc un réseau 3D qui peut diffracter les rayons X.

En 1913, William Lawrence Bragg et son père Sir William Henri Bragg utilisèrent ce rayonnement pour déterminer la structure cristalline de **NaCl** puis celles de nombreux autres sels métalliques (**Figure III.3**). Ils reçurent conjointement le prix Nobel de Physique en 1915 pour leurs contributions à « **l'analyse de la structure cristalline au moyen des rayons X** ».



**Figure III.2** : 1895 – Découverte par C.W. Röntgen



**Figure III.3** : 1912 – Premiers clichés XRD par Laue, Bragg

<sup>3</sup>Caractérisation d'un matériau, *Wikipédia*, 19 novembre 2017.

### II.1.1.2. Le rayonnement X

Le rayonnement X est produit lorsque des électrons de haute énergie frappent un atome, et provoquent des transitions électroniques. Les électrons des couches internes sont déplacés de leurs orbites, et remplacés par des électrons de couches plus externes. L'excès d'énergie est transféré sous forme de photons<sup>4</sup>. (Figure III.4)

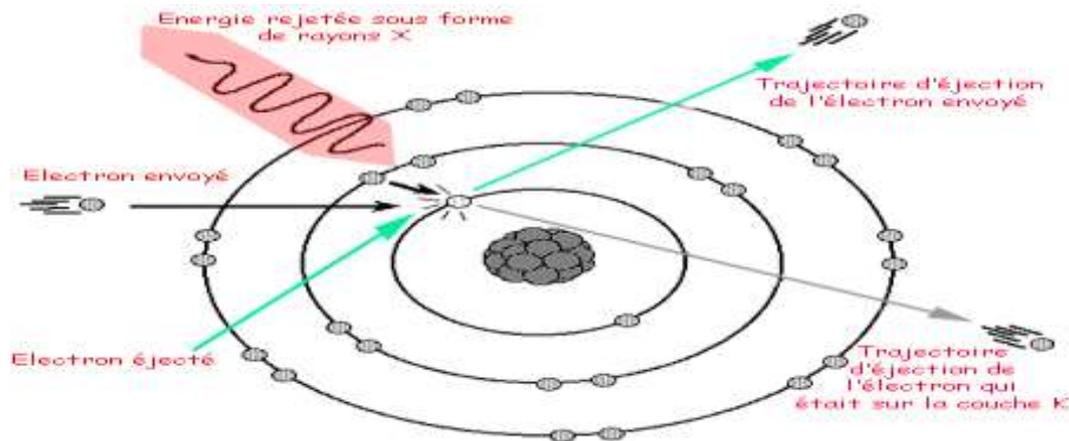


Figure III.4 :L'émission des rayons X<sup>5</sup>

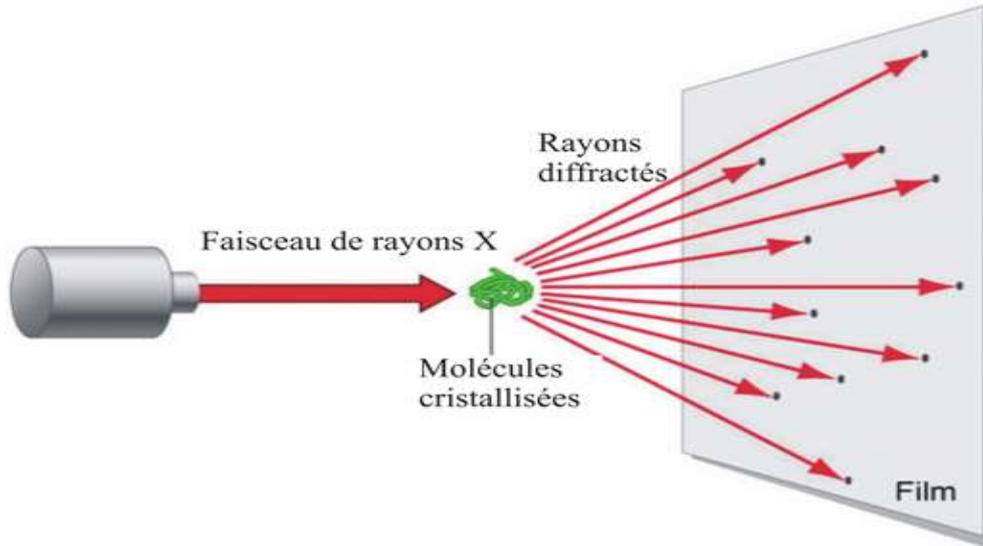
### II.1.1.3. Principe de fonctionnement

La diffraction des rayons X (XRD, abréviation de l'anglais « *X-ray diffraction* ») est une puissante technique sans effets destructeurs destinée à caractériser les matériaux **cristallins**. Elle donne des informations sur les structures, les phases, les orientations privilégiées du cristal (texture) et d'autres paramètres structuraux comme la taille moyenne du grain, la cristallinité, la tension et les défauts des cristaux. Les pics de diffraction des rayons X sont produits par interférence constructive d'un faisceau monochromatique de rayons X diffusé à des angles spécifiques de chaque jeu de plans réticulaires compris dans un échantillon. Les intensités des pics sont déterminées par la distribution des atomes à l'intérieur du réseau. Par conséquent, le schéma de diffraction des rayons X est l'empreinte digitale du dispositif atomique périodique dans un matériau donné. Une recherche dans la base de données standard ICDD des schémas de diffraction des rayons X permet de faire une identification rapide de phase dans une grande quantité d'échantillons cristallins.<sup>6</sup>(Figure III.5)

<sup>4</sup>L3-ENS-Mineralo4.pdf, s. d

<sup>5</sup>Les Rayons X : Radiographie, mammographie et scanner,tpe-imagerie-medicale,2013-2014.

<sup>6</sup>Eaglabs, Diffraction des rayons X, analyse XRD.



**Figure III.5:** Diffraction des rayons X<sup>7</sup>

### II.1.1.3.1. La loi de Bragg

Chacun des faisceaux diffractés se comporte en ce qui concerne sa direction comme s'il était réfléchi selon la loi classique de la réflexion sur l'un des plans réticulaires du cristal : chaque plan cristallographique joue le rôle de miroir et réfléchit environ  $10^{-1}$  à  $10^{-3}$  pour cent de la radiation incidente.

Considérons un faisceau de rayon X de longueur d'onde  $\lambda$  tombant avec une incidence  $\theta$  sur une famille de plans cristallins ( $hkl$ ) définis par leur distance inter-réticulaire  $d_{hkl}$ .

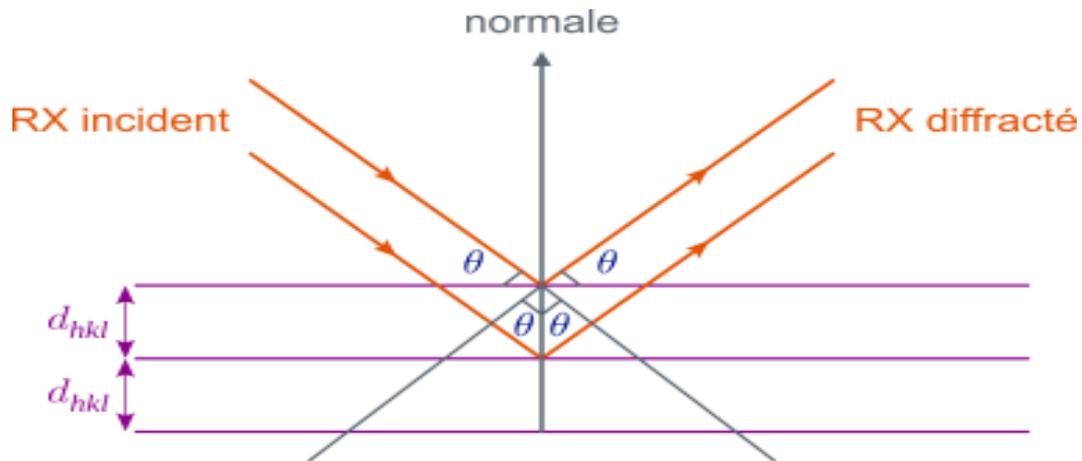
Il y a diffraction si la loi suivante, appelée loi de Bragg, est vérifiée :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \cdot \lambda$$

où  $n$  est un nombre entier positif appelé ordre de la diffraction.

On peut démontrer la loi de Bragg en considérant la figure suivante. La différence de marche entre les deux faisceaux diffractés par deux plans réticulaires consécutifs est égale à  $2d_{hkl} \sin \theta$ . Une interférence additive apparaît lorsque cette différence de marche est un multiple entier  $n$  de la longueur d'onde  $\lambda$ . (**Figure III.6**)

<sup>7</sup>Christophe Aronica, Erwann Jeanneau, Catherine Simand, la-cristallographie-et-la-diffraction-aux-rayons-x, 2009.



**Figure III.6 :**Principe de la caractérisation par diffraction des rayons X<sup>8</sup>

L'échantillon est irradié par un rayonnement électromagnétique issu d'un tube à rayons X. Les ondes sont diffractées par les cristaux de l'échantillon et détectées à l'aide d'unRemarquons que les plans cristallins réels ont des indices de Miller premiers entre eux, les autres étant des plans fictifs. Par exemple dans le réseau cubique, les plans (111) sont des plans matériels alors que les plans 222 sont des plans fictifs. Il vient :

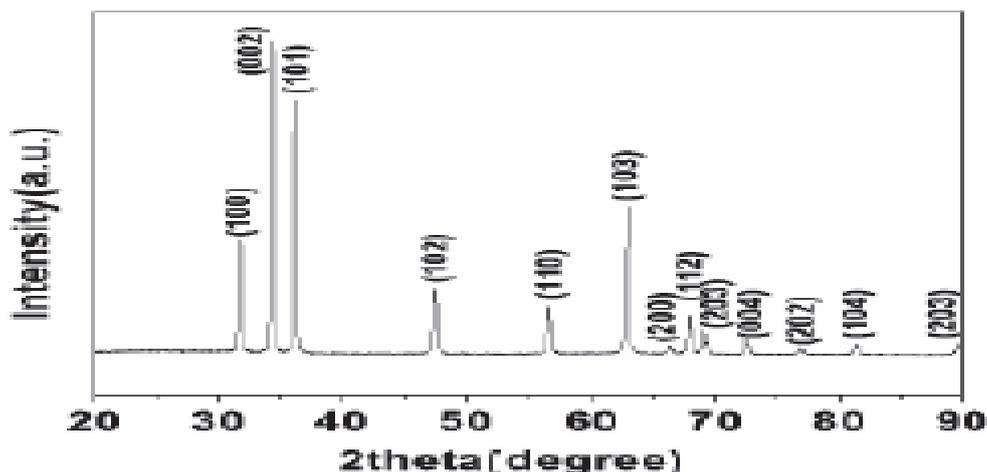
$$d_{111} = \frac{a}{\sqrt{1^2 + 1^2 + 1^2}} = \frac{a}{\sqrt{3}} = 2 * \frac{1}{2} * \frac{a}{\sqrt{3}} = 2 * \frac{a}{\sqrt{12}} = 2 * \frac{a}{\sqrt{2^2 + 2^2 + 2^2}} = 2d_{hkl}$$

En conclusion, la diffraction d'ordre  $n$  sur les plans matériels d'indices  $(hkl)$  d'espace  $d$  est équivalente à la diffraction d'ordre 1 sur les plans fictifs  $(nh, nk, nl)$  d'espace  $d' = d/n$ .<sup>9</sup>

Nous montrons dans la **Figure III.7**, un exemple de diffractogramme obtenu sur un film composé de nanotubes de **ZnO**. Le diffractogramme présente plusieurs pics qui correspondent aux différents plans diffractés dans une structure hexagonale. Particulièrement, le pic (002) représente l'axe  $c$ , une croissance préférentielle perpendiculaire au plan de la surface du substrat.

<sup>8</sup><http://deuns.chez.com/sciences/drx/drx4.html>

<sup>9</sup>la loi de Bragg, nte.mines-albi.

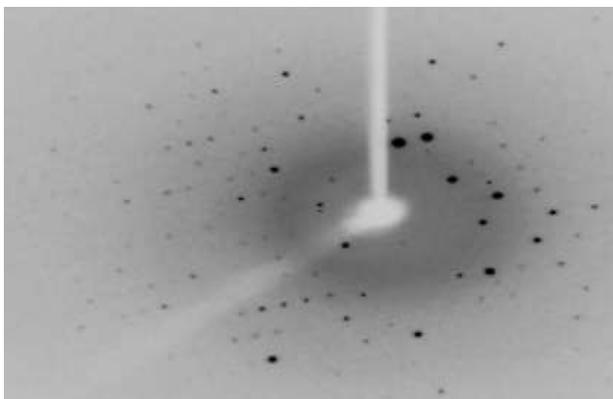


**Figure II.7 :** Exemple de diffractogramme de nanotubes de **ZnO** en faisceaux faisant apparaitre une structure hexagonale<sup>10</sup>

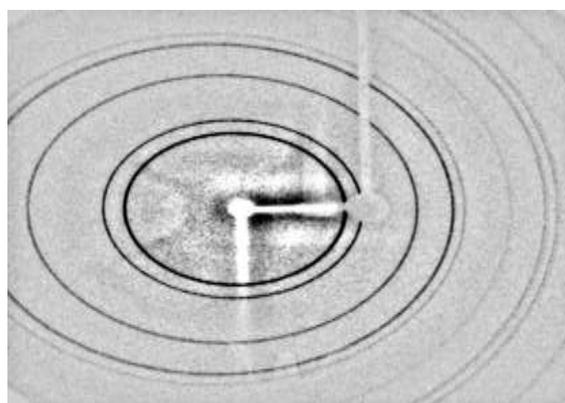
#### II.1.1.4. Nature de l'échantillon

Nous venons de mettre en place les outils théoriques de description d'un cristal et de ses interactions avec les rayons X. Nous allons maintenant montrer en détail la mise en œuvre expérimentale par deux méthodes différentes, selon la nature de l'échantillon à analyser : soit un *monocristal* (dimension de l'ordre de 0,1 mm), soit une poudre cristalline (ensemble de cristaux microscopiques). L'exposition d'un monocristal à un faisceau de rayons X produit une image constituée de taches de diffraction bien définies (**Figure III.8**). Les nombreuses orientations des petits cristaux d'une poudre produisent un très grand nombre de taches groupées en cercles concentriques autour du point  $\theta = 0$ , du fait de la symétrie de révolution autour de la direction du faisceau incident (**Figure III.9**).

##### II.1.1.4.1. Les monocristaux



**Figure III.8 :** Image obtenue lors d'une exposition d'un monocristal à un faisceau de rayons X



**Figure III.9:** Image obtenue lors d'une exposition d'une poudre cristalline à un faisceau de rayons X

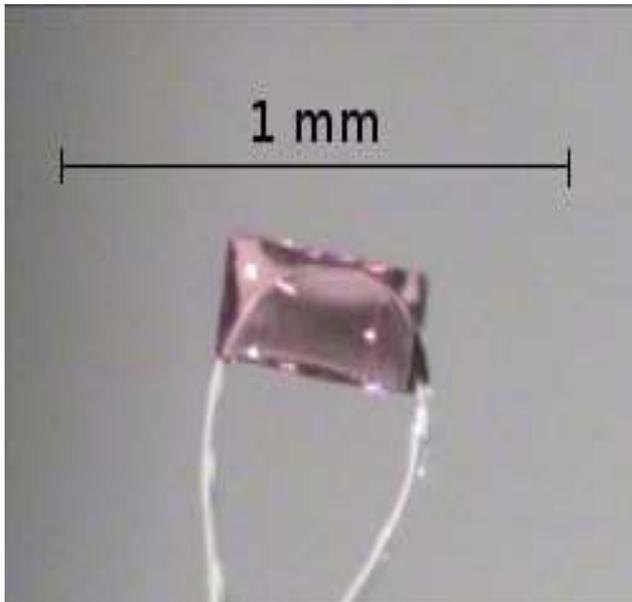
<sup>10</sup>J.H. Yang, J.H. Zheng, H.J. Zhai, L.L. Yang, L. Liu, M. Gao, *Solvothermal growth of highly oriented wurtzite-structured ZnO nanotube arrays on zinc foil*, Cryst. Res. Technol. 44 (2009) pp. 619-623.

Un monocristal est composé d'un seul arrangement périodique du même motif. Les cristaux usuels sont constitués d'un amoncellement irrégulier de nombreux monocristaux.

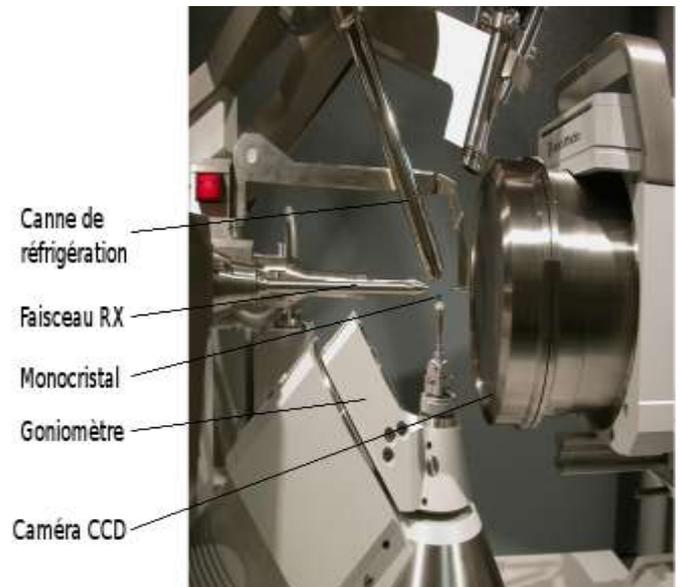
Les cristaux étant des systèmes anisotropes compte tenu de leurs paramètres de maille différents (hormis dans le cas du cubique), ils ont une direction privilégiée pour la propagation de la lumière ; c'est ce qui provoque le phénomène de biréfringence

### II.1.1.4.2. La technique

Le cristal sélectionné est monté sur le diffractomètre, soit à l'aide d'un lasso (**Figure II.10**), soit à l'aide de pâte à modeler pour les plus gros monocristaux (de l'ordre du cm). L'ensemble est fixé sur une tête goniométrique, ce qui va permettre de faire tourner le cristal dans les 3 dimensions et ainsi faire varier l'angle  $\theta$ . Si le cristal est sensible à l'air, on l'insère dans un tube capillaire rempli de sa solution mère. Cela évite tout contact avec l'oxygène et l'humidité de l'air. On peut également envoyer un flux d'azote liquide grâce à une canne de réfrigération pour travailler à la fois à basse température et sous atmosphère inerte (**Figure II.11**).



**Figure III.10** : Monocristal monté sur un lasso



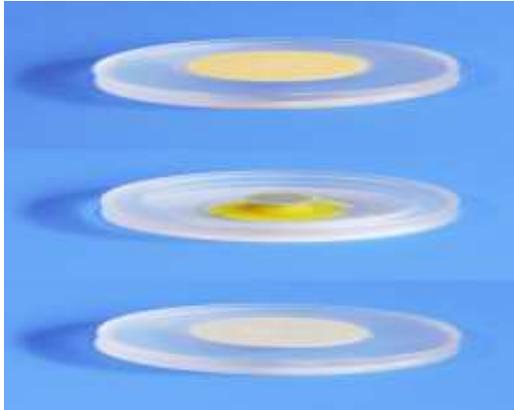
**Figure III.11** : Monocristal monté sur de la pâte à modeler sur le diffractomètre

Si l'échantillon n'est pas monocristallin, on utilise une autre technique qui est la diffraction sur poudre.

Cette technique permet une analyse rapide et non destructive d'un mélange de phases cristallines. Elle est donc très largement utilisée dans de nombreux domaines tels que la minéralogie, la biologie, l'archéologie, la pharmacologie, ...

### II.1.1.4.3. Poudres cristallines

Une poudre est constituée de microcristaux présentant idéalement toutes les orientations cristallines possibles (**Figure III.12(a)**). Il en résulte que l'espace réciproque observé pour un monocristal est projeté selon une seule dimension. L'image de diffraction d'une poudre formée d'une phase cristalline est constituée de cercles spécifiques de la phase (**Figure III.12(b)**).



**Figure III.12(a)** : Échantillons de poudres sur différents supports

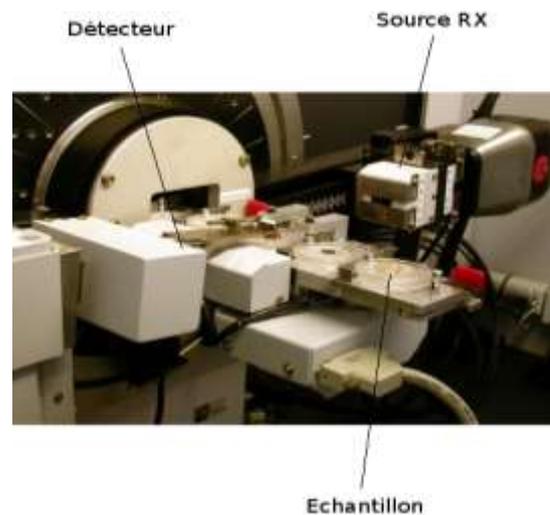


**Figure III.12(b)** : Échantillons sous atmosphère inerte

L'échantillon reste fixe et le balayage en angle  $\theta$  est effectué grâce aux mouvements de la source et du détecteur autour de l'échantillon. voir (**Figure III.14**)<sup>11</sup>



**Figure III.13**: Diffractomètre pour poudre



**Figure III.14** : Zoom autour du détecteur

<sup>11</sup>Diffraction-rayons-X-techniques-determination-structure, culturesciencesphysique.ens-lyon.

### II.1.1.5. Principales applications de l'analyse DRX

- Identification/quantification de la phase cristalline,
- Mesure de la taille moyenne du cristal, de la tension ou des effets de microtension dans les échantillons de densité globale et dans les échantillons de couche mince,
- Quantification de l'orientation privilégiée (texture) dans les couches minces, dans les piles multicouches et dans les pièces fabriquées,
- Détermination du ratio de matériaux cristallins par rapport aux matériaux amorphes dans les matériaux à densité globale et dans les échantillons à couche mince.

#### II.1.1.5.1. Utilisations idéales

- Identification de phase d'une grande quantité d'échantillons de densité globale et de couche mince,
- Détection de phases minoritaires cristallines (à des concentrations supérieures à > ~1%),
- Détermination de la taille des cristallites pour les couches polycristallines et les matériaux polycristallins,
- Détermination du pourcentage de matériaux sous forme cristalline par rapport aux pourcentages de matériaux amorphes,
- Mesure inférieure au milligramme d'échantillons de poudre libre ou de solution sèche pour l'identification de phase,
- Analyse de couche d'une minceur de 50 angströms pour observer la texture et les comportements de phase,
- Détermination de la tension et de la composition des couches minces épitaxiales,
- Détermination de la coupe en surface dans des matériaux monocristallins,
- Mesure de la contrainte résiduelle dans les métaux et la céramique sous forme de densités globales.

#### II.1.1.6. Points forts

- Sans effets destructeurs,
- Mesure quantitative du contenu des phases et orientation de la texture,
- Exigences minimales ou inexistantes de préparation des échantillons,
- Conditions ambiantes pour toute l'analyse.

#### II.1.1.7. Limites

- Ne peut identifier les matériaux amorphes
- Pas d'informations sur le profil en profondeur
- Taille minimum de réglage (spot size) de ~50 $\mu\text{m}$ <sup>12</sup>

Enfin, La diffraction des rayons X est une technique très puissante car elle permet de déterminer les positions des atomes dans un cristal, mais elle nécessite l'obtention de monocristaux. À l'heure actuelle, la technique Riedvelt se développe pour résoudre des structures à partir de poudres cristallines. Elle n'est pas encore utilisable pour la résolution de grosses structures (plus de dix atomes). Toutefois, tout cela ne s'applique qu'aux composés

---

<sup>12</sup>Diffraction des rayons X, Eaglabs.

cristallins. Aussi, des techniques de résolution à partir de poudre amorphe par résonance magnétique nucléaire (RMN) sont l'objet de recherches mais nécessitent encore l'utilisation des paramètres mesurés par diffraction des rayons X.

### II.1.2. Microscope électronique à balayage MEB

#### II.1.2.1. Définition

Le microscope électronique à balayage est un microscope électronique qui permet de visualiser des objets en relief.<sup>13</sup> (Figure III.15)

La microscopie électronique à balayage MEB (ou « Scanning Electron Microscopy » SEM) est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces. Elle est fondée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un très fin pinceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée et permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champ.

La MEB utilise, en complément, les autres interactions des électrons primaires avec l'échantillon : émergence des électrons rétrodiffusés, absorption des électrons primaires, ainsi que l'émission de photons X et parfois celle de photons proches du visible. Chacune de ces interactions est souvent significative de la topographie et/ou de la composition de la surface.<sup>14</sup>



Figure III.15: MEB enmission de champ S4700 (SEM field emission S4700)<sup>15</sup>

#### II.1.2.2. Principe

Le fonctionnement du microscope est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction". Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents.

<sup>13</sup>Définition | Microscope électronique à balayage - MEB - SEM | Futura Santé.

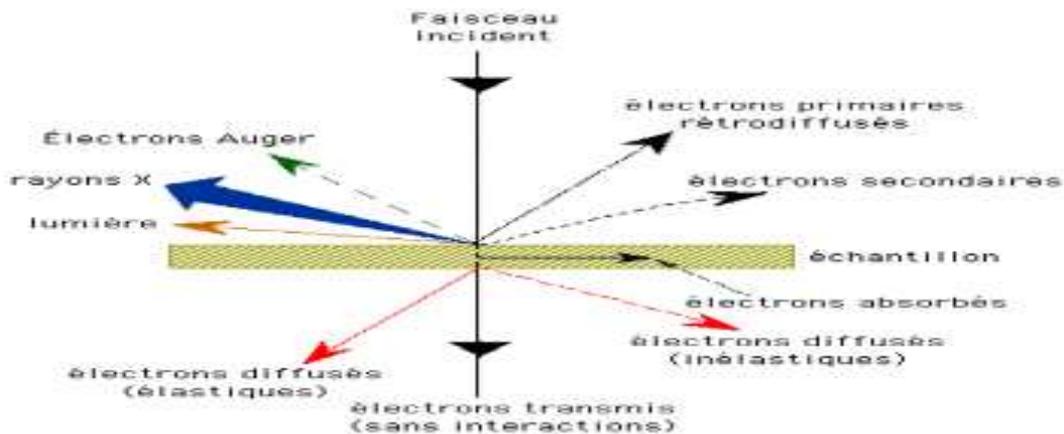
<sup>14</sup>RUSTE, Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement.

<sup>15</sup>Julien B, Benjamin M, Ludovic R, projet tutoré, Les microscopes électroniques, 2011-2012.

Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires :

- Réémission d'électrons et de photons
- Absorption d'électrons
- Courants induits
- Potentiels électriques
- Élévation de température locale
- Vibration du réseau

La **Figure III.16** illustre l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi (par ex. des inclusions sur une surface de rupture).

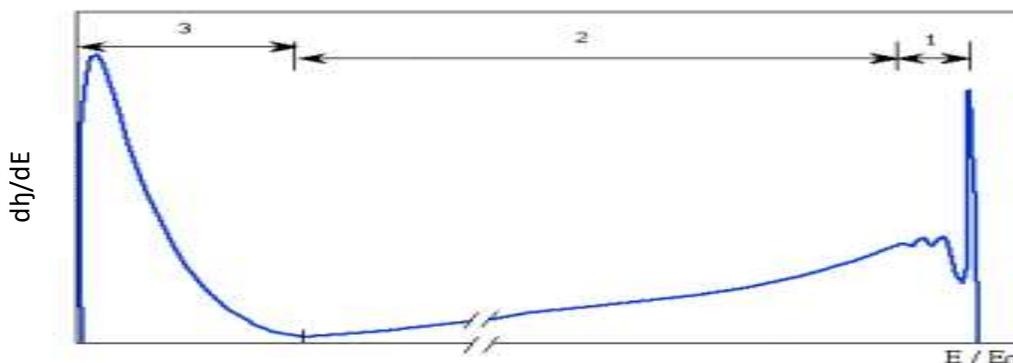


**Figure III.16** : l'ensemble de radiation de MEB

En principe un microscope électronique à balayage possède 3 détecteurs : un d'électron secondaire, un d'électrons rétro-diffusés et un de photons "X". Les émissions non détectées se dissipent en chaleur dans les parois de la chambre de l'échantillon ou sont mises à la terre.

Si on fait une spectroscopie d'électrons réémis par l'échantillon, la courbe obtenue présente 2 pics :

- 1 pic de faible énergie (< 50 eV) : c'est le pic des électrons secondaires
- 1 pic de forte énergie (> 50 eV) : c'est le pic des rétro-diffusés.



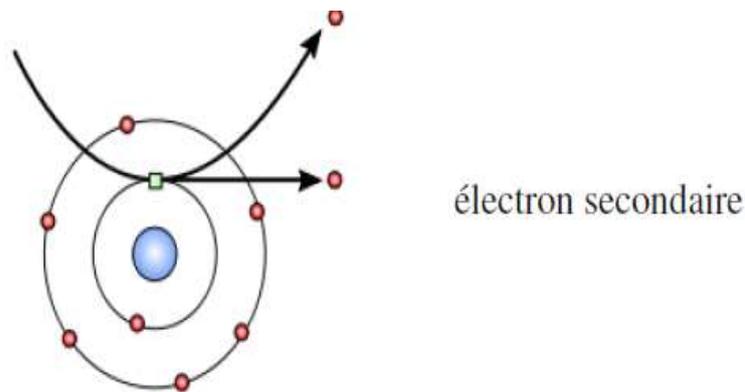
Distribution en énergie des électrons émis par l'échantillon

**Figure III.17** : Distribution en énergie des électrons émis par l'échantillon

### II.1.2.2.1. Les électrons secondaires

Les électrons secondaires sont créés par le passage d'un électron incident près d'un atome. L'électron incident peut transmettre une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier électron. L'énergie cinétique de ce dernier ne peut excéder 50 eV. Chaque électron incident peut créer plusieurs électrons secondaires.

De part leurs faibles énergies, seuls les électrons secondaires émis proche de la surface (< 10 nm) peuvent s'échapper de l'échantillon et être recueillis par le détecteur. La moindre variation topographique va modifier la quantité d'électrons secondaires collectés. (**Figure III.18**)



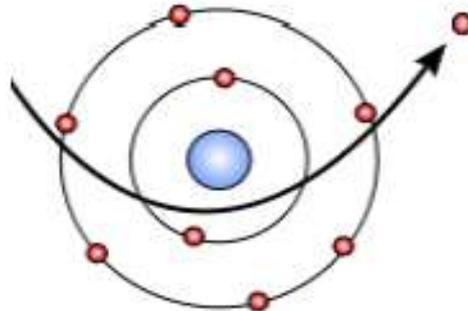
**Figure III.18** : Emission d'un électron secondaire (wikimediacommons 2006)

### II.1.2.2.2. Les électrons rétro-diffusés

Les électrons rétro-diffusés sont causés par la collision entre un électron incident et un atome de l'échantillon. Ce sont des électrons primaires qui ont réagi de façon élastique avec des noyaux d'atomes de l'échantillon. Ils sont dispersés dans toutes les directions avec une faible perte d'énergie.

Du fait de leur forte énergie, les électrons rétro-diffusés récupérés peuvent provenir d'une plus grande profondeur que celle des électrons secondaires. Ils ont une sensibilité topographique nettement inférieure.

Du fait de leur origine, la quantité d'électrons rétro-diffusés croît avec le numéro atomique des atomes constitutifs de la cible. (**Figure III.19**)

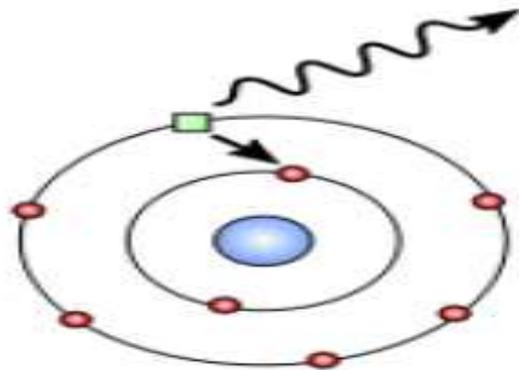


**Figure III.19** : Emission d'un électron rétro-diffusés (wikimediacommons 2006)

### II.1.2.2.3. Les Rayons X (ou photons X)

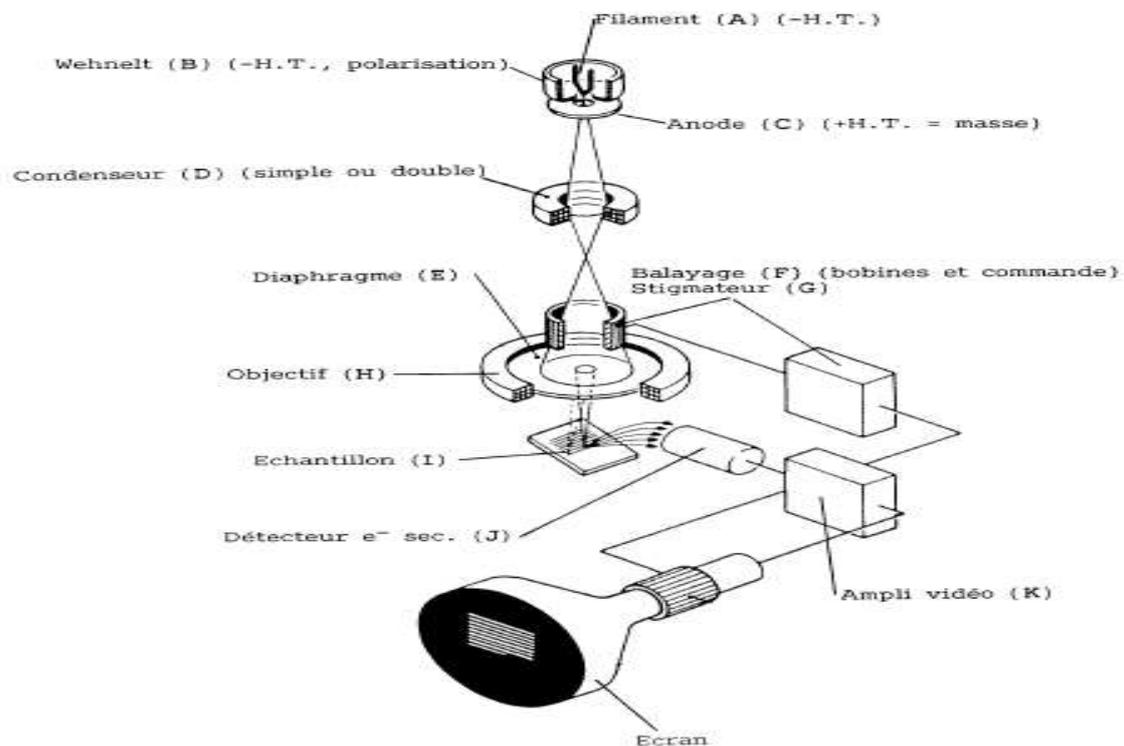
L'émission d'un photon X permet à un atome ionisé sous l'impact du faisceau d'électrons, de revenir à l'état fondamental. Quand un électron d'une couche interne d'un atome a été éjecté, un électron d'une couche plus externe va combler la lacune. La différence d'énergies entre ces deux couches va provoquer l'émission d'un photon X.

Les photons X possèdent une énergie caractéristique propre à chaque élément qui les a émis. Ces photons sont recueillis et classés suivant leurs énergies (EDS) ou leurs longueurs d'onde (WDS) pour donner des informations sur la composition de l'échantillon. Ils sont très pénétrants et sont émis d'une poire d'interaction de l'ordre du micron cube. (**Figure III.20**)



**Figure III.20** : Emission d'un photon X (wikimediacommons 2006)

### II.1.2.3. Fonctionnement



**Figure II.21** : Schéma d'un MEB(Wikimedia)

### II.1.2.3.1. Le canon à électrons

Le canon sert à produire les électrons primaires. Comme dans la majorité des cas le microscope XL 30 utilise une triode thermoélectronique.

La cathode est un filament de tungstène en forme de V. Il est chauffé à environ 2700°K et il a une durée de vie de 40 à 120 heures. Le filament est entouré d'un cylindre : le wehnelt et en dessous se trouve l'anode percée comme le wehnelt d'une ouverture pour laisser passer le faisceau électronique. L'anode est à la masse, le filament est à une haute tension (pour le XL 30 entre 1 KV et 30 KV) ; le potentiel du wehnelt diffère de celui du filament de quelques centaines de volts. Il sert à régler l'intensité du faisceau électronique et il ramène les électrons émis sur l'axe optique formant le "cross-over" qui joue le rôle de source virtuelle d'électrons. Les électrons sont ensuite accélérés vers l'anode.

### II.2.3.2. La colonne électronique

La colonne électronique est essentiellement constituée de trois lentilles électromagnétiques. Ces lentilles sont destinées à focaliser le faisceau primaire en un spot ponctuel. Les meilleures performances sont obtenues lorsqu'on peut focaliser un courant intense dans une tache aussi petite que possible. Les paramètres importants sont la brillance du faisceau (qui dépend du canon) et les propriétés optiques de la dernière lentille focalisant (l'objectif).

Dans la colonne électronique se trouvent aussi les bobines de déflexion qui permettent le balayage de l'échantillon par le faisceau.

### II.1.2.3.3. Le détecteur d'électrons secondaires

La détection des électrons secondaires s'effectue grâce à un détecteur dont on doit le principe à Everhart et Thornley (1960). Ce détecteur utilise un des meilleurs systèmes d'amplification de courant : le photomultiplicateur.

Les électrons secondaires sont attirés par le collecteur (+ 300V) et sont ensuite accélérés vers le scintillateur (10 kV) qui absorbe les électrons et émet des photons. Ceux-ci arrivent dans le photomultiplicateur à travers un guide de lumière. Dans le photomultiplicateur, les photons sont convertis en électrons qui vont très vite se multiplier grâce à une succession de dynodes. Le gain de ce détecteur est de l'ordre de 10<sup>6</sup>.

### II.1.2.3.4. Le détecteur d'électrons rétro-diffusés

Le détecteur d'électrons rétro-diffusés est constitué de diodes silicium. Il comporte deux secteurs sensibles de même surface (A=B). Cela permet 2 modes de fonctionnement :

- **A+B : mode composition**  
Les images obtenues d'un échantillon poli mettent en évidence les phases qui le constituent.
- **A-B : mode topographique**  
Les signaux provenant de la composition s'annulent et il reste ceux venant de la topographie qui s'ajoutent.

### II.1.2.3.5. Le détecteur de rayons X (EDS)

Le détecteur de rayons X est un détecteur en énergie. Il s'agit d'une diode silicium dopé au lithium.

Chaque photon qui arrive dans la diode va provoquer en sortie une impulsion de tension proportionnelle à l'énergie de ce photon X.

Le spectre X obtenu est un histogramme du nombre des impulsions en fonction de leur hauteur (c'est-à-dire de l'énergie des photons X).

### II.1.2.3.6. La formation de l'image

Dans un microscope électronique à balayage, l'image est obtenue séquentiellement point par point en déplaçant le faisceau d'électrons primaires sur la surface de l'échantillon. L'image est alors reconstruite en utilisant le signal généré par les différents détecteurs pour moduler la brillance d'un tube cathodique.

Le rapport entre le format de l'écran et celui de la zone balayée sur l'échantillon détermine le grandissement.

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un appareil d'analyses, pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide.<sup>16</sup>

### II.1.2.4. Domaine d'application

La **Microélectronique** et les **nanotechnologies** utilisent massivement le MEB comme outil d'observation. En revanche, pour l'observation et la manipulation d'atome individuellement, c'est *un microscope à effet tunnel* qui est utilisé dans les nanotechnologies.

Les **Sciences des matériaux** ont recours au MEB pour étudier les micro-structures de matériaux ainsi que leur surface de manière à mieux comprendre certaines propriétés physiques et mécaniques.

La **Biologie** utilise également des MEB en plus des microscopes optiques traditionnels qui sont utilisés pour observer les cellules. Le MEB permet d'obtenir des images de micro-organismes comme des bactéries ou des virus. Il est également utilisé pour observer des détails de plantes ou d'insectes.<sup>17</sup>

---

<sup>16</sup>mssmat.ecp.fr, Microscope électronique à balayage.

<sup>17</sup>Le MEB : Microscope Electronique à Balayage ». La Science Pour Tous (blog), 29 avril 2010.

### II.1.3. Microscope électronique en transmission (MET)

#### II.1.3.1. Définition

La microscopie électronique en transmission (ou MET, en anglais TEM pour *Transmission Electron Microscopy*) est une technique de microscopie où un faisceau d'électrons est « transmis » à travers un échantillon très mince. Les effets d'interaction entre les électrons et l'échantillon donnent naissance à une image, dont la résolution peut atteindre 0,08 nanomètre. Les images obtenues ne sont généralement pas explicites, et doivent être interprétées à l'aide d'un support théorique. L'intérêt principal de ce microscope est de pouvoir combiner cette grande résolution avec les informations de l'espace de Fourier, c'est-à-dire la diffraction. Il est aussi possible d'étudier la composition chimique de l'échantillon en étudiant le rayonnement X provoqué par le faisceau électronique. Contrairement aux microscopes optiques, la résolution n'est pas limitée par la longueur d'onde des électrons, mais par les aberrations dues aux lentilles magnétiques.<sup>18</sup>

Le microscope électronique en transmission est un microscope électronique permettant de visualiser des objets bien plus petits que des cellules.<sup>19</sup>



**Figure III.22:** MET JEOL 2100F, IPCMS, Strasbourg<sup>20</sup>

<sup>18</sup>Microscopie électronique en transmission, wikipedia.

<sup>19</sup>Définition | Microscope électronique en transmission - MET | Futura-sciences Santé.

<sup>20</sup>Microscope électronique à transmission, 2012.

### II.1.3.2. Principe

Le microscope électronique en transmission (MET ou TEM en anglais) utilise un faisceau d'électron à haute tension, (de l'ordre de 50.000 à 3.000.000 V ) émis par un canon à électrons. Des lentilles électromagnétiques sont utilisées pour focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon. En traversant l'échantillon et les atomes qui le constituent, le faisceau d'électrons produit différentes sortes de rayonnements. En général, seuls les électrons transmis sont alors analysés par le détecteur, qui traduit le signal en image contrastée.

Les échantillons doivent être préparés selon un protocole précis, qui doit à la fois conserver sa structure et être conducteur pour laisser passer le faisceau d'électrons. Des coupes très fines de l'échantillon sont réalisées à l'ultramicrotome (de 60 à 100 nanomètres). Des colorations aux métaux lourds sont également possibles pour augmenter les contrastes de structures particulières des échantillons, préalablement placées sur des grilles d'observation<sup>21</sup>. (Figure III.23)

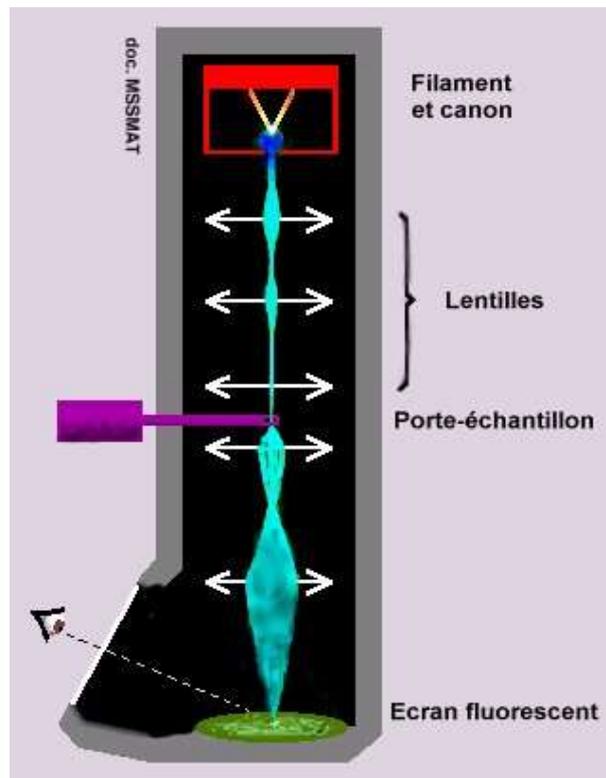


Figure III.23 : Schéma d'un M.E.T

<sup>21</sup>Principes, microscopeélectroniqueatransmission, mssmat, ecp.

### II.1.3.3. Fonctionnement

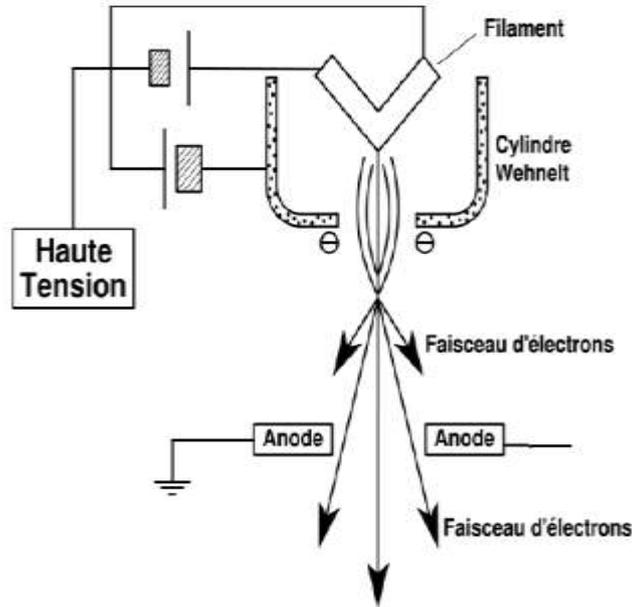


Figure III.24 : Le canon à électrons (wikimedia)

#### II.1.3.3.1. Le canon a electrons

Les électrons sont produits par 3 sources : **W**, **LaB<sub>6</sub>** et **FEG**.

- Par une cathode chaude a **effet thermoïonique**, lors du chauffage d'un filament de tungstène (W) a  $\sim 2700\text{K}$ , ou d'un cristal d'hexaborure de lanthane (LaB<sub>6</sub>, lanthanumhexaboride ou "lab six") a  $\sim 1800\text{K}$ . Les électrons sont accélérés par la forte tension d'une anode positive (jusqu'a 200 kV dans le JEOL 2100F, jusqu'a 300 kV dans le Philips CM30 avec LaB<sub>6</sub> et aussi 3MeV).
- Par une cathode froide a **émission de champ**. Ils sont arrachés par effet tunnel, d'une pointe en W extrêmement fine, sous une tension de  $\sim 1\text{ kV}$ . La source s'appelle canon a émission de champ (canon FEG, Field Emission Gun).
- **Le Wehnelt** est un cylindre autour de la pointe. Il est a un potentiel légèrement négatif (qq 10kV) pour focaliser les électrons.

#### II.1.3.3.2. L'objet

A une épaisseur très mince :  $\sim 100, 200\text{nm}$

#### II.3.3.3. L'écran

D'observation est un écran fluorescent qui émet de la lumière jaune/verte sous l'impact des électrons ou un film photographique ou une caméra.

#### II.1.3.3.4. Les lentilles encadrant l'objet

##### ➤ Une lentille ou bobine magnétique

Est formée par un enroulement de spires parcourues par un courant. Elle permet de déplacer le faisceau d'électrons. Les champs magnétiques créés sont de l'ordre du tesla.

### ➤ Les lentilles 1 et 2

Elles changent la densité du courant d'électrons et l'ouverture du faisceau et permettent de condenser le faisceau sur quelques nm jusqu'à 0,1 mm de la surface de l'objet. Plus la tache électronique est réduite, plus l'analyse est précise et le grandissement du microscope élevé.

### ➤ Un jeu de lentilles

En aval de l'échantillon forme l'image agrandie de l'objet.

### ➤ La lentille – objectif

La plus proche de l'échantillon a une distance focale de l'ordre du mm. La résolution en dépend. Dans le plan focal de la lentille objectif, se forme la figure de diffraction, représentant les caractéristiques géométriques de l'objet et notamment sa périodicité.

#### II.1.3.3.5. L'image observée de l'objet est celle obtenue

- Soit dans le plan focal de la lentille objectif, dans le mode diffraction,
- soit dans le plan image de la lentille objective, dans le mode image.

#### II.1.3.4. Application

Si la préparation des échantillons est plus longue et plus contraignante que pour une microscopie optique, la résolution offre une vue incomparable des structures. La microscopie électronique en transmission permet de visualiser les organites intracellulaires, des virus, des cristaux...

Pour mieux visualiser les deux dispositifs voire le **Tableau** suivant <sup>22</sup>:

---

<sup>22</sup>J. Faerbe, Microscopie électronique à balayage Microanalyse X par sonde électronique, 2004.

	<b>MEB</b>	<b>TEM</b>
<b>Informations principales</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Morphologie</li> <li>-Effet de relief, rugosité</li> <li>-Profondeur de champ</li> <li>-Grandissements de 10 x à 500.000 x</li> <li>-Imagerie de la répartition d'inhomogénéités de composition (sans identification de éléments)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Morphologie, image par projection, donc sans relief</li> <li>-Grandissement &gt; 1.000.000 x</li> <li>-Diffraction et donc détermination d'espèces et/ou de structures cristallographiques.</li> </ul>
<b>Informations absentes</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Pas d'information structurale autre que les formes cristallines "macroscopiques" en standard, mais possible en EBSP</li> <li>-Info de relief (Z) relative</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Pas d'information de surface, uniquement par section et projection</li> <li>-Pas de profondeur de champs.</li> </ul>
<b>Résolution latérale</b>	1.2nm ultime, jusqu'à 10 à 50nm en pratique. Dépendant de l'énergie, du courant et du type de MEB (source, optique, détection.)	0.15 à 0.3 nm
<b>Epaisseur concernée</b>	1-10 nm en SEI 100 nm en BEI	-Epaisseur de la préparation (50 nm).
<b>Exigences principales de préparation</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Tenue au vide et conducteur en MEB conventionnel</li> <li>-Tenue au vide uniquement en MEB HR à basse tension.</li> <li>-solvants et isolants possibles en MEB Low Vac. ou environnemental</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Echantillon mince, &lt;100 nm</li> <li>-Tenue au faisceau</li> <li>-Préparation "lourde"</li> </ul>

Tableau III.1 : Récapitulatif sur les 2 techniques structurales et morphologique (MEB et MET)

## Reference

- <sup>1</sup>Caractérisation d'un matériau, Wikipédia, 19 novembre 2017.
- <sup>2</sup>famille-de-materiau.pdf, s. d.
- <sup>3</sup>Site web, Les 3 grandes familles des matériaux - ppt video online télécharger.
- <sup>4</sup>L3-ENS-Mineralo4.pdf, s. d
- <sup>5</sup>Les Rayons X : Radiographie, mammographie et scanner,tpe-imagerie-medicale,20132014.
- <sup>6</sup>Eaglabs, Diffraction des rayons X, analyse XRD
- <sup>7</sup>ChristopheAronica, ErwannJeanneau, CatherineSimand, la-cristallographie-et-la diffraction-aux-rayons-x, 2009.
- <sup>8</sup><http://deuns.chez.com/sciences/drx/drx4.html>
- <sup>9</sup>la loi de Bragg, nte.mines-albi.
- <sup>10</sup>J.H. Yang, J.H. Zheng, H.J. Zhai, L.L. Yang, L. Liu, M. Gao, Solvothermal growth of highly oriented wurtzite-structured ZnO nanotube arrays on zinc foil, Cryst. Res. Technol. 44 (2009) pp. 619-623.
- <sup>11</sup>Diffraction-rayons-X-techniques-determination-structure, culturesciencesphysique.ens-lyon.
- <sup>12</sup>Diffraction des rayons X,Eaglabs.
- <sup>13</sup>Définition | Microscope électronique à balayage - MEB - SEM | Futura Santé.
- <sup>14</sup>RUSTE, Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement.
- <sup>15</sup>Julien B, Benjamin M, Ludovic R, projet tutoré, Les microscopes électroniques, 2011-2012.
- <sup>16</sup>mssmat.ecp.fr, Microscope électronique à balayage.
- <sup>17</sup>Le MEB : Microscope Electronique à Balayage ». La Science Pour Tous (blog), 29 avril 2010.
- <sup>18</sup>Microscopie électronique en transmission, wikipedia.
- <sup>19</sup>Définition | Microscope électronique en transmission - MET | Futura-sciences Santé.
- <sup>20</sup>Microscope électronique à transmission, 2012.
- <sup>21</sup>Principes, microscope électronique a transmission, mssmat, ecp.
- <sup>22</sup>J.Faerbe, Microscopie électronique à balayage Microanalyse X par sonde électronique,2004.

# ***CHAPITRE IV***

## ***CARACTERISATION DRX DES COUCHES ZnO/Si***

*« Il est encore plus facile de juger de l'esprit d'un homme par ces questions que par ces réponses. »*

*G. de Lévis*

### Introduction

Ce chapitre est constitué de deux parties :

La première partie : l'introduction à la partie expérimentale de notre travail. Nous caractérisons les couches minces d'oxyde de zinc par la diffraction de rayons X (**DRX**) pour l'étude structurale de no couches minces ZnO.

Nous commençons par la procédure expérimentale de dépôt des couches de **ZnO** sur des substrats de silicium **Si**. Ensuite, nous présentons l'appareillage de la diffraction des rayons X.

Ce chapitre est principalement consacré à l'étude de l'évolution d'une série des couches effectuée à différentes températures du substrat. Pour ce là nous allons présenter et discuter, les résultats expérimentaux de caractérisation par la diffraction des rayons X dans la deuxième partie.

# ***PARTIE I***

***PREPARATION DU SUBSTRAT ET ELABORATION  
EXPERIMENTALE DE LA COUCHE ZnO***

## **I. Préparation du substrat**

Un agent dans la formation de la zone d'interface pendant le dépôt est la présence de contaminants de surface qui empêchent les réactions chimiques ou la diffusion. La densité de nucléation des atomes absorbés est affectée par les atomes d'impuretés de surface. Dans tous les cas, les particules incontrôlées et rugosité sont des sources importantes de formation de trous et de porosité des films déposés.

Le silicium type n orienté dans le plan (100), ayant une résistivité électrique de  $0.025\Omega\text{cm}$ , est utilisé comme substrat. Les échantillons sont obtenus par clivage du substrat de silicium de 3 pouces pour donner des échantillons de petites tailles de  $1.5\text{cm} \times 1.5\text{cm}$ .

Avant le dépôt, nous faisons subir au substrat une série de traitements chimiques :

- Dégraissage : il s'agit du nettoyage dans un bain de **RBS** soumis à des ultrasons puis rinçage à l'eau désionisée (**RBS la spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford est un détergent liquide, concentré, neutre et moussant. Il convient pour le nettoyage par pompage et bains à ultrasons.**)
- Nettoyage dans un bain d'acétones soumis à des ultrasons pendant quelques minutes  $\approx 5\text{mn}$
- Nettoyage dans un bain d'isopropanol soumis à des ultrasons,
- Puis rinçage à l'eau désionisée,
- Et enfin, séchage à l'azote sec.

Ce traitement a pour objectif l'éliminer les particules polluantes absorbées à la surface des substrats et nuisant à la bonne adhérence des couches minces déposées.

Le montage de l'échantillon est réalisé d'une façon délicate et minutieuse sur le port-échantillon à l'aide des vis et à l'extérieur du bâti, en utilisant des gants protecteurs.

## **II. Elaboration expérimentale de la couche de ZnO**

Dans ce partie la croissance de nos couches d'oxyde de zinc est effectuée uniquement sur des substrats de silicium et dans le même bâti pulvérisation (AC 450) (**Figure VI.1**) disponible dans la salle blanche de l'institut Jean-Lamour université de Lorraine en France.



**Figure IV.1** : Bâti AC 450 disponible en salle blanche de l'institut Jean-Lamour.  
[Université de la Lorraine]

## ***PARTIE I : PREPARATION DU SUBSTRAT ET ELABORATION EXPERIMENTALE DE L'ECHANTILLON***

---

Après l'étape du nettoyage de la surface du substrat, nous réalisons le dépôt en suivant plusieurs étapes :

- La première étape consiste à placer le porte-substrat dans le sas de chargement mis sous vide avant l'introduction dans la chambre sous vide de  $10^{-7}$  mbar.
- Nous mettons la chambre en laminage, nous ouvrons le débitmètre d'argon et nous amorçons la décharge d'argon en injectant une puissance continue de 100W. Nous appelons cette opération une pré-pulvérisation, elle dure 10nm et elle sert à éliminer toute contamination pouvant exister à la surface de cible d'oxyde de zinc. Ensuite nous pression et de la puissance. Pour commencer le dépôt, nous ouvrons le cache de la cible de zinc et nous lançons simultanément le décompte de pulvérisation. Nous refermons le cache de la cible et nous mettons les vannes des gaz à zéro.
- La dernière étape consiste à décharger le porte-substrat dans le sas, isoler la chambre du sas ensuite et ventiler ce dernier pour pouvoir récupérer les échantillons. Dans le cas d'un dépôt à température élevée, il faut laisser l'échantillon se refroidir dans le sas au moins 2 heures avant de le faire sortir pour éviter tous accident de brûlure. <sup>1</sup>

---

<sup>1</sup>BENSMACHINE, Souhila, Dépôt de couche minces d'oxyde de zinc avec axe c incliné par la pulvérisation magnétron et la réalisation des dispositifs à ondes acoustique SAW, Université Abou BekrBelkaid,Tlemcen,[92-93], 2008.

## ***PARTIE II***

***CARACTERISATION STRUCTURELLE DES  
COUCHES ZnO PAR DRX  
(RESULTATS ET DISCUSSION)***

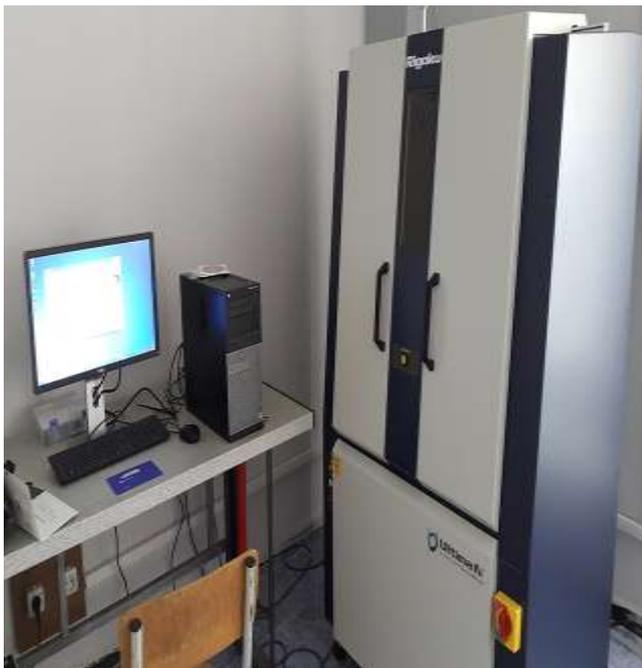
## PARTIE II : CARACTERISATION STRUCTURELLE DES COUCHES ZnO PAR DRX (RESULTATS ET DISCUSSION)

Cette étude a pour but de préciser la structure des couches, de mesurer les paramètres de maille et la taille des cristallites. Elle doit aussi permettre d'examiner l'état de contrainte des dépôts.

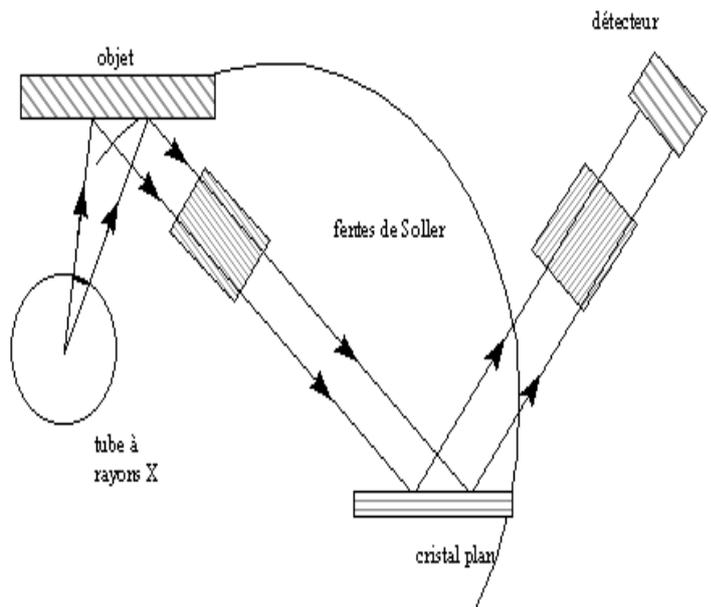
### I. Principe des mesures par diffraction des rayons X

#### I.1. Appareillage

Les mesures de diffraction X sont effectuées avec la diffraction d'un rayonnement X par un cristal « **Rigaku ultima IV** » (**Figure VI.1**) installé au sein d'Unité de Recherche Matériaux et Energie Renouvelable « **URMER** », utilisant un faisceau incident la raie  $K_{\alpha 1}$  du cuivre ( $\lambda=1.54056\text{\AA}$ ). Le diffractomètre est utilisé en mode  $\theta - 2\theta$ . Le schéma de l'appareillage est présenté dans la **Figure IV.2**.



**Figure IV.2** : Diffraction des rayons X  
« **Rigaku ultima IV** » [URMER]



**Figure IV.3** : Schéma d'un diffractomètre<sup>1,2</sup>

Dans ce mode, le détecteur est positionné en permanence de façon à ne recevoir que les faisceaux diffractés par les plans réticulaires parallèles à la surface de l'échantillon. La condition de diffraction se traduit par la loi de Bragg-Brentano.

$$2d_{hkl} * \sin(\theta_{hkl}) = n * \lambda \dots \text{IV.1}$$

Avec l'angle  $\theta_{hkl}$  entre le faisceau incident et les plans diffractant d'indices de Miller ( $hkl$ ),  $d_{hkl}$  la distance interréticulaire entre les plans diffractant,  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau incident et  $n$  l'ordre de la diffraction.

<sup>1</sup>[http://www.culture.gouv.fr/culture/conservation/fr/methodes/fluor\\_x.htm](http://www.culture.gouv.fr/culture/conservation/fr/methodes/fluor_x.htm).

<sup>2</sup><http://www.chez.com/deuns/sciences/fluor/fluor.html>.

**Remarque :**

Nous utilisons la Diffraction des rayons X en **incidence rasante** pour l'analyse structurales, **des cellules solaires élaborées à base de ZnO**

La comparaison d'un diffractogramme avec les fiches **JCPDS** permet de déterminer les paramètres de maille. Dans le cas de **ZnO (maille hexagonale)**, la relation reliant les distances inter réticulaires des plans (hkl) aux paramètres cristallographiques est la suivante :

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

La comparaison de la valeur obtenue pour les paramètres a et c avec les valeurs théoriques (a = 3,249 Å et c = 5,206Å dans la fiche JCPDS No. 5-664) donne des informations sur l'état de contraintes dans la couche considérée<sup>3</sup>.

**Remarque :**

**JCPDS :** Le Powder diffraction file (PDF, littéralement fichier de diffraction de poudre ) est une base de données regroupant des phases (produits chimiques artificiels ou naturels cristallisés), et permettant le dépouillement des diagrammes de diffraction de rayons X.<sup>4</sup>

### **I.2. La taille des grains**

Il est possible, à partir des spectres de diffraction, la mesure de <sup>5</sup>largeur à mi-hauteur de pics de diffraction permet de déterminer la taille des grains. En utilisant la formule de Scherrer.

$$D = \frac{0.94*\lambda}{\beta*\cos \theta_{hkl}} \dots IV.3$$

Où : **D** : désigne la taille des grains en Å, **β** largeur à mi-hauteur exprimées en radians et **θ** la position du pic de diffraction considéré<sup>6</sup> (**Figure IV.4**).

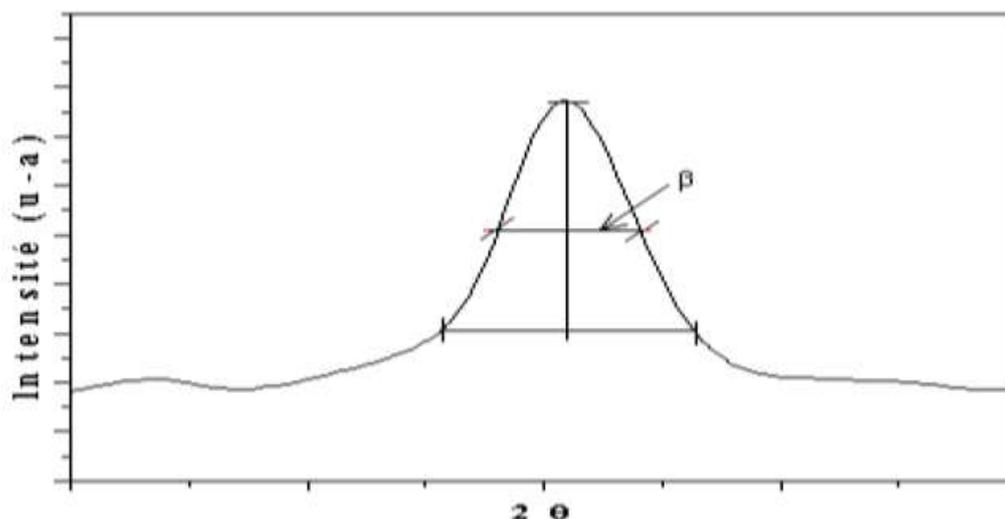
---

<sup>3</sup>N.Benquira, S.Bessaid, A.Akroune, A.GueChrian-Laidoudi; INT. Cong. Mater. Sci&Eng. USTHB (1999)27.

<sup>4</sup>[https://fr.wikipedia.org/wiki/Powder\\_diffraction\\_file](https://fr.wikipedia.org/wiki/Powder_diffraction_file).

<sup>5</sup>Z. Sofiani, Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base deZnO,Thèse doctorat, Université d'Angers -Université d'Ibn Tofail, (2007).

<sup>6</sup>A. Moustaghfir, É laboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc.Application à la photoprotection du polycarbonate, Thèse doctorat, UNIVERSITÉBLAISE PASCAL, (2004).



**Figure IV.4 :** Illustration montrant la définition de  $\beta$  à partir de la courbe de diffraction des rayons X<sup>7</sup>

## II. La caractérisation DRX

Pour optimiser les conditions de dépôt d'un film **ZnO**, nous avons effectué une série de dépôt et pour cette série nous avons étudié la variation de la température du porte-substrat. Nous exploitons les résultats des analyses de diffraction des rayons X des échantillons effectués par pulvérisation magnétron dans le but d'examiner la structure du matériau et son orientation cristalline.

La qualité cristalline des couches minces de **ZnO** réalisées par pulvérisation magnétron dépend de plusieurs paramètres tel que, la température du substrat, la puissance appliquée à la cible, le taux d'oxygène injecté dans le mélange gazeux réactif (argon-oxygène) et la distance du cible-substrat.

**Notons que pour tous nos dépôts, la distance du cible-substrat est fixée à 7cm.**

Notre étude concerne l'influence de la température du substrat sur la structure cristalline de nos couches de **ZnO**. Les autres paramètres expérimentaux sont fixes. Nous avons effectué une série d'échantillons dont les conditions du dépôt sont illustrées dans le **Tableau IV.1**.

Echantillon	Température du substrat (°C)	La puissance appliquée à la cible (W)	Pression des gaz (mbar)	Le mélange gazeux argon-oxygène (%-%)	Temps de dépôt (s)
E01	31	100	$2 \cdot 10^{-2}$	50-50	3000
E03	200				
E04	400				
E05	600				
E06	760				

**Tableau IV.1 :** Conditions du dépôt pour une série d'échantillons réalisée à différentes températures du substrat.<sup>8</sup>

<sup>7</sup>S. Benramache , B . Benhaoua , Super lattices and Microstructures 52 ,807-815 , 2012.

**Remarque :**

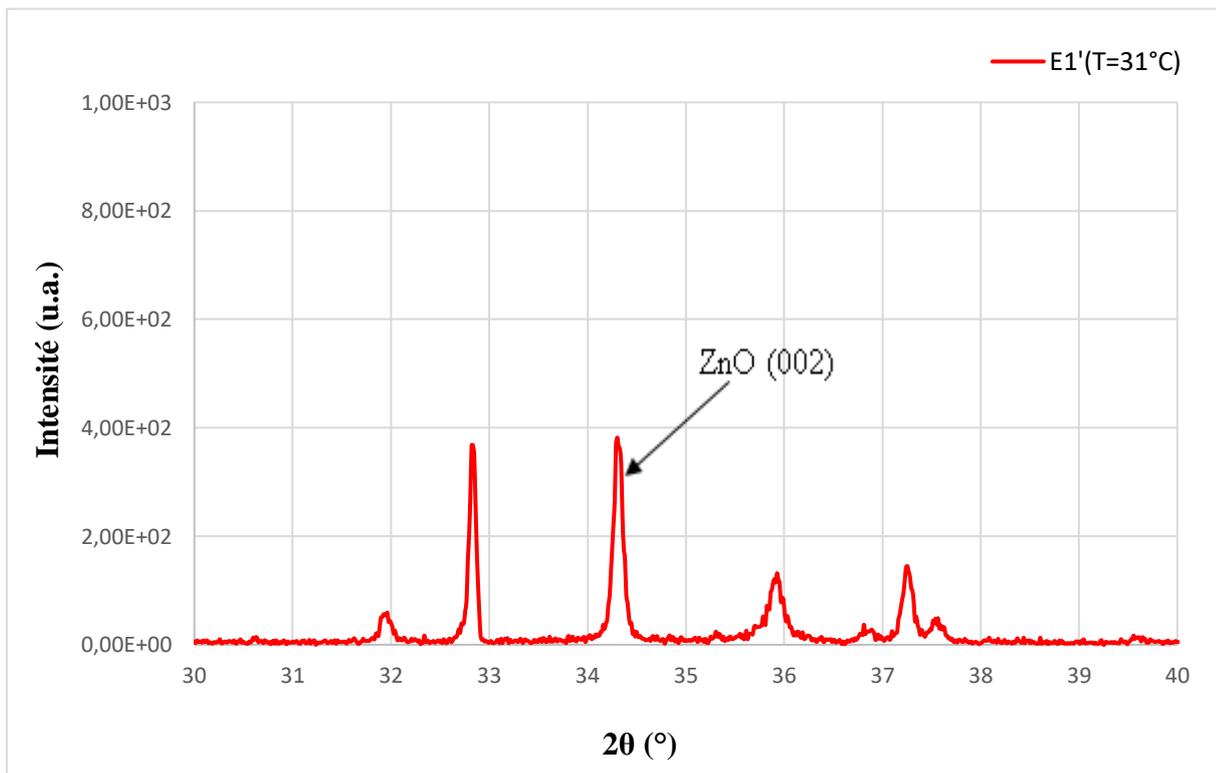
Nos échantillons sont réalisés sur des substrats de **silicium** orientés (100).

**Mais pourquoi le choix des wafers (substrats) de silicium ?**

Les wafers de silicium sont garantis nettoyés, parfaitement plans, non transparents, disponibles et de moindre coût, plus ou moins rigides car le substrat est considéré comme étant un support mécanique pour l'échantillon.

**II.1. Résultats obtenus**

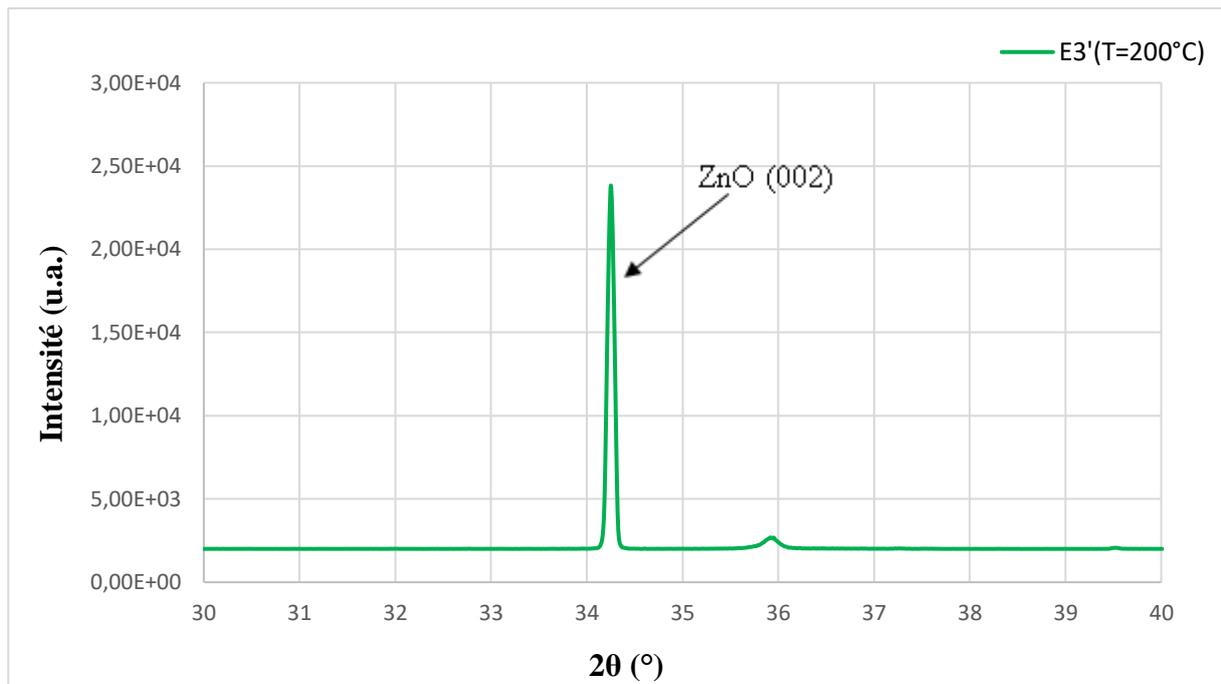
A partir de spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon **ZnO**, nous pourrions déterminer l'état des couches de ZnO, ces dernières sont réalisées à différentes températures de substrat en partant de la température ambiante de la chambre fixée à 31°C jusqu'à une température de 760°C. Le spectre DRX des 5 échantillons de cette série, est représenté dans la **Figure (IV.10)**.



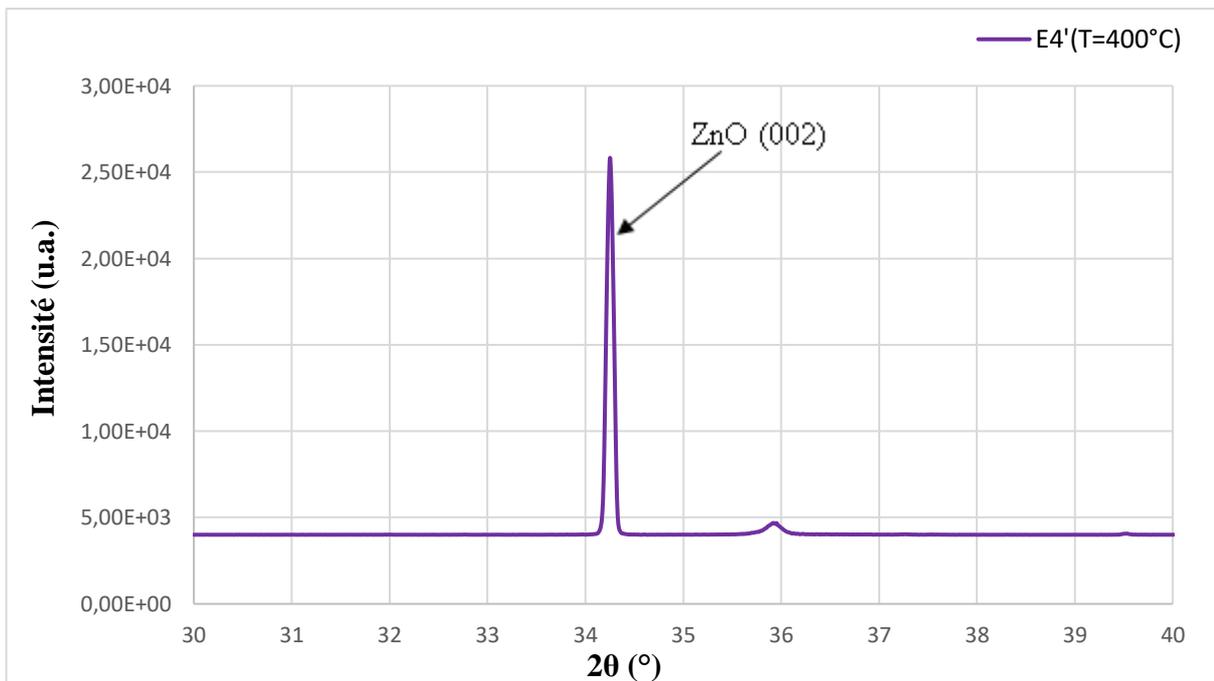
**Figure IV.5:** Spectre de diffraction des rayons X pour un échantillon à la température ambiante T=31°C

<sup>8</sup>BENSMINE, Souhila, Dépôt de couche minces d'oxyde de zinc avec axe c incliné par la pulvérisation magnétron et la réalisation des dispositifs à ondes acoustique SAW, Université Abou BekrBelkaid,Tlemcen,2008,94.

**PARTIE II : CARACTERISATION STRUCTURELLE DES COUCHES ZnO PAR DRX  
(RESULTATS ET DISCUSSION)**



**Figure IV.6:** Spectre de diffraction des rayons X pour un échantillon à T= 200°C



**Figure IV.7:** Spectre de diffraction des rayons X pour un échantillon à T= 400°C

## PARTIE II : CARACTERISATION STRUCTURELLE DES COUCHES ZnO PAR DRX (RESULTATS ET DISCUSSION)

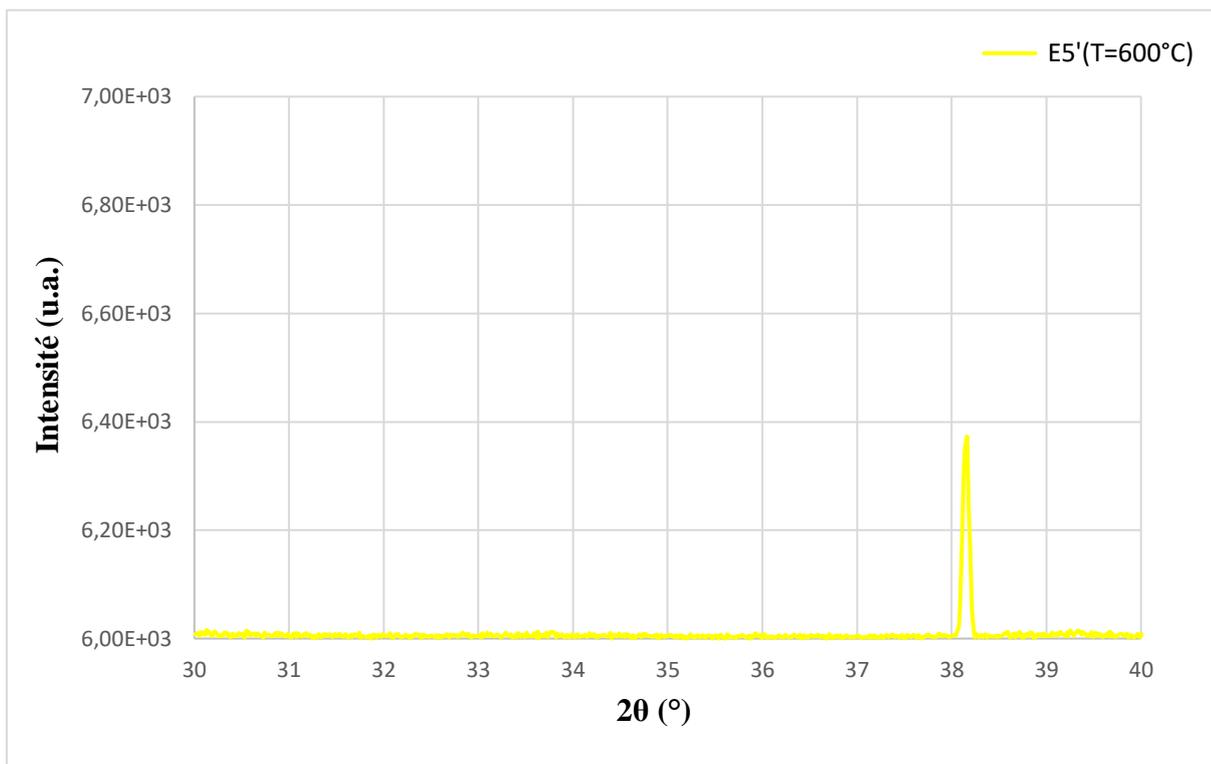


Figure IV.8: Spectre de diffraction des rayons X pour un échantillon à T= 600°C

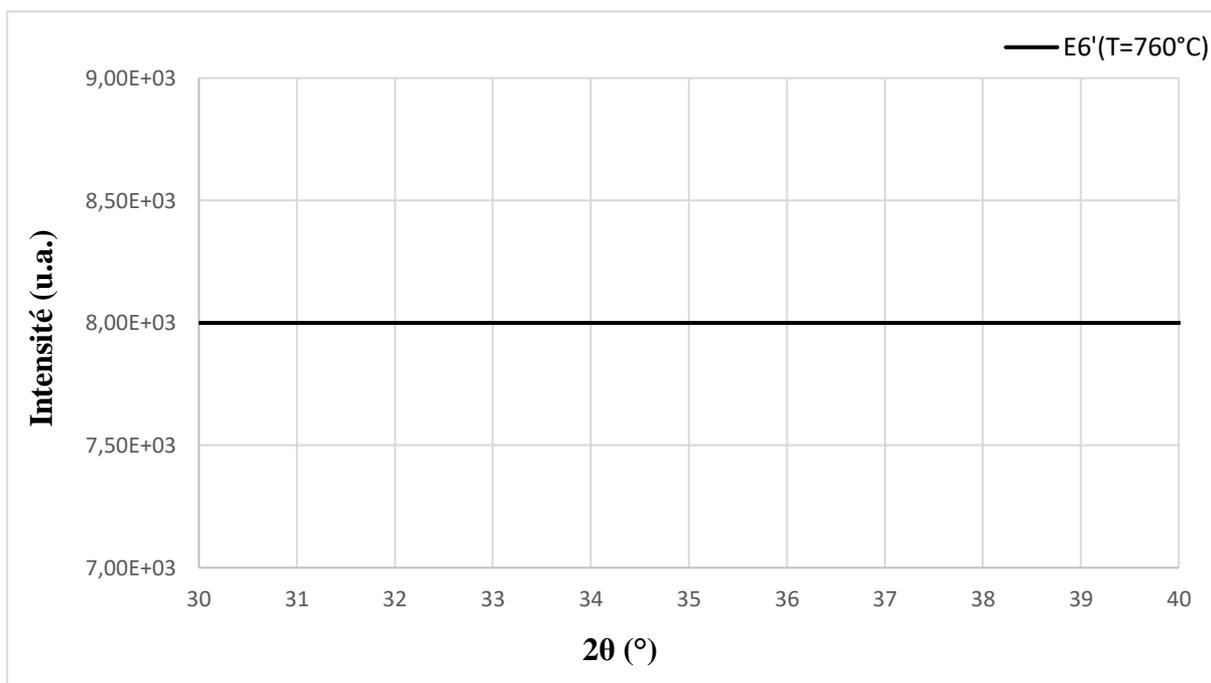
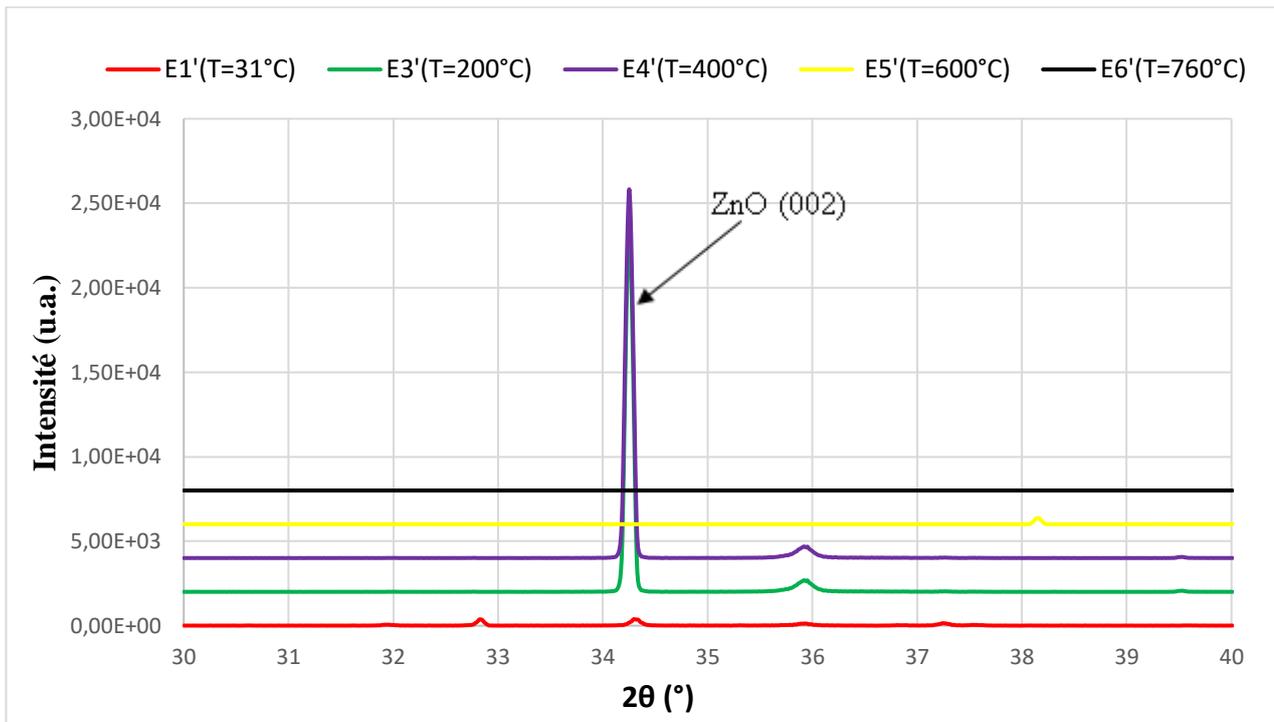


Figure IV.9 : Spectre de diffraction des rayons X pour un échantillon à T= 760°C

## PARTIE II : CARACTERISATION STRUCTURELLE DES COUCHES ZnO PAR DRX (RESULTATS ET DISCUSSION)



**Figure IV.10** : Spectre de diffraction des rayons X pour une série d'échantillons à différentes températures. [GHALMI 2018]

La **Figure IV.10** montre les spectres typiques de diffraction X d'une série d'échantillons de **ZnO** déposés à température ambiante et recuit à différentes températures, allant de 200°C jusqu'à 760°C.

Après l'analyse des spectres, nous remarquons que l'augmentation de la température du substrat, a fait que les atomes se refroidissent moins vite, leur diffusion devient plus large et la cristallinité des films s'améliore [S. BENSMAINE 2008]. Cependant à des températures supérieures à 600°C et 760°C, nous remarquons que l'intensité du pic (002) diminue légèrement ce qui est probablement dû à la formation de défaut dans la couche **ZnO** ce qui mène à la diminution de la qualité cristalline.

Concernant les échantillons réalisés à partir de substrats de silicium, la meilleure cristallisation de la phase hexagonale du **ZnO** a été obtenue pour des couches déposées à T=400°C avec une bonne intensité du pic (002) à l'angle 34,2°. Au-dessous de 400 °C, la taille des cristallites augmente avec la température de dépôt ou avec la température de recuit post dépôt.

## PARTIE II : CARACTERISATION STRUCTURELLE DES COUCHES ZnO PAR DRX (RESULTATS ET DISCUSSION)

Ces résultats sont confirmés par la comparaison avec les résultats de madame BENSMAINE. S.

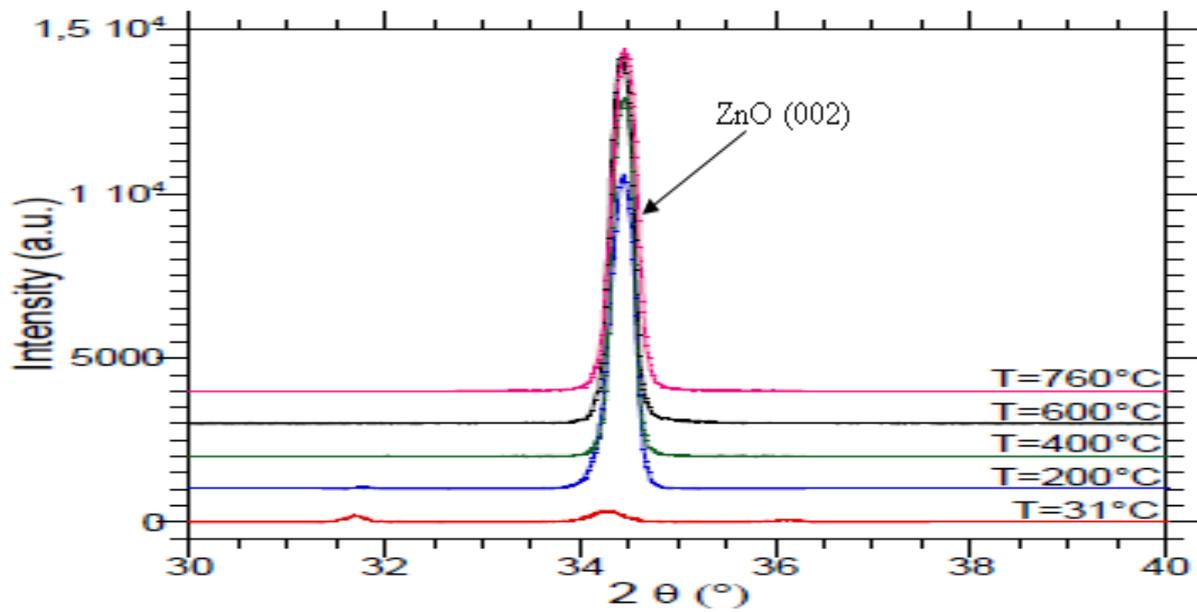


Figure IV.11: Spectre de diffraction des rayons X pour une série d'échantillons à différentes températures. [BENSMAINE 2007]

**Remarque :**

Nos résultats ne sont pas identiques mais ils sont similaires.

## Conclusion

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à la caractérisation structurale d'une série d'échantillons des couches minces de ZnO par des techniques d'identification, à savoir la diffraction des rayons X.

Nous avons étudié l'influence de paramètre de dépôt de pulvérisation magnétron (*Température*) sur la qualité cristalline des couches de ZnO élaborées. Nous avons montré que **les films ZnO constituant les structures ZnO/Si possèdent une bonne cristallinité avec un aspect colonnaire bien déterminé. Les colonnes sont perpendiculaires à la surface selon l'orientation (002).**

## **Références**

### **PARTIE I**

<sup>1</sup> BENSMAINE, Souhila, Dépôt de couche minces d'oxyde de zinc avec axe c incliné par la pulvérisation magnétron et la réalisation des dispositifs à ondes acoustique SAW, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, [92-93].

### **PARTIE II**

<sup>1</sup> [http://www.culture.gouv.fr/culture/conservation/fr/methodes/fluor\\_x.htm](http://www.culture.gouv.fr/culture/conservation/fr/methodes/fluor_x.htm).

<sup>2</sup> <http://www.chez.com/deuns/sciences/fluo/fluo.html>.

<sup>3</sup> N. Benrguira, S. Bessaid, A. Akroune, A.GueChrian-Laidoudi; INT. Cong. Mater. Sci&Eng. USTHB (1999) 27.

<sup>4</sup> [https://fr.wikipedia.org/wiki/Powder\\_diffraction\\_file](https://fr.wikipedia.org/wiki/Powder_diffraction_file).

<sup>5</sup> Z. Sofiani, Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nano particules en couches minces à base de ZnO, Thèse doctorat, Université d'Angers - Université d'Ibn Tofail, (2007).

<sup>6</sup> A. Moustaghfir, Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate, Thèse doctorat, UNIVERSITÉ BLAISE PASCAL, (2004).

<sup>7</sup> S. Benramache, B. Benhaoua, Super lattices and Microstructures 52 ,807-815, 2012.

<sup>8</sup> BENSMAINE, Souhila, Dépôt de couche minces d'oxyde de zinc avec axe c incliné par la pulvérisation magnétron et la réalisation des dispositifs à ondes acoustique SAW, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen,2008,94.

## ***CONCLUSION GENERALE***

## CONCLUSION GENERALE

---

Dans ce travail nous avons caractérisé les couches minces d'oxydes de zinc **ZnO** par la méthode de diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude structuraux.

L'oxyde de zinc **ZnO** est un matériau binaire, semi-conducteur à large gap direct (3,3 eV). Vu ses bonnes propriétés optoélectroniques, les couches minces trouvent plusieurs applications telles que : cellules solaires, capteurs à gaz, capteurs piézoélectrique, guides d'ondes...etc.

Les films minces **ZnO** peuvent être élaborés par plusieurs techniques, comme : Spray CVD, évaporation thermique, pulvérisation cathodique, sol gel, ablation laser et autres.

Nous avons réalisé ce travail par des couches minces d'oxyde de Zinc qui ont été déposées par la technique de pulvérisation cathodique sur des substrats de silicium (**Si**). Cette technique autorise la synthèse de plusieurs matériaux à partir de la condensation d'une vapeur métallique issue d'une source solide (cible) sur un substrat.

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique qui permet d'identifier la composition du matériau analysé en comparaison à des matériaux connus. Cette méthode permet également de distinguer les différentes formes de cristallisation d'un même composé comme la silice. Par contre, elle ne peut généralement pas permettre d'identifier des composés amorphes.

Le principe de la méthode repose sur la loi de Bragg qui interprète le processus de la diffraction des ondes électromagnétiques sur un cristal.

L'analyse par diffraction de rayons X des échantillons élaborés a montré que les films déposés ont une orientation préférentielle selon la direction (002) pour toutes les couches de ZnO.

Au terme de cette étude, nous pouvons dire que la pulvérisation cathodique est une technique bien adaptée à l'élaboration des couches minces de ZnO de bonne qualité cristalline.

# ***ANNEXES***

## Annexes

Une série compose de cinq échantillons des cellules solaires élaborées à base de ZnO à différente température (37, 200, 400, 600 et 760) °C



Figure I : Nos échantillons

## Annexes

L'appariage de diffraction des rayons X DRX installé au sein d'Unité de Recherche Matériaux et Energie Renouvelable (URMER).



Figure II : L'appareille de diffraction des rayons X



Figure III : Systémie de refroidissement de diffractomètre



Figure IV : diffractomètre

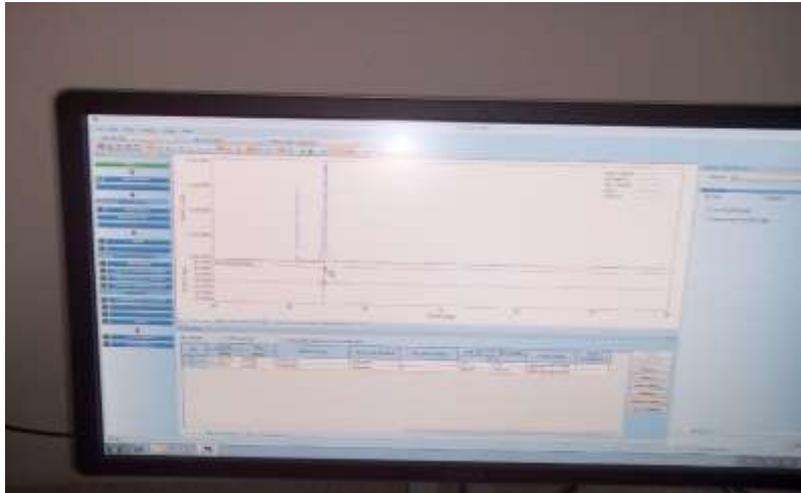
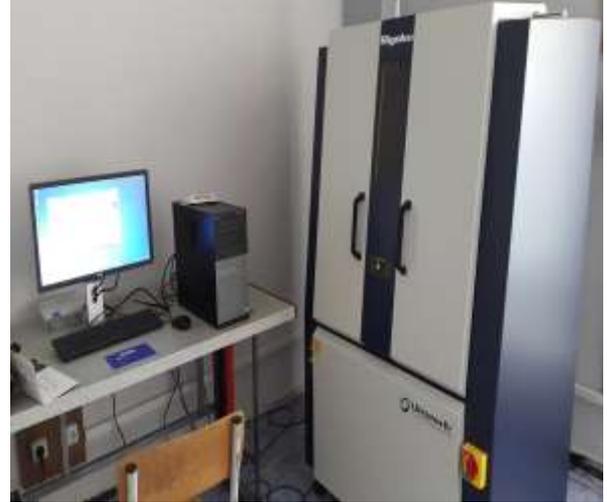


Figure V : Système de pilotage

## Annexes

---

Nous faisons la partie expérimentale (Les mesures de la diffraction des rayons X) de notre série ou URMER sous la direction de Mr : BENYOUCEF Abdellah.



**Figure VI : La caractérisation de nos échantillons**

## **Titre : Etude des différentes techniques de caractérisation : par diffraction des rayons X, appliquées sur des cellules solaires élaborées à base de ZnO**

### **Résumé :**

L'oxyde de zinc (**ZnO**) est un matériau binaire, semi-conducteur à large gap direct (3,3) eV. Vu ses bonnes propriétés optoélectroniques, les couches minces trouvent plusieurs applications telles que : cellules solaires, capteurs piézoélectrique, guides d'ondes...ect.

Les films minces **ZnO** peuvent être élaborés par plusieurs techniques, il faut citer : spray pyrolyse, évaporation thermique, pulvérisation cathodique, sol-gel, ablation laser et autres. Nos couches ont été déposés par la pulvérisation cathodique sur des substrats en silicium **Si**.

Nos intérêts consistent à caractériser ces couches par la technique structurale (diffraction des rayons X **DRX**). Pour cela, nous avons utilisé cinq échantillons cristalline des films minces de **ZnO** avec une variation de la température à 31°C jusqu'à 760°C. Ces couches sont analysées par la diffraction des rayons X (**DRX**). L'analyse a montré que les films déposés présentent une orientation préférentielle suivant la direction (002).

Les résultats de la caractérisation structurale des films de ZnO montrent que la gamme de température 200-400 °C et la gamme optimale pour obtenir de films ZnO avec de bonnes propriétés structurales.

**Mots clés :** L'oxyde de zinc (ZnO), couches minces, propriétés structurales, La diffraction des rayons X (DRX), la température.

**العنوان:** دراسة تقنيات التوصيف المختلفة: بواسطة انعراج الأشعة السينية المطبقة على الخلايا الشمسية المفصلة باستخدام ZnO

**الملخص:**

أكسيد الزنك هو مادة ثنائية، أشباه الموصلات ذات فجوة واسعة تقدر ب (3.3 eV) ذو خواص كهروضوئية جيدة هذه الشرائح لها تطبيقات عديدة منها: الخلايا الشمسية، كاشف للغازات، موصل للأمواج...الخ. تحضر هذه الشرائح بعدة طرق منها: الرش المهبطي، الرش فوق صوتي، التبخر الحراري، البتر بالليزر...الخ.

في هذا العمل حضرت الشرائح ( ZnO ) بطريقة الرش المهبطي على صفائح من السيليسيوم ( Si ). بهدف دراسة جودة هذه الطبقات ومدى تأثير درجة حرارة على خصائصها الفيزيائية ومعرفة أي الشروط أفضل لترسيب الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك . لقد تطرقنا في هذا البحث الى: دراسة خمس عينات من شرائح الرقيقة ZnO مع اختلاف درجة الحرارة (من 31 إلى 760 درجة مئوية) من خلال تحليلها بواسطة انعراج الأشعة السينية الذي يسمح بدراسة الخصائص البنيوية لهذه الشرائح.

تظهر نتائج دراسة الخصائص البنيوية أن درجة الحرارة الأمثل للحصول على شرائح أكسيد الزنك ( ZnO ) ذات خصائص بنيوية جيدة تتراوح بين 200-400 درجة مئوية. التحليل البنيوي بين لنا أن الشرائح ذات وجهة مفضلة في الاتجاه (002) بالنسبة لكل الشرائح.

**كلمات البحث:** أكسيد الزنك (ZnO)، الطبقات الرقيقة، الخصائص البنيوية، انعراج الأشعة السينية، درجة الحرارة .

**Title: The Study of the different characterization techniques: by X-ray diffraction, applied on solar cells elaborated with ZnO**

### **Abstract:**

Zinc oxide (ZnO) is a binary, semiconductor material with a large direct gap (3.3) eV. Given its good optoelectronic properties, thin films find several applications such as: solar cells, piezoelectric sensors, waveguides, ...

The ZnO thin films can be developed by several techniques, which must be mentioned: pyrolysis spray, thermal evaporation, sputtering, sol-gel, laser ablation and others. Our layers were sputtered onto Si silicon substrates.

Our interests consist in characterizing these layers by the structural technique (X-ray diffraction XRD). For this, we used five crystalline samples of ZnO thin films with a temperature variation at 31 ° C up to 760 ° C. These layers are analyzed by material characterization techniques. X-ray diffraction (XRD) shows that films deposited with ZnO have a preferential orientation in the (002) direction.

The results of the structural characterization of ZnO films show that the temperature range 200-400 ° C and the optimal range to obtain ZnO films with good structural properties.

**Key words:** Zinc oxide (ZnO), thin layers, structural properties, X-ray diffraction (XRD), the temperature.