

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU - BEKR BELKAID DE TLEMCEM  
FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

UNITE DE RECHERCHE MATERIAUX  
ET ENERGIES RENOUVELABLES (URMER)



## THESE

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR EN PHYSIQUE**

Spécialité : *Physique Energétique et Matériaux*

Par

**BOUCHENAK KHELLADI Nesrine**

Sur le Thème

**Etude et Réalisation par voie Sol- Gel de couches minces de ZnO  
et nanostructures (ZnO / verres) pour l'optique  
et l'optoélectronique**

Soutenue publiquement le....., devant le Jury composé de :

<b>Président</b>	<b>Pr. Ghouti Nedjm-Eddine MERAD</b>	(Univ. Tlemcen)
<b>Directeur de Thèse</b>	<b>Pr. Nasr-Eddine CHABANE SARI</b>	(Univ. Tlemcen)
<b>Examineurs :</b>	<b>Pr. Abd-Ed-Daim KADOUN</b>	(Univ. Sidi Bel Abbes)
	<b>Pr. Mohammed Salah AIDA</b>	(Univ. Constantine)
	<b>Pr. Nassera GHELLAI</b>	(Univ. Tlemcen)
	<b>Pr. Mohammed REMRAM</b>	(Univ. Constantine)

*A mes parents qui m'ont toujours soutenu  
A tous ceux qui m'ont aidé.  
A ma petite famille.*

# **Remerciements**

*Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué à l'Unité de recherche Matériaux et des Energies Renouvelables (URMER) de l'université Abou Bekr BELKAID de Tlemcen.*

*Que **Monsieur BENMANSOUR Abdelhalim**, Professeur à la Faculté de technologie et Directeur de l'URMER trouve ici l'expression de mes sincères remerciements.*

*Je tiens à remercier **Monsieur N.E. CHABANE SARI**, Professeur à l'université de Tlemcen, qui m'a confié cette étude et qu'il a suivi avec un grand intérêt. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour les précieux conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer tout au long de ce travail.*

*Nous sommes très honorés de la présence à notre jury de thèse de :*

***Monsieur N.E.G. MERAD** Professeur à l'Université Abou Bekr BELKAID de Tlemcen. Nous le remercions infiniment pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant la présidence du jury.*

***Monsieur A-E. KADOUN** Professeur à l'Université Djilali LIABES de Sidi Bel Abbes. Nous le remercions pour sa disponibilité à participer à l'évaluation de ce modeste travail.*

***Madame N. GHELLAI** Professeur à l'Université Abou Bekr BELKAID de Tlemcen. Nous la remercions d'avoir accepté de faire partie de ce jury.*

***Monsieur M. S. AIDA** Professeur à l'Université Mentouri de Constantine. Nous le remercions de nous avoir honoré par sa présence et d'avoir accepté de faire partie de ce jury.*

*Monsieur M. REMRAM Professeur à l'Université Mentouri de Constantine. Nous le remercions profondément pour l'intérêt qu'il a bien voulu porté à notre travail et pour sa participation à ce jury.*

*Je tiens spécialement à remercier tous les enseignants chercheurs, doctorants et personnels administratif et technique de l'URMER.*

*Mes sincères remerciements vont également à tous ceux qui ont participé de près ou de loin à ma formation et à tous ceux qui m'ont enrichi de leur connaissance.*

## LISTE DE SYMBOLES

---

$d$  L'épaisseur de la couche mince

$n$  L'indice de réfraction de la couche mince

$k$  Le coefficient d'extinction de la couche mince

$s$  L'indice de réfraction du substrat

$\alpha$  Le coefficient d'absorption

$E_g$  Le gap optique de la couche mince

$t$  le temps de dépôt

$\lambda$  La longueur d'onde

$\epsilon_r$  La partie réelle et la normale de la constante diélectrique

$\epsilon_i$  La partie imaginaire de la constante diélectrique

$R_1$  L'intensité de la lumière réfléchie sur l'interface air / couche mince

$R_2$  L'intensité de la lumière réfléchie sur l'interface couche mince / substrat

$T$  La transmission optique d'ensemble couche mince / substrat

$T_0$  La transmission optique sans aucun effet d'interférence.

$A$  L'absorbance

$R$  La réflexion optique

$h\nu$  L'énergie des photons

$K$  Une constante

$A, B, C, D, E$  Les paramètres de fittings du model de Sellmeier

$F_k, H_k, G_k$  Les paramètres de Cauchy

$B_1, B_2, B_3$  Les coefficients du Sellmeier pour différents types de verre (SiO<sub>2</sub>, BK7, SF14)

$A_1, A_2, A_3$  Les coefficients du Sellmeier pour le saphir

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	6
Bibliographie.....	9
<b>CHAPITRE I : Techniques d'élaboration des couches minces</b>	
I.1- Introduction .....	12
I.2- Notion sur les couches minces .....	12
I.3- Procédés de dépôt des couches minces .....	13
I.3.1- Les méthodes de dépôt par voie physique PVD .....	14
I.3.1.1- Evaporation thermique sous vide .....	14
I.3.1.2- Ablation laser .....	17
I.3.1.3- Pulvérisation cathodique ou canon à électrons.....	19
I.3.2- Les méthodes de dépôt par voie chimique (en milieu de gaz réactif).....	21
I.3.2.1- Dépôt chimique en phase vapeur.....	21
I.3.2.2- Dépôt chimique en phase vapeur à basse pression LPCVD.....	22
I.3.2.3- Dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma PECVD .....	22
I.3.3- Les méthodes de dépôt par voie chimique (en milieu liquide).....	23
I.3.3.1- La voie sol-gel.....	23
I.3.3.2- Spray pyrolyse .....	25
I.3.3.3- Electrodeposition .....	26
I.3.4- Cas des alliages .....	27
I.3.5- Epitaxie par jet moléculaire .....	29
Bibliographie.....	30
<b>CHAPITRE II : L'oxyde de Zinc ; Propriétés Physiques et Applications</b>	
II.1- Introduction .....	34
II.2- Les Oxydes Transparents Conducteurs .....	34
II.2.1- Définition d'un matériau oxyde transparent conducteur.....	35
II.2.2- Applications des Oxydes transparent conducteurs.....	36

## SOMMAIRE

II.2.2.1- Capteurs à gaz .....	36
II.2.2.2- Couches protectrices ou intelligentes .....	37
II.2.2.3- Systèmes optoélectroniques .....	38
II.2.2.4- Cellules solaires.....	39
II.3- L'oxyde de zinc .....	40
II.3.1- Intérêt technologique de l'oxyde de zinc.....	40
II.3.2- Propriétés générales de l'oxyde de zinc.....	41
II.3.2.1- Propriétés physiques .....	41
II.3.2.2- Propriétés structurales .....	41
II.3.2.3- Propriétés électriques .....	43
II.3.2.4- Propriétés optiques et luminescence .....	43
II.3.2.5- Structure électronique de bande.....	44
II.3.2.6- Propriétés chimiques et catalytiques .....	45
II.3.3- Différents procédés de production industrielle de l'oxyde de zinc .....	46
II.3.4- Les domaines d'applications de l'oxyde de zinc .....	46
II.3.4.1- Varistances.....	47
II.3.4.2- Capteurs de gaz .....	47
II.3.4.3- Protection UV .....	47
II.3.4.4- LED/ nano LED/ Laser .....	48
II.3.4.5- Cellules solaires organiques.....	48
II.3.4.6- Nanogénérateur d'électricité.....	49
II.3.5- Utilisation de l'oxyde de zinc en couche mince .....	50
II.3.6- Synthèse de l'oxyde de zinc en solution.....	51
II.4- Conclusion.....	53
Bibliographie.....	54

## SOMMAIRE

### **CHAPITRE III : Etude et Simulation des propriétés optiques du ZnO en couches minces**

III.1- Introduction .....	61
III.2- Propriétés optiques de ZnO .....	61
III.3- Introduction aux propriétés optiques d'une couche mince.....	62
III.4- Simulation sous Matlab des propriétés optiques du ZnO en couches minces.....	64
III.4.1- L'indice de réfraction de couche mince de ZnO.....	64
III.4.2- Le coefficient d'extinction de couche mince de ZnO.....	66
III.4.3- Le gap optique.....	68
III.4.4- La constante diélectrique .....	69
III.4.5- L'indice de réfraction de différents substrats.....	70
III.5- Résultats et discussions .....	72
III.4.6- Conclusion .....	83
Bibliographie.....	84

### **CHAPITRE IV : Réalisation et Caractérisation des couches minces de ZnO déposées par voie Sol Gel**

IV.1- Introduction .....	86
Partie I– Elaboration et présentation des techniques de caractérisation utilisée.....	86
IV.2- Elaboration des couches minces de ZnO par voie sol gel .....	86
IV.2.1- Choix de la technique de dépôt.....	86
IV.2.2- Préparation de la solution.....	86
IV.2.3- Préparation des substrats.....	87
IV.2.3.1-Choix du substrat de dépôt .....	87
IV.2.3.2-Nettoyage des substrats .....	87
IV.2.4- Dépôt des couches minces par spin coating.....	88
IV.2.5- Traitement thermique.....	88
IV.2.5. 1- Séchage des couches minces de ZnO.....	88

## SOMMAIRE

---

IV.2.5. 2- Recuit des couches .....	88
IV.3- Méthodes de caractérisation des couches minces de ZnO .....	90
IV.3. 1- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier .....	90
IV.3.1.1- Principe de fonctionnement .....	90
IV.3. 2- Spectrophotométrie UV-VIS-NIR .....	92
IV.3.2. 1- Principe du fonctionnement.....	92
IV.3. 3- Mesure de l'épaisseur.....	93
IV.3.3. 1- Méthode des franges d'interférences (la méthode de Swanepoel [8]).....	93
IV.3. 4- Mesure des propriétés optiques.....	95
IV.3.4. 1-Détermination du coefficient d'absorption.....	96
IV.3.4. 2- Détermination de l'énergie du gap optique.....	96
PARTIE II – Caractérisation optique des couches minces de ZnO déposée par voie sol-gel (spin coating).....	97
IV.4- Resultats et discussions .....	97
IV.5- Conclusion.....	105
Bibliographie.....	106
<b>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>108</b>

# **Introduction**

## **Générale**

# INTRODUCTION GENERALE

---

## INTRODUCTION GENERALE

Au jour d'aujourd'hui, les énergies fossiles sont consommées bien plus rapidement qu'elles ne se forment dans la nature. Il est estimé que les réserves mondiales en pétrole et gaz seront épuisées vers 2030 si la consommation n'est pas profondément modifiée, et au mieux vers 2100 si des efforts sont réalisés sur la production et la consommation. La recherche de sources d'énergies renouvelables et non polluantes constitue un des enjeux technologiques majeurs du XXI<sup>ème</sup> siècle étant donné l'épuisement progressif des réserves d'énergies fossiles, l'augmentation des tarifs et des coûts d'exploitation, et les problèmes environnementaux croissants liés à l'utilisation de celles-ci. La conversion efficace de l'énergie solaire, dont la puissance reçue par la Terre représente environ 10000 fois la puissance consommée dans le monde, en électricité est une solution attrayante qui permettrait de résoudre une grande partie des problèmes énergétiques de la planète [1].

Actuellement, les cellules solaires les plus efficaces sont à base de silicium (99 % du marché) avec des rendements atteignant 25 % en laboratoire [2]. Cependant, l'énergie photovoltaïque est à ce jour la plus coûteuse et une des moins utilisées, d'où la nécessité de développer de nouveaux matériaux moins onéreux et mettant en œuvre des techniques elles-mêmes bon marché.

Parmi les voies possibles, l'utilisation de matériaux hybrides organique-inorganique est une des plus prometteuses. Dans ce contexte, la photosensibilisation d'oxydes semi-conducteurs par des molécules organiques ou métallo-organiques a démontré son fort potentiel. Ainsi, M. Grätzel et coll [3] ont montré, en 1991, qu'une cellule photoélectrochimique à base de dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) nanocristallin et nanoporeux, photosensibilisé par un complexe polypyridyle de ruthénium, permettait de convertir l'énergie solaire en électricité avec un rendement de l'ordre de 8 %. Ces cellules ont ensuite été améliorées et les rendements atteignent désormais plus de 12 % en laboratoire [4].

Cependant ces systèmes présentent encore certaines limitations en particulier du fait de problèmes de stabilité sous lumière UV liés aux propriétés du TiO<sub>2</sub>, et de problèmes de fuite et de corrosion dues à l'électrolyte liquide utilisé, et surtout le cout très élevé

## INTRODUCTION GENERALE

---

du dioxyde de titane. Bien qu'à ce jour le  $\text{TiO}_2$  soit l'oxyde semi-conducteur conduisant aux meilleures performances [5], des approches alternatives et prometteuses ont été développées concernant les électrodes poreuses, en utilisant d'autres oxydes métalliques tels que le dioxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) [6, 7, 8], l'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ) [9, 10, 11] et le stannate de zinc ( $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ ) [12].

L'oxyde de zinc est un composé semi conducteur transparent de type II-VI ayant une conductivité de type n. Les propriétés notables de  $\text{ZnO}$  sont son gap directe (3.37 eV) à température ambiante et son énergie de liaison d'exciton élevée (60 m eV) [13] qui est très supérieure à celle de certains matériaux couramment utilisés tels que  $\text{ZnSe}$  (20 m eV) et  $\text{GaN}$  (25 m eV). La non-toxicité et l'abondance de  $\text{ZnO}$  sur la terre font de lui un candidat idéal utilisé comme contact électrique transparent pour les cellules solaires en couches minces. Ce matériau est d'une grande importance dans le domaine de l'optoélectronique et de la photovoltaïque. Il peut être utilisé dans plusieurs applications dans différents domaines scientifiques et industriels tels que les transducteurs piézoélectriques, les guides d'onde [14], les détecteurs à gaz [15, 16], les électrodes transparentes conductrices [17], les varistors [18], ect....

Parmi les nombreuses techniques d'élaboration de ce matériaux en couche mince, on peut citer l'élaboration par voie physique PVD, qui regroupe principalement l'évaporation sous vide [19], la pulvérisation cathodique et l'ablation laser [20]; ainsi que l'élaboration par voie chimique CVD [21].

Le but essentiel de notre travail de recherche est d'optimiser les propriétés optiques des composants de base d'une cellule solaire organique à base de  $\text{ZnO}$  (substrat et couche mince) et ce, en utilisant un procédé d'élaboration, par voie sol-gel (spin coating) de couches minces d'oxyde de zinc sous différentes conditions expérimentales, de déterminer la structure des dépôts obtenus et d'en caractériser les propriétés optiques afin d'optimiser les paramètres de réalisation de notre cellule organique.

# INTRODUCTION GENERALE

---

Notre travail de recherche est structuré en quatre chapitres comme suit:

Dans le premier chapitre, nous exposons les méthodes de préparation des couches minces. Nous présenterons deux grandes catégories de méthodes d'élaboration de couches minces : les méthodes physiques et les méthodes chimiques.

Dans le deuxième chapitre, nous exposons les principales propriétés physiques et chimiques de l'oxyde de zinc. Nous avons également abordé les nombreuses applications des oxydes transparents conducteurs dans les domaines du photovoltaïque, de optoélectronique, etc....

Le troisième chapitre, porte sur les propriétés optiques des couches minces d'oxyde de zinc déposées sur différents substrats (trois types de verres (SiO<sub>2</sub>, BK7, SF14) et le saphir). La transmission optique dans le domaine spectrale UV et visible constitue une caractéristique importante permettant d'évaluer la qualité des couches minces déposées ; elle doit être maximale dans le visible.

Dans le dernier chapitre, nous caractérisons les principales grandeurs optiques des couches minces de ZnO déposées par voie sol-gel, à savoir, le coefficient d'absorption, le coefficient d'extinction ainsi que le gap optique. Cette étude porte sur plusieurs dépôts et considère l'influence du temps de dépôt sur les propriétés citées précédemment.

Ce chapitre comporte deux parties. Dans la première partie, nous présentons les différentes étapes de réalisation des couches minces d'oxyde de zinc par voie sol-gel. Ensuite, nous décrivons les méthodes adoptées pour la caractérisation de leurs propriétés optiques. Dans la deuxième partie, nous décrivons l'influence de la variation du temps de dépôt sur les caractéristiques optiques des couches minces réalisées.

Enfin, nous terminons ce manuscrit par une conclusion dans laquelle nous dégageons les principaux résultats présentés au cours de ce document et aboutit aux perspectives scientifiques de ce travail.

# INTRODUCTION GENERALE

---

## Bibliographie

- [1] R. Kandel, Y. Fouquart, *La Recherche* 1992, 241, 316.
- [2] A. Martin, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, *Prog. Photovolt.: Res. Appl.* 2009, 17, 320.
- [3] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* 1991, 353, 737.
- [4] Y. Aswani, W. L. Hsuan, H. N. Tsao, Y. Chenyi, A. K. Chandiran, Md. K. Nazeeruddin, E. W. G. Diau, C. Y. Yeh, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Science* 2011 6056, 629.
- [5] H. J. Snaith, A. J. Moule, C. Klein, K. Meerholz, R. H. Friend, M. Grätzel, *Nano Lett.* 2007, 7, 3372.
- [6] G. Vilaça, B. Jousseume, C. Mahieux, C. Belin, H. Cachet, M. C. Bernard, V. Vivier, T. Toupance, *Adv. Mater.* 2006, 18, 1073.
- [7] Y. Fukai, Y. Kondo, S. Mori, E. Suzuki, *Electrochem. Commun.* 2007, 9, 1439.
- [8] J. H. Lee, N. G Park, Y. J. Shin, *Nanosol. Energ. Mat.* 2011, 95, 179.
- [9] K. Keis, E. Magnusson, H. Lindstrom, S. E. Lindquist, A. Hagfeld, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2002, 73, 51.
- [10] K. Kakiuchi, E. Hosono, S. Fujihara, *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* 2006, 179, 81.
- [11] T. P. Chou, Q. Zhang, G. E. Fryxell, G. Cao, *Adv. Mater.* 2007, 19, 2588.
- [12] D. W. Kim, S. S. Shin, I. S. Cho, S. Lee, D. H. Kim, C. W. Lee, H. S. Jung, K. S. Hong, *Nanoscale* 2012, 4, 557.
- [13] X. Sun and H. Kwork, *J. of Appl. Phys.*, 86 408, 1999.
- [14] H. Kim, C. M. Gilmore, *Appl. Phys. Lett.* 76, 259, 2000.
- [15] M. Suche, S. Christoulakis, K. Moschovis, N. Katsarakis, G. Kiriakidis, ZnO transparent thin films for gas sensor applications, *Thin Solid Films* 515, 551–554, 2006.
- [16] R. Waclawik, J. Chang, A. Ponzoni, I. Concina, D. Zappa, E. Comini, N. Motta, G. Faglia, G. Sberveglieri, Functionalised zinc oxide nanowire gas sensors: Enhanced NO<sub>2</sub> gas sensor response by chemical modification of nanowire surfaces, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 3, 368–377, 2012.
- [17] Huiyong Liu, V. Avrutin, N. Izyumskaya, Ü. Özgür, H. Morkoç, Transparent conducting oxides for electrode applications in light emitting and absorbing devices, *Superlattices and Microstructures* 48, 458–484, 2010

## INTRODUCTION GENERALE

---

[18] A. Badev, S. Marinel, R. Heuguet, E. Savary, D. Agrawal, Sintering behavior and non-linear properties of ZnO varistors processed in microwave electric and magnetic fields at 2.45 GHz, *Acta Materialia*, 61, 7849–7858, 2013

[19] S. Blackwell, R. Smith, S. D. Kenny, J. M. Walls, C. F. Sanz-Navarro, Modelling the growth of ZnO thin films by PVD methods and the effects of post-annealing, *Journal of Physics: Condensed Matter*, V. 25, N.13, 2013.

[20] Lorenz M., Hochmuth H., Grüner C., Hilmer H., Lajn A., Spemann D., Brandt M., Zippel J., Schmidt-Grund R., Wenckstern H. and Grundmann M., *Laser Chemistry*, Hindawi Publishing Corporation, 1-27, 2011.

[21] M.D. Barankin, E. Gonzalez II, A.M. Ladwig, R.F. Hicks, Plasma-enhanced chemical vapor deposition of zinc oxide at atmospheric pressure and low temperature, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 91, 924–930, 2007

# **CHAPITRE I**

## Techniques d'élaboration des couches minces

## I.1- Introduction

Les couches au sens de dépôts sont utilisées depuis des centaines d'année. Elles sont utilisées dans des domaines d'applications aussi variés que l'optique avec les couches réfléchissantes (miroirs) [1] et anti-reflets [2], le domaine électrique avec les couches conductrices métalliques, la mécanique avec les couches abrasives ou résistantes à l'usure (e.g. nitruration) et la chimie avec les couches protectrices (e.g. fluorures). Les couches minces ont connu un essor industriel important au milieu du 20<sup>ème</sup> siècle, majoritairement dans les applications optiques, puis électroniques.

Aujourd'hui, les couches minces sont utilisées dans une logique de miniaturisation des composants dans de nombreux domaines tels que l'électronique, l'optique, la photonique, le magnétisme dans ses applications pour les capteurs, les micro-actionneurs ou encore l'enregistrement magnétique (stockage de grande densité) [3] et dans notre cas, les cellules solaires organiques.

Dans ce chapitre nous portons notre attention sur les méthodes les plus utilisées pour obtenir ces couches minces.

## I.2- Notion sur les couches minces

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'exprimera habituellement en nanomètres. Cette très faible distance entre les deux surfaces limites (cette quasi bidimensionnalité) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couche mince est en effet 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 peuvent être prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bidimensionnalité sera exacerbé, 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.

# CHAPITRE I : Techniques d'élaboration des couches minces

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est que, quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, elle est toujours solidaire d'un support sur lequel elle est construite (même si, après coup, il arrive parfois que l'on puisse séparer le film mince dudit 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.

## I.3- Procédés de dépôt des couches minces

Il existe plusieurs méthodes de dépôt des couches minces, adaptées chacune à un type de couche. Pour un matériau donné, il peut exister plusieurs méthodes valables, et le choix parmi celles-ci peut dépendre des problèmes de compatibilité (possibilité de chauffer ou non le substrat, nature des couches sous-jacentes déjà déposées), ainsi que des coûts de dépôt et des performances souhaitées en termes de dérives dans le temps et en température.

Les principales méthodes disponibles sont :

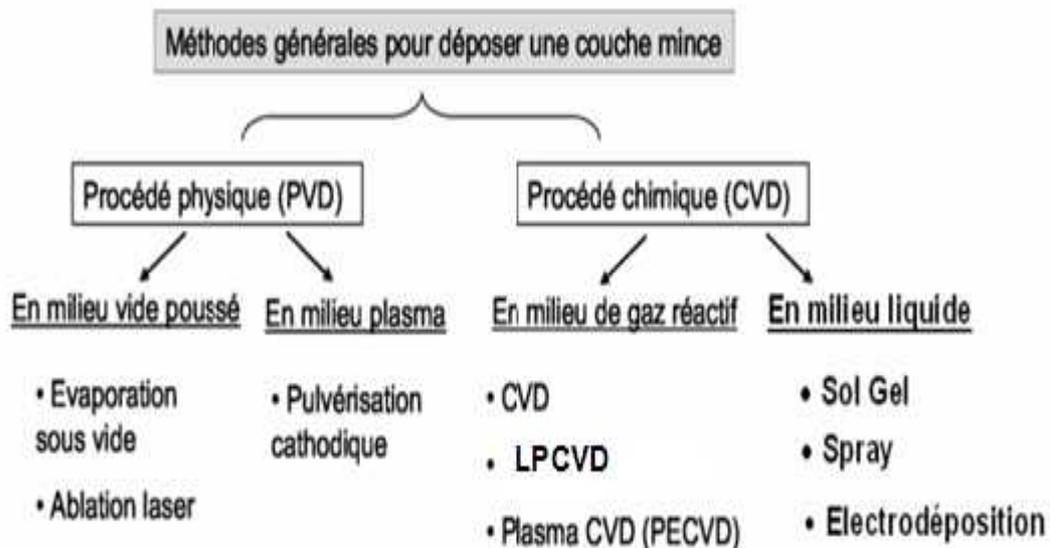


Figure I.1: Présentation des principaux procédés de dépôt des couches minces [4].

### I.3.1- Les méthodes de dépôt par voie physique PVD

Les procédés par PVD regroupent principalement l'évaporation thermique sous vide, l'ablation laser et la pulvérisation cathodique. Dans la réalisation d'une couche on peut distinguer les trois étapes suivantes :

- La création de la ou des espèces à déposer, sous forme d'atomes, de molécules ou de clusters (groupes d'atomes ou de molécules).
- Le transport de ces espèces en phase vapeur de la source vers le substrat.
- Le dépôt sur le substrat et la croissance de la couche.

#### I.3.1.1- *Evaporation thermique sous vide*

La technique la plus courante consiste à évaporer le matériau à déposer en le portant à une température suffisante. Dès que la température de liquéfaction est dépassée, la pression de vapeur du matériau devient sensiblement supérieure à celle résiduelle dans l'enceinte. Alors des atomes du matériau s'échappent et se propagent en ligne droite jusqu'à ce qu'ils rencontrent un obstacle. Cette rencontre peut être le fait soit d'une surface solide (substrat, paroi de l'enceinte) soit d'un atome ou d'une molécule se déplaçant dans l'espace. Dans le cas de rencontre d'une surface, il y aura séjour de l'atome sur la surface avec échange d'énergie et si la surface est sensiblement plus froide que l'atome il y a condensation définitive. La rencontre d'une molécule résiduelle se traduit généralement par une déviation de l'atome d'évaporant. Il apparaît donc qu'il est indispensable que la pression dans l'enceinte soit suffisamment faible pour que la probabilité de rencontre d'un atome résiduel soit quasi nulle. Cela est effectué sous un vide poussé (pression de l'ordre de  $10^{-3}$  à  $10^{-4}$  Pa) [5] dans le but d'augmenter sa vitesse.

La procédure de chauffage du matériau à évaporer peut être réalisée de plusieurs façons qui seront choisies en général en fonction de critères de qualité du résultat attendu. On note fréquemment l'emploi d'un creuset chauffé par effet joule, limité aux matériaux s'évaporant relativement à basse température (et en tout cas très en - dessous du point de fusion du creuset qui sera souvent en alumine frittée, parfois en graphite ou en oxyde de berylium).



Figure I.2: Creuset d'évaporation thermique.

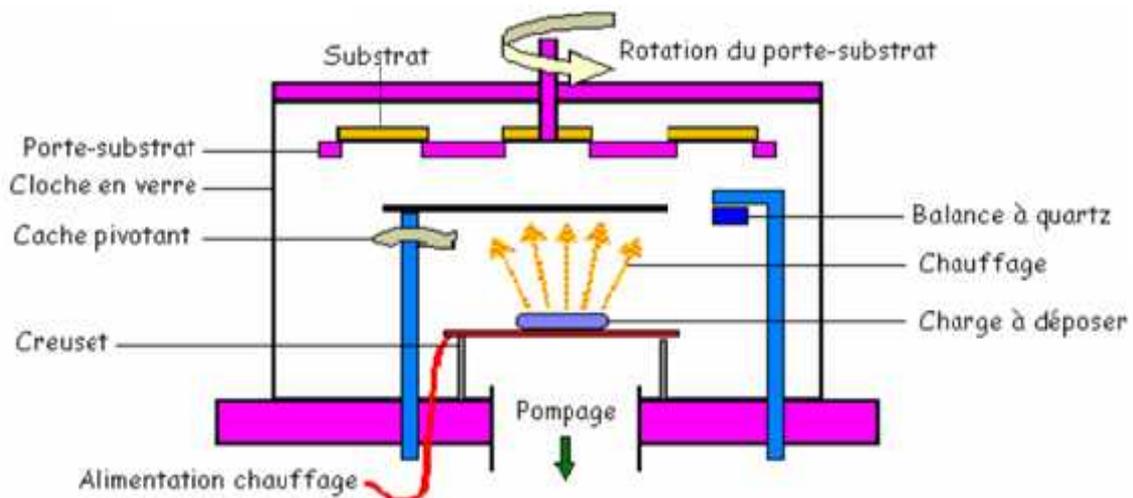
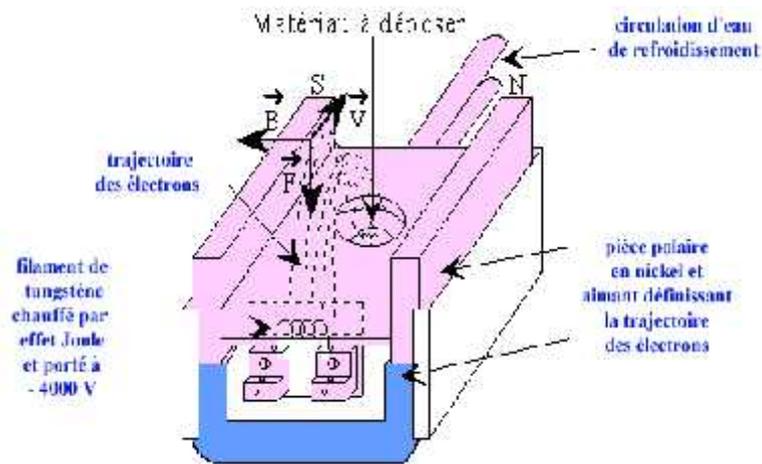


Figure I.3: Bâti de dépôt par évaporation thermique. Le creuset contenant la charge du matériau à déposer est chauffé par effet joule.

Une seconde technique consiste à user d'un canon à électrons permettant en théorie l'évaporation de tout matériau (même très réfractaire) sans risque de pollution par le support. Le matériau repose en pratique sur une nacelle de cuivre refroidie par une circulation d'eau afin d'éviter qu'elle ne s'évapore également. En jouant sur la tension d'accélération des électrons et sur le champ magnétique, il est aisé de déplacer le point d'impact du faisceau d'électrons. On dispose alors de la possibilité de déposer plusieurs matériaux différents placés dans des emplacements séparés sur la nacelle.



*Figure I.4: Principe du canon à électrons.*

Une troisième technique plus récente utilise un faisceau laser focalisé sur le matériau à évaporer. L'intérêt de cette technique est que, à l'inverse des deux précédentes, la source principale d'énergie thermique est externe au système à vide et ne provoque pas d'effets secondaires de dégazage, dus au rayonnement d'un filament chauffant porté à  $2000^{\circ}\text{C}$  ou plus à l'intérieur de l'enceinte.

D'une manière générale, les principaux problèmes rencontrés lors d'une évaporation sont :

- La dissociation des oxydes.
- La réaction des matériaux à évaporer avec ceux auxquels ils sont en contact.
- Les dégazages, la décomposition, les micro-explosions des matériaux à évaporer.
- La difficulté d'obtenir des couches d'alliages ayant la même composition que l'alliage de départ.

L'évaporation reste toutefois une méthode particulièrement appréciée car on élabore ainsi des matériaux très purs. Cependant, elle ne convient pas à la fabrication de films hors équilibre thermodynamique.

### *I.3.1.2- Ablation laser*

L'ablation laser (Pulsed Laser Deposition, PLD) est une technique de dépôt qui utilise un faisceau laser impulsionnel. Le faisceau est focalisé sur une cible placée dans une enceinte sous ultra-vide. Les impulsions laser permettent la vaporisation de matériaux sous forme de plasma. Le panaché de matière ainsi éjectée perpendiculairement à la cible vient se condenser sur un substrat placé en vis-à-vis pour former un revêtement [6,7].

Cette technique, connue depuis plus de 20 ans, a prouvé toute son efficacité concernant le dépôt d'une large variété de matériaux [8]. Les avantages de PLD sont multiples. C'est un procédé de laboratoire qui permet le dépôt d'une multitude de composés de haute pureté allant des supraconducteurs à haute température aux matériaux durs. Le principal avantage de cette technique est le dépôt à température ambiante, permettant ainsi le revêtement sur tout type de substrat allant des semiconducteurs aux matériaux polymères [8].

Les lasers utilisés délivrent généralement des impulsions courtes de durée nanoseconde  $10^{-9}$ s ou ultra-courtes de l'ordre de quelques centaines de femtosecondes  $10^{-15}$ s (parfois qualifiées de subpicosecondes).

#### **a-PLD avec des lasers de durée d'impulsion nanoseconde**

Les lasers de durée d'impulsion nanoseconde sont comparés le plus souvent aux lasers de type Ti : saphir de durée d'impulsion femtoseconde en raison de leur durée d'impulsion mais surtout des caractéristiques mêmes de l'interaction laser-matière qui en découle. En effet, la zone thermiquement affectée (ZAT) par les impulsions nanosecondes lors de l'interaction laser-matière est très supérieure à celle obtenue en mode femtoseconde [9].

L'inconvénient majeur du procédé de ce dépôt est l'existence de particules de taille micrométrique éjectées lors de l'interaction laser-cible. Ces particules viennent par la suite se coller en surface et modifier ainsi l'état de surface du matériau déposé. Donc, la difficulté de déposer des films homogènes sur des substrats de grandes dimensions ; en effet, il s'agit d'un procédé très directif dépendant essentiellement de la taille et de la structure du panache de matière éjectée.

## b-PLD avec des lasers de durée d'impulsion femtoseconde

La technique de génération d'impulsions ultra-courtes dans le domaine femtoseconde est relativement récente puisque les premières sources lasers ont été mises au point au début des années 80. L'apparition de sources femtosecondes utilisant des solides comme milieu actif (cristaux de saphir dopés au titane) en 1990 fut une évolution essentielle pour les différentes applications potentielles dans les domaines de la physique, de la chimie ou encore de la biologie. La mise en œuvre de telles sources implique des appareillages et des méthodes de travail très spécifiques. De plus, la maîtrise de la source est délicate et essentielle même si ces systèmes tendent à devenir de plus en plus fiables et si les procédures de réglages et d'optimisation se simplifient grandement.

Le procédé de dépôt de couche minces par ablation laser femtoseconde est une technique relativement récente et actuellement en plein développement.

L'un des intérêts de l'utilisation d'un laser de durée d'impulsion femtoseconde réside notamment dans la distribution énergétique des espèces du panaché plasma. Lors de l'utilisation d'un laser de durée d'impulsion femtoseconde, les particules de taille micronique semblent être de plus petite taille et surtout moins nombreuses que lors de l'utilisation d'un laser de durée d'impulsion nanoseconde [10 ,11].

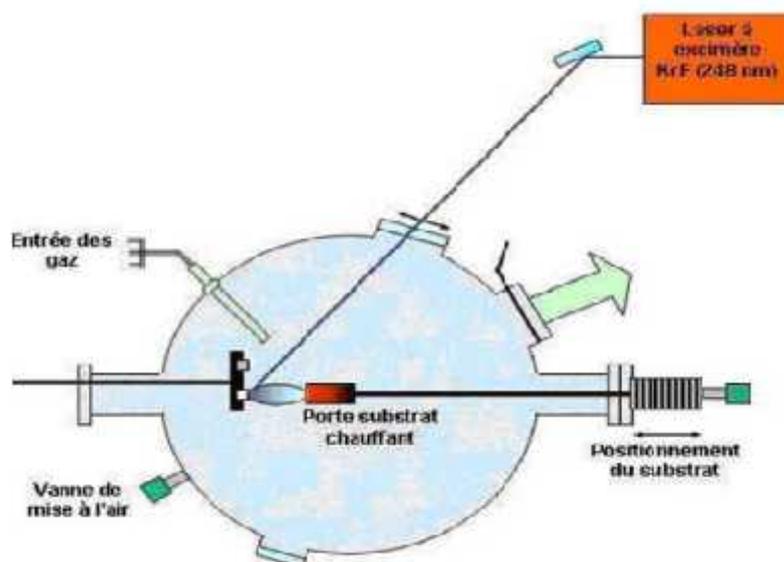


Figure I.5: Schéma en coupe du bâti d'ablation laser pulsé.

# CHAPITRE I : Techniques d'élaboration des couches minces

## I.3.1.3- Pulvérisation cathodique ou canon à électrons

Ce procédé tend à se substituer progressivement à l'évaporation dès lors que l'on souhaite des dépôts de grande surface. En effet on dispose à faible distance de deux plans parallèles, l'un support de la source de matériau (cible), l'autre du réceptacle du dépôt. On procède au bombardement de la source par des ions connus (argon le plus souvent) accélérés sous 1kV environ. Ces ions vont être projetés vers le porte substrat refroidi et s'y déposer. La source plane pouvant être de très grande surface on peut théoriquement effectuer des dépôts relativement homogènes sur une grande surface.

Les dépôts métalliques sont aisés à produire par pulvérisation cathodique. Dans le cas de matériaux diélectriques, et donc non conducteurs, il y a une difficulté car les ions ne peuvent se décharger sur la cathode, ce qui entraîne la constitution d'une charge d'espace qui très vite bloque la progression des ions vers la cathode et interrompt, de facto, le processus de pulvérisation.

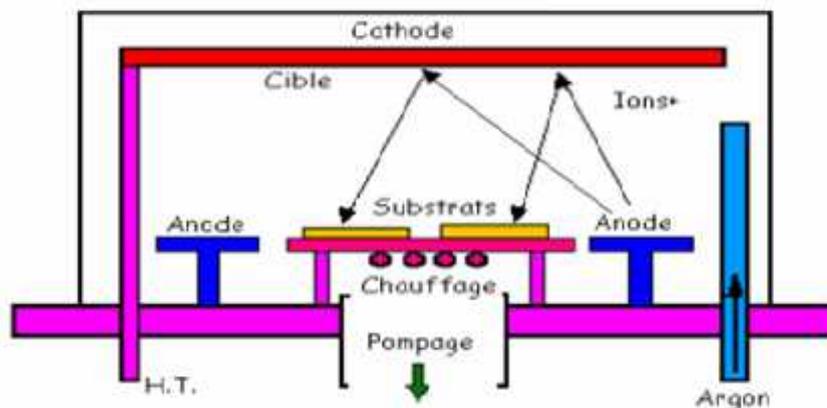
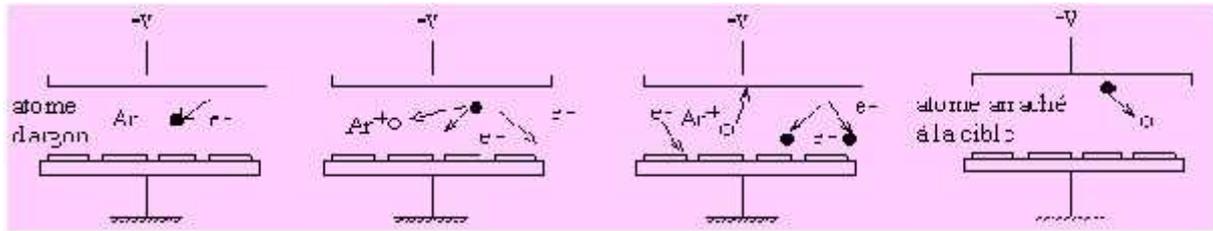


Figure I.6: Bâti de dépôt par pulvérisation cathodique.

Un schéma de principe de fonctionnement de pulvérisation est présenté sur la figure I.7. Les mécanismes physiques de pulvérisation sont traités dans de nombreux ouvrages [12, 13].

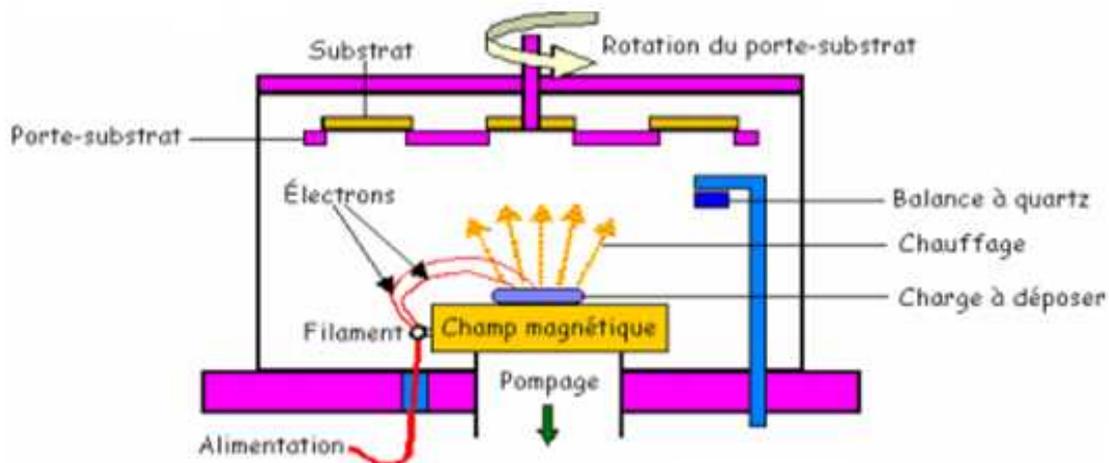
# CHAPITRE I : Techniques d'élaboration des couches minces



choc d'un électron sur un atome d'argon	ionisation de l'argon avec production d'un électron	bombardement de l'ion argon sur la cible, choc des électrons sur des atomes d'Ar, neutralisation d'électrons	émission d'un atome de la cible vers les substrats, neutralisation de l'ion $Ar^+$
---	---	--	--

**Figure I.7: Principe de fonctionnement de pulvérisation.**

La technique du canon à électrons consiste à apporter suffisamment d'énergie (très concentrée) 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 leurs trajectoires focalisées 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.



**Figure I.8: Bâti de dépôt par pulvérisation à canon à électrons.**

Les techniques de pulvérisation cathodique et canon à électrons, de par leur principe, permettent d'effectuer des dépôts de couches isolantes mais aussi de couches métalliques (aluminium, tungstène, titane, chrome, etc.). Elles interviendront donc principalement pour la réalisation de couches d'interconnexion dans les dispositifs intégrés.

### I.3.2- Les méthodes de dépôt par voie chimique (en milieu de gaz réactif)

Les méthodes par voie chimique permettent de réaliser des dépôts à partir de précurseurs gazeux qui réagissent chimiquement pour former un film solide déposé sur un substrat. Les méthodes de synthèse les plus utilisées sont :

- Dépôt chimique en phase vapeur CVD ( Chemical Vapor Deposition).
- Dépôt chimique en phase vapeur à basse pression LPCVD (Low pressure Chemical Vapor Deposition).
- Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition).

Les principaux avantages de ces techniques sont de permettre la cristallisation de films sans avoir recours à un recuit, de pouvoir contrôler la composition durant le dépôt, de réaliser un dépôt d'épaisseur et de composition uniforme possédant en plus une excellente adhérence.

Cependant ces techniques ont l'inconvénient de donner des films contaminés par les résidus des précurseurs et celui d'avoir une température de réaction souvent élevée.

#### *I.3.2.1- Dépôt chimique en phase vapeur*

La technique de dépôt par voie chimique encore appelée Chemical Vapor Deposition CVD permet de réaliser des dépôts sur un substrat chauffé, à partir de la décomposition de précurseurs gazeux. L'épaisseur des dépôts peut aller du micromètre à plus d'un centimètre avec des vitesses de dépôt pouvant varier de quelques micromètres à plusieurs dizaines de micromètres par heure (6 $\mu$ m/h) [14].

Cette technique possède cependant un inconvénient majeur. La limite de température que peut supporter un substrat. En effet, le substrat doit être chauffé à une température qui est en général comprise, selon les matériaux à déposer, entre 500° C et 2000°C, afin que les réactions chimiques voulues puissent avoir lieu. Or, de nombreux matériaux ne peuvent pas être chauffés à ces températures sans se détériorer ou subir des modifications de caractéristiques physiques [14].

### *1.3.2.2- Dépôt chimique en phase vapeur à basse pression LPCVD*

Une autre technique de dépôt par voie chimique est la technique LPCVD (Low-Pressure Chemical Vapor Deposition) [15]. Cette technique consiste à réaliser un dépôt chimique en phase vapeur à basse pression. Ce dépôt s'effectue normalement dans un four à mur chaud à des températures de l'ordre de 500 ° à 600 °C. On injecte les gaz qui réagissent et qui synthétisent le matériau à déposer.

Pour ce type de dépôts les paramètres les plus importants sont la pression, la température et le type de gaz dopant utilisé. De ces paramètres, dépendent la morphologie du matériau qui conditionne aussi les propriétés électriques.

### *1.3.2.3- Dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma PECVD*

Le procédé par voie chimique assistée par plasma, plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD), est une technique qui permet de réaliser des dépôts solides à partir de précurseurs gazeux et réactions chimiques assistées par une décharge électrique [16]. Ces décharges électriques peuvent être de différents types :

- soit des plasmas thermiques, tels que des arcs électriques à la pression atmosphérique.
- soit des plasmas froids, tels que les décharges entretenues (alternatives) à basses pressions : décharges basse fréquence, radio-fréquence ou micro-onde.

Le principal avantage du PECVD par rapport au CVD est la possibilité de déposer des couches sur des substrats qui sont maintenus à des températures relativement basses (< 300°C). La limitation principale PECVD est la difficulté de déposer des matériaux purs. La température des substrats étant relativement basse, les gaz produits par la réaction ne sont pas désorbés et se trouvent donc incorporés dans la couche. Par ailleurs, l'interaction du plasma avec les substrats peut éventuellement conduire à des inhomogénéités sur des pièces de géométrie complexe ou à des phénomènes de décharges électriques sur des pointes.

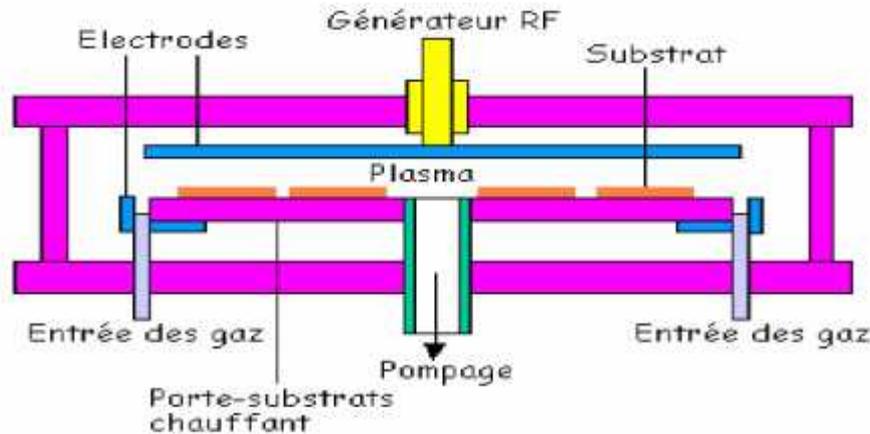


Figure I.9: Réacteur plasma à platine porte – substrats horizontale.

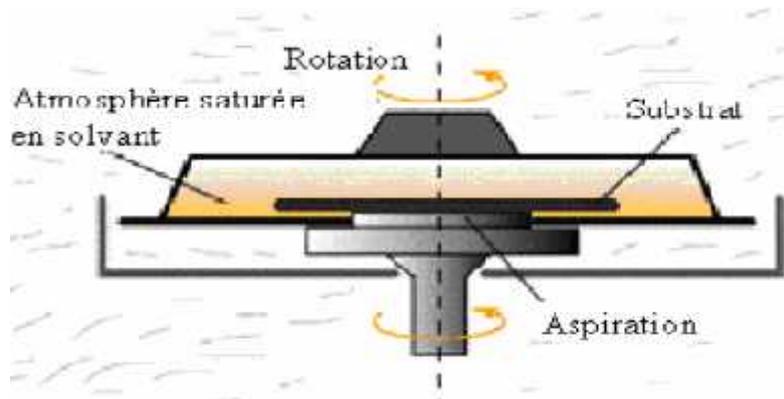
### I.3.3- Les méthodes de dépôt par voie chimique (en milieu liquide)

#### I.3.3.1- La voie sol-gel

Le procédé sol-gel est apparu un peu avant le 20<sup>ème</sup> siècle comme une nouvelle méthode de synthèse chimique du verre. Il permet par simple polymérisation de précurseurs moléculaires en solution, d'obtenir des matériaux vitreux sans passer par l'étape de fusion des matières premières à haute température. Ce procédé a été élargi à divers matériaux non vitreux [17]. Il est particulièrement bien adapté à la réalisation de revêtements tels que des couches minces d'oxydes [18]. Le procédé sol-gel a été largement étudié et utilisé pour la réalisation de divers types de matériaux depuis plus de quinze années [19, 20,21, 22, 23, 24, 25, 26]. Ce procédé présente les avantages d'être peu coûteux, de pouvoir contrôler parfaitement la stœchiométrie et de conférer une grande pureté au matériau réalisé ainsi qu'une grande homogénéité dans le sol précurseur à une échelle moléculaire, voire atomique. La voie sol-gel consiste à réaliser une solution stable (i.e. le sol) contenant les précurseurs moléculaires et d'initier des réactions d'hydrolyse-condensation afin de rigidifier une structure en trois dimensions (i.e. le gel) au sein de laquelle réside le solvant initial [27].

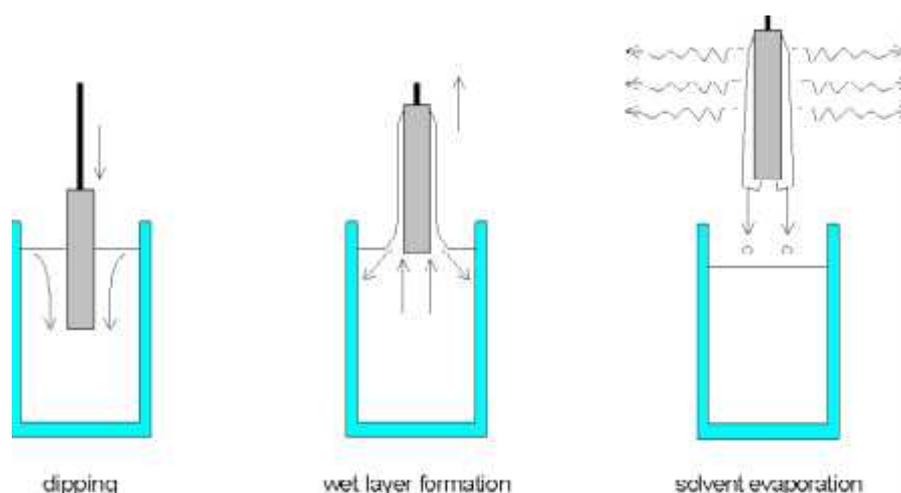
Le dépôt peut être réalisé de deux manières différentes :

Le " spin-coating " ou centrifugation (figure I.10) consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette. Le liquide en excès est éjecté sous l'action de la force centrifuge, et l'épaisseur du dépôt est alors fonction de la vitesse de rotation du substrat et du temps de dépôt [28].



*Figure I.10: Dispositif expérimental de dépôt par spin coating.*

Le " dip-coating " ou trempé (figure I.11) est le procédé qui consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer ensuite avec une vitesse constante qui conditionne l'épaisseur du dépôt [29].



*Figure I.11: Dépôt de couches minces par dip-coating : le substrat est immergé dans la solution et remonté à vitesse constante.*

Le dépôt est ensuite séché puis recuit pour obtenir une cristallisation. Le choix d'une technique particulière de dépôt de couches minces dépend de plusieurs facteurs [30]. Les derniers sont le matériau à déposer, la vitesse de dépôt désirée, les limites imposées par le substrat, telle que la température maximum de dépôt, l'adhérence du dépôt sur le substrat, le dépôt sur des substrats complexes ou non, la pureté du matériau envisagé pour la solution idéale et pour une solution de remplacement, aussi les considérations écologiques et la facilité d'approvisionnement du matériau à déposer.

### I.3.3.2- *Spray pyrolyse*

Le spray pyrolyse est une technique de dépôt utilisée pour préparer les films minces et épais, les revêtements en céramique et les poudres. À la différence de beaucoup d'autres techniques de dépôt de film, le spray pyrolyse représente une méthode très simple et relativement rentable (particulièrement en ce qui concerne les coûts d'équipement). Il offre une technique extrêmement facile pour la préparation de couches de toute composition. Elle n'exige pas de substrats ou de produits chimiques de haute qualité. La méthode a été utilisée pour le dépôt de films denses, films poreux, et pour la production de poudres. Même des dépôts multicouches peuvent être facilement préparés en utilisant cette technique.

Le spray pyrolyse a été employé durant plusieurs décennies dans l'industrie du verre [31] et dans la production de piles solaires [32].

L'équipement typique se compose d'un atomiseur, une solution de précurseur, un réchauffeur de substrat et un régulateur de température.

Les atomiseurs suivants sont habituellement utilisés dans la technique de spray pyrolyse :

- Jet d'air : le liquide est exposé à un jet d'air [33].
- Ultrasonique (les fréquences ultrasonique produisent les ondes courtes nécessaire pour l'atomisation fine) [34].
- Electrostatique (le liquide est exposé à un champ électrique élevé) [35].

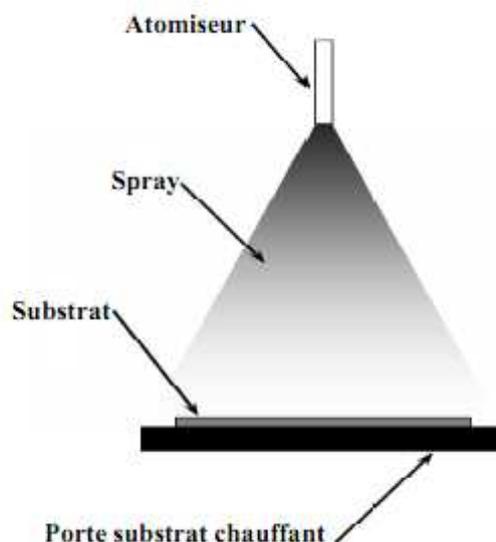


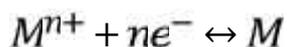
Figure I.12: Diagramme schématisé d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse.

Le dépôt de couches minces par la technique spray pyrolyse se traduit par la pulvérisation d'une solution d'un sel de métal sur un substrat chauffé (figure I.12). L'impact des gouttelettes sur le substrat conduit à la formation de structure sous forme de disque qui subit une décomposition thermique. La forme et la taille du disque dépendent du volume de la gouttelette, la température de substrat...etc. En conséquence, le film se compose habituellement de recouvrement de disque du sel de métal étant converti en oxydes sur le substrat chauffé.

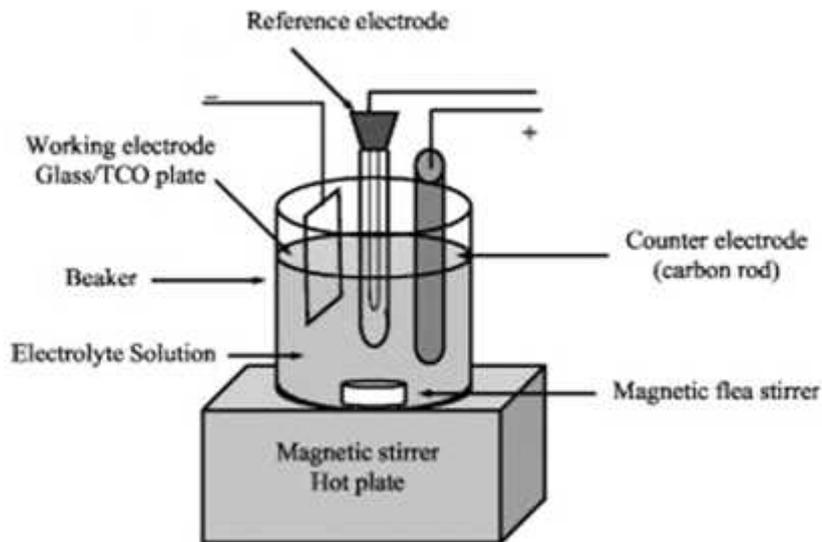
### ***I.3.3.3- Electrodéposition***

Le principe de l'électrodéposition est très simple: c'est une électrolyse. Il s'agit de réactions redox qui sont déclenchées par une source de courant [36]. Cette méthode électrochimique est opérée souvent à partir des bains de galvanoplastie traditionnels.

Le bain d'électrolyse constitue la plupart du temps, l'élément critique de la cellule. Il contient le sel métallique approprié (des sulfates, des chlorures ou d'autres sels). Le substrat (électrode de travail) sur lequel doit s'effectuer le dépôt métallique constitue la cathode d'un montage électrolytique, l'électrolyte dans lequel il baigne contenant des ions métalliques  $M^{n+}$  de charge positive. La polarisation des électrodes va provoquer une migration de ces ions vers la cathode. L'ion métallique est neutralisé par les électrons fournis par la cathode et se dépose sur celle-ci sous forme de métal  $M$  suivant la réaction :



Le dépôt des métaux peut être effectué soit à potentiel imposé correspondant au pic de réduction de l'ion, soit par balayage successif. Il dépend essentiellement du matériau, de l'électrolyte et du milieu réactionnel (solvant, pH, concentration).



*Figure I.13: Dispositif expérimental de dépôt par électrodeposition.*

Les épaisseurs obtenues avec cette technique vont de quelques  $\mu\text{m}$  à plusieurs centaines de  $\mu\text{m}$ . La vitesse de dépôt et l'uniformité des dépôts dépendent de la densité du courant, la composition de l'électrolyte, l'agitation et la recirculation de l'électrolyte, du type de polarisation (continue, pulsée), etc.

### **I.3.4- Cas des alliages**

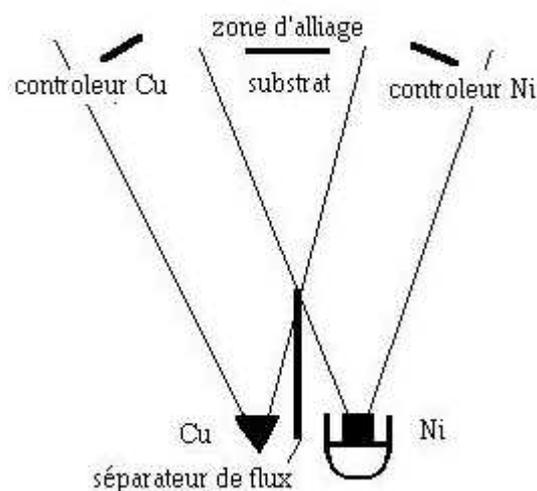
La fabrication de couches minces de matériaux complexes, tels les alliages, présente une certaine difficulté. En effet il n'est pas envisageable de prendre un échantillon massif de l'alliage, de le placer dans un creuset et de l'évaporer par simple chauffage, en raison du fait que les divers constituants de l'alliage ont des points de vaporisation différents et que le chauffage à une température donnée conduit obligatoirement à des émissions de vapeurs dans une proportion différente de celle de la source. Ce qui entraîne une évolution de la composition de la source et par conséquent une évolution permanente de la composition de la vapeur et donc du dépôt.

Une solution à ce problème consiste à user de la pulvérisation cathodique en constituant une source comportant les divers matériaux constitutifs de l'alliage dans une proportion ad hoc.

## CHAPITRE I : Techniques d'élaboration des couches minces

Mais le taux de pulvérisation n'étant pas le même pour un constituant et un autre, il faudra donc modifier le rapport superficiel des matériaux pour obtenir le résultat souhaité, ce qui se fera généralement par tâtonnement.

Une seconde procédure consiste à réaliser une codéposition en usant de deux sources d'évaporation dont on régulera le taux d'émission. Deux voies ont été explorées. Le système commercialisé aux USA comporte deux évaporateurs asservis séparément en vitesse, ce qui conduit à des résultats moyens car les asservissements sont indépendants l'un de l'autre. Il est évident qu'une perturbation sur l'un ne sera pas prise en compte par l'autre, ce qui se traduit par une anomalie locale de composition. On ne peut, de ce fait, espérer obtenir de composition définie à mieux que 3% près, ce qui est souvent insuffisant pour les applications.



*Figure I.14: Coévaporation asservie.*

La seconde voie, développée par le Pr J.GOUAULT et ses collaborateurs à Rouen [37], permet d'éviter ces difficultés en proposant un asservissement numérique de position de l'un des évaporateurs sur l'autre. Ainsi le rapport de composition peut-il être assuré, à mieux que 0.1% près, quelle que soit l'épaisseur du dépôt (entre 2 et 400 nm) et pour des compositions s'étendant sur une très large plage (de 10 à 90% en masse pour l'un des constituants).

Une troisième voie, dite épitaxie par jet moléculaire (Molecular Beam Epitaxy), a la faveur des spécialistes en composants électroniques car elle est particulièrement adaptée à la filière silicium. Il s'agit d'utiliser un faisceau électronique pour chauffer une source d'atomes dont la pression de vapeur restera très faible (vitesse de dépôt extrêmement réduite) et de chauffer presque à la même température le substrat.

## I.3.5- Epitaxie par jet moléculaire

Cette technique consiste à envoyer des molécules à surface d'un substrat dans un vide très poussé afin d'éviter tout choc ou contamination sur le parcours [38]. Le principe de la source est l'évaporation sous vide (cellule de Knudsen) par chauffage. Les sources d'évaporation peuvent être de nature et de dopage différents; pour chaque élément évaporé, il faut adapter la puissance de chauffe de cellules mais aussi du porte substrat. Par le contrôle des cellules d'évaporation, on crée un jet de molécules en direction du substrat; on peut ainsi réaliser, couche par couche, des structures très complexes telles que les super réseaux, les diodes laser, les transistors à forte mobilité d'électron (HEMT). On obtient ainsi une très grande précision de croissance, des jonctions très abruptes, mais cette opération est très lente et ne concerne qu'un seul substrat à la fois. La vitesse de croissance est de l'ordre de 1 nm par minute. Cette technique est donc très coûteuse et ne concerne que des dispositifs à très forte valeur ajoutée.

Ce système ultravide,  $10^{-10}$  Torr, permet tous les contrôles et les caractérisations *in-situ* dont les principes nécessitent un vide poussé: diffraction d'électrons, spectroscopie Auger, ESCA (XPS ou UPS), diffraction des rayons X, etc. on peut ainsi, en permanence, vérifier la cristallisation du cristal en cours de croissance.

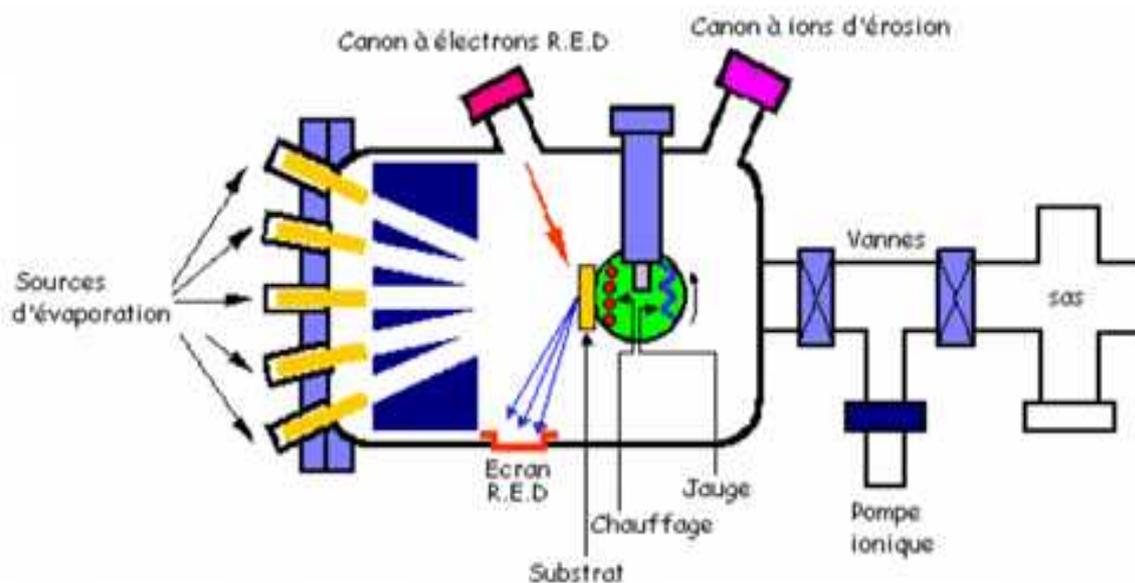


Figure I.15 : Bâti d'épitaxie par jet moléculaire, ou Molecular Beam Epitaxy, MBE.

### Bibliographie

- [1] Barnes, Concerning the reflection power of metals in thin layers for the infrared, *Phys. Rev.* 38 (1931) 338.
- [2] K.B. Blodgett, Use of interference to extinguish reflection of light from glass, *Phys. Rev.* 55 (1939) 391.
- [3] B.D. Terris, T. Thomson, Nanofabricated and self-assembled magnetic structures as data storage media, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 38 (2005) R199.
- [4] T. Matsushima, thèse (Univ. d'Osaka, Japon, 1991) p. 49.
- [5] T. Minami, S. Ida, T. Miyata, Y. Minamino, *Thin Solid Films*, **445** (2003) 268.
- [6] C. Germain, « Etude du panache créé lors de l'interaction entre le faisceau d'un laser U.V. et une cible de carbone. Application à la réalisation de couches minces. », Thèse, Université de Limoges, (1993), 237 pages.
- [7] F. Davanloo, E.M. Juengerman, D.R. Jander, T.J. Lee and C.B. Collins, « Amorphous diamond films produced by a laser plasma source », *J. Appl. Phys.* **67** (4) (1990), p 20812087.
- [8] D.B. Chrisey and G.K. Hubler. « Pulsed laser deposition of thin films ». John Wiley & Sons, Inc., 1994. 613 pages. ISBN 0-471-59218-8.
- [9] R. Le Harzic, « Etude des procédés laser femtoseconde pour le micro-usinage à effets thermiques limités », Thèse, Université Jean Monnet de Saint-Etienne, (2003), 229 pages.
- [10] F. Qian, V. Craciun, R.K. Singh, S.D. Dutta and P.P. Pronko, « High intensity femtosecond laser deposition of diamond-like carbon thin films », *J. Appl. Phys.* **86** (4) (1999), p 2281-2280.
- [11] F. Garrelie, C. Jonin, E. Baubeau, E. Audouard, P. Laporte, A. Catherinot and C. Champeaux, « Femtosecond laser ablation of graphite : study of the plasma plume and thin films deposition », *CLEO CFK5*, May, 7-12<sup>th</sup> 2000, p 615.
- [12] McClanahan E.D., Laegreid N., "Sputtering by particle bombardment III", Berlin: Springer Verlag, (1991). Chapter 7, Production of thin films by controlled deposition of sputtered material, pp. 339.
- [13] Maissel L., Glang R., "Handbook of thin film technology". New York: McGraw-Hill, 1970.

## CHAPITRE I : Techniques d'élaboration des couches minces

---

- [14] A. Richardt et A.-M. Durand. « Les interactions ions énergétiques-solides ». PARIS : IN FINE, 1997. 383 pages. ISBN 2-84046-047-5.
- [15] D. Bouchier, thèse (Orsay, 1985) p. 122.
- [16] Chen Bao-qing La technologie de pulvérisation cathodique (en chinois) (Editions Scientifiques du Ministère de l'Industrie de Chine, 1990.
- [17] J.D. Mackenzie, Sol-gel research – achievements since 1981 and prospects for the future, J. Sol-gel Sci.Technol. 26 (2003) 23.
- [18] L.F. Francis, Sol-Gel methods for oxide coatings, Intermet. and Ceram. Coat. 2 (1999) 31.
- [19] A. Lecomte, Thèse, Application de la diffusion des rayons X à l'étude de séparations de phase amorphes et aux procédés sol-gel. 1988 : Limoges, France.
- [20] R. Guinebrière, Thèse, Elaboration d'un matériau composite cordiérite-zircone. Enrobage d'une poudre céramique par voie sol-gel. 1991 : Limoges, France.
- [21] P. Ruin, Thèse, Matériaux d'alumine zircone: enrobage de poudres céramiques et dépôts sur saphir par voie sol-gel. 1996 : Limoges, France.
- [22] M.C. Silva, Thèse, Influence de l'organisation nanostructurale des précurseurs de zircone sur les processus de cristallisation et de transformation de phase. 1996 : Limoges, France.
- [23] Z. Oudjedi, Thèse, Contribution à l'étude structurale de matériaux composites spinelle-zircone réalisés par enrobage sol-gel. 1997 : Orléans, France.
- [24] C. Mary, Thèse, Couches de zircone par voie sol-gel sur substrat de saphir: Croissance granulaire et orientation cristalline. 2001: Limoges, France.
- [25] P. Lenormand, Thèse, Etude de l'évolution microstructurale de précurseurs d'oxyde de zirconium à l'état de gel, xérogel, couche mince et aérogel par diffusion de rayons X. 2001 : Limoges, France.
- [26] A. Gaudon, Thèse, Matériaux composites nanostructurés par separation de phases dans le système silice –zircone. 2005: Limoges, France.
- [27] J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-gel science, The physics and chemistry of sol-gel processing, Academic Press, 908, 1990
- [28] I. Wuled Lengooro, Yun Chan Kang, Takafumi Komiya, Kikuo, Okuyama and Noboro Tohge, Jpn. J. Appl. Phys (1998) L288-L290.

## CHAPITRE I : Techniques d'élaboration des couches minces

---

- [29] C. Mazon, J. Muci, A. Sa- Neto, A. Ortiz- Conde and F.J.Garcia, CH 2953- 8 / 91/1000 1156.
- [30] S. Zerkout, « Etude des propriétés des couches de TiN<sub>x</sub> et TiN-Fe élaborées par pulvérisation magnétron réactive », Thèse de doctorat, Université de Constantine (2004).
- [31] J. M. Mochel, US Patent 2, 564, 707 (1951).
- [32] J.E. Hill and R. R. Chamberlin, US Patent 3, 148, 84( 1964).
- [33] A. R. Balkenende, A. Bogaerts, J. J. Willems, Philips Journal of Research, 50 (3-4), 365 (1996).
- [34] S. P. S. Arya and H. E. Hintermann, Thin Solid Films, 193 (1-2), 841 (1990).
- [35] C. H. Chen, E. M. Kelder, P. J. J. M. Van der Put, and J. Schoonman, J. Mater . Chem, 6(5), 765( 1996).
- [36] H. BENAMRANI, Thèse de doctorat, Application à l'électronique moléculaire de couches minces des matériaux organiques ; Université Ferhat Abbas- Setif Algerie 2012.
- [37] J. GOUAULT, M. HUBIN, P. BOUELLE Temperature and thickness dependence of the ohmic behaviour of Au/Ni thin films obtained by controlled ultra high vacuum coevaporation Thin Solid Films 36, 1976, pp 37-40.
- [38] D.V. Morganand, K. Boar, An introduction to semiconductor technology, 2<sup>nd</sup> edition, John Wiley & sons (1990).

# **CHAPITRE II**

## **L'oxyde de Zinc ; Propriétés Physiques et Applications**

### II.1- Introduction

Dans ce chapitre, Nous présentons une étude bibliographique des oxydes transparents conducteurs, dont l'oxyde de zinc. Nous résumerons certaines méthodes parmi les plus utilisées, pour obtenir ce matériau sous forme de couches minces.

### II.2- Les Oxydes Transparents Conducteurs

La découverte des oxydes transparents conducteurs remonte au début du vingtième siècle, quand Bädeker [1] a constaté que les couches minces d'oxyde de cadmium (CdO) déposées à l'intérieur d'une chambre à décharge luminescente étaient à la fois conductrices et transparentes. Cette première observation a donné naissance à un thème de recherche nouveau qui demeure après un siècle un sujet d'actualité. De nombreux matériaux d'oxydes transparents conducteurs sont apparus ensuite, citons en Particulier:  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ ,  $\text{CdSnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  (ITO),  $\text{ZnO}:\text{Al}$ ,  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ ,  $\text{SnO}_2:\text{Cd}$ ,  $\text{SnO}_2:\text{F}$ ,  $\text{CdInO}_x$ ,  $\text{In}_2\text{O}:\text{F}$ ...etc.

L'obtention de tels matériaux, présentant un bon compromis entre transparence à la lumière visible et bonne conductivité électrique, constitue un enjeu industriel important [2].

Un des facteurs illustrant l'activité liée à une recherche spécifique est le nombre de publications éditées par année portant sur ces matériaux. La figure II.1 montre l'évolution des publications concernant l'oxyde de zinc, d'indium et d'étain depuis les années 70 jusqu'en 2008 [3]. Ces trois oxydes métalliques sont les plus étudiés car ils ont démontré les meilleures propriétés. Nous remarquons que l'oxyde de zinc est le plus étudié récemment. L'explication peut venir du fait que l'oxyde de zinc est aussi utilisé dans de nombreuses applications optoélectroniques telles que les diodes électroluminescentes (LED) émettant dans les UV. Les deux autres oxydes sont principalement étudiés comme électrodes transparentes. Néanmoins, de nombreux autres oxydes métalliques existent avec des propriétés plus ou moins similaires.

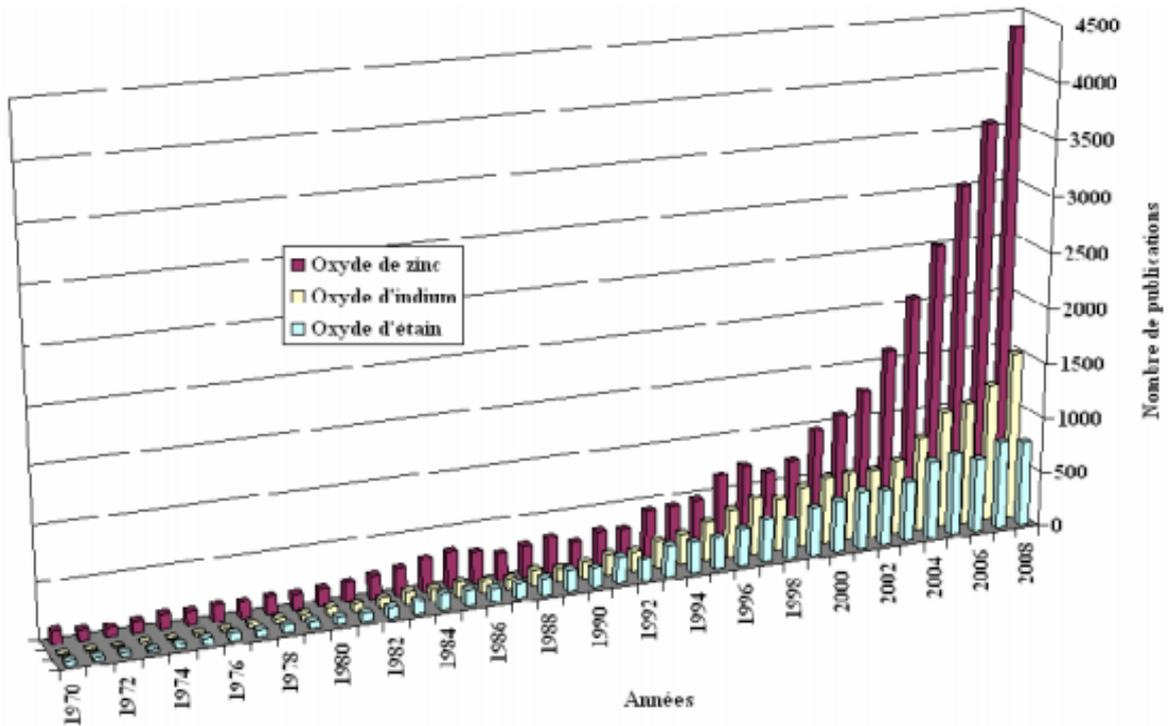


Figure II.1: Evolution du nombre de publications traitant de ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et SnO<sub>2</sub> depuis 1970 à 2008 [3].

### II.2.1- Définition d'un matériau oxyde transparent conducteur

Un excellent oxyde transparent conducteur est défini par une forte conductivité électrique combinée avec une faible absorption dans le visible. En général, ces deux caractéristiques sont liées à l'épaisseur de la couche déposée. Par exemple, elles dépendent de la taille des grains, qui, usuellement croît avec l'épaisseur du film. Les oxydes transparents conducteurs les plus connus sont les oxydes d'indium, de cadmium, d'étain, de zinc et de gallium [4].

### II.2.2- Applications des Oxydes transparent conducteurs

Dans cette partie, nous allons présenter les principales utilisations de ces matériaux.

#### II.2.2.1- Capteurs à gaz

En présence de certains gaz, les propriétés électriques des oxydes transparents conducteurs peuvent changer. Le gaz considéré s'adsorbe à la surface de la couche mince ou des joints de grains de celui-ci. La molécule adsorbée peut capturer un électron libre. Il en résulte donc une réduction de la conductivité électrique. Le rapport entre les résistivités avant et après la mise en présence du gaz est appelé sensibilité du capteur. Le gaz à détecter ne doit pas nécessairement être adsorbé à la surface du capteur. Il peut venir perturber les espèces oxygénées déjà présentes à la surface et perturber indirectement la résistivité. Un exemple de capteur à gaz à base de  $\text{SnO}_2$  est présenté à la figure **II.2** pour la détection du monoxyde de carbone CO. Parmi les différentes performances exigées des capteurs de gaz (coûts, facilité d'emploi, reproductibilité, ...), on insiste généralement sur la nécessité d'obtenir le meilleur compromis entre sensibilité, sélectivité et stabilité dans le temps. La recherche actuelle focalise ses efforts sur l'obtention du meilleur compromis [3].

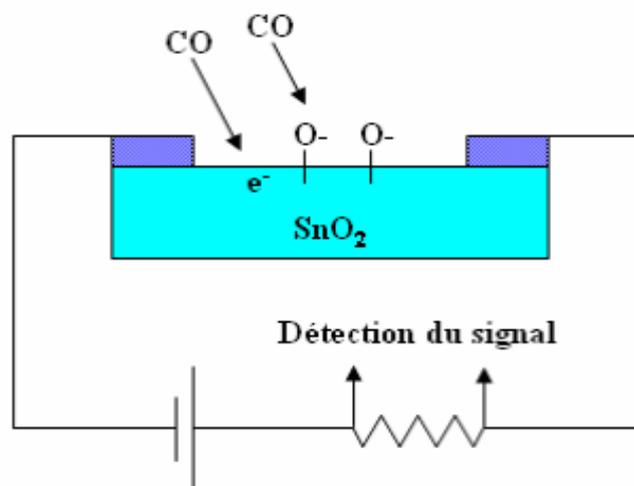


Figure II.2: Exemple de capteur à CO basé sur une couche mince de  $\text{SnO}_2$  [3].

## CHAPITRE II : L'oxyde de Zinc ; Propriétés Physiques et Applications

Les oxydes métalliques ont démontré une grande réactivité en présence de nombreux gaz. Des capteurs à éthanol et à humidité peuvent être ainsi réalisés grâce à des couches minces de SnO<sub>2</sub> et ZnO [5]. En associant des oxydes transparents conducteurs à multiéléments tels que Zn<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub>– MgIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, l'équipe de T. Minami a obtenu un capteur à Cl<sub>2</sub> d'une très grande sensibilité : 7 ppm [6].

Les capteurs à gaz sont plus sensibles en augmentant leur surface active. Plusieurs solutions existent comme, par exemple, l'augmentation de la porosité du SnO<sub>2</sub> [6] ou l'utilisation de nanostructures telles que des nanofils de ZnO [7].

### II.2.2.2- Couches protectrices ou intelligentes

Les oxydes transparents conducteurs sont aussi utilisés en tant que revêtements de surface. En effet, ces oxydes réfléchissent les proches et lointains infrarouges à cause des charges libres. Cette réflexion peut être mise à profit pour réaliser des couches laissant passer la lumière visible mais réfléchissant les infrarouges. Ces matériaux sont utilisables pour réaliser des dispositifs tels que des miroirs chauffants (Heat Mirror films (HMF)). Les oxydes transparents conducteurs sont utilisés dans le domaine des fenêtres électrochromiques. Ces films peuvent être de plusieurs types. Une fenêtre électrochromique est constituée de la superposition de plusieurs couches comprises entre deux plaques de verre. Deux couches d'oxydes transparents conducteurs y assurent les contacts électriques. Au centre, une solution d'électrolyte permet le passage des ions d'une électrode électrochromique à l'autre. Avec le passage d'un courant, la première couche électrochromique libère un ion qui se dirige vers l'autre couche par l'intermédiaire de l'électrolyte. Cet ion réagit avec la seconde couche électrochromique et le produit devient alors absorbant dans le domaine du visible. L'équipe de Granqvist a étudié l'ensemble oxyde de nickel NiO et trioxyde de tungstène WO<sub>3</sub> [8]. Un exemple de cellule est donné à la figure II.3. D'autres chercheurs étudient ce domaine d'application [9,10].

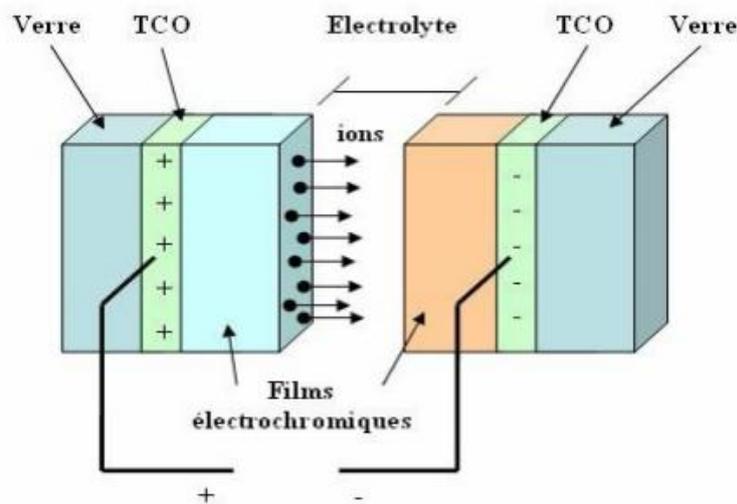


Figure II .3: Exemple d'une fenêtre électrochromique avec ces différentes couches [11].

### II.2.2.3- Systèmes optoélectroniques

Des diodes électroluminescentes sont réalisées avec, entre autres, des couches d'oxydes transparents conducteurs. Par exemple, des LED sont fabriquées avec la jonction  $n$ - ZnO/  $p$ - GaN [12]. Grâce à l'émergence d'oxyde transparent conducteur de type  $p$ , des systèmes basés sur des jonctions PN réalisées tout en oxyde transparent conducteur ont vu le jour. Ils ne sont qu'au stade expérimental mais la porte est ouverte pour l'électronique transparente. Des jonctions PN ont été réalisées avec les oxydes transparents conducteurs de type  $n$  communs tels que la jonction  $p$ - SrCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> /  $n$ - ZnO pour construire une LED [13]. L'oxyde de zinc, comme montré ci-dessus, peut être un semi-conducteur de type  $p$ . Par conséquent, des jonctions PN transparentes réalisées tout en ZnO sont envisageables. Avec un dopage à l'antimoine, le ZnO déposé par l'équipe de J.M. Bian montre un caractère de type  $p$  qui a permis de réaliser une jonction PN et d'avoir une émission du proche UV et du visible [14]. De nombreuses recherches sont menées sur  $p$ - ZnO pour des applications en tant que LED [15].

### *II.2.2.4- Cellules solaires*

Les oxydes transparents conducteurs dans les cellules solaires sont employés comme électrodes transparentes. Ils doivent nécessairement avoir une haute transmission optique afin de permettre un transport efficace des photons jusqu'à la couche active et également une bonne conductivité électrique qui est requise pour obtenir le moins de pertes de transport des charges photogénérées.

Les oxydes transparents conducteurs se trouvent dans différents types de cellules solaires. Ils peuvent être utilisés dans tous les types de cellules telles que a-Si:H, poly-Si:H, CIGS, polymères, etc. Avec leurs propriétés qui diffèrent d'un oxyde transparent conducteur à l'autre, chacun sera plus ou moins efficace dans un type de cellule précis. Fortunado et al. dressent un panorama des différentes utilisations des oxydes transparents conducteurs pour les cellules solaires transparentes [17]. Principalement deux types de structures sont déposés :

- L'homojonction : deux couches distinctes en contact.
- L'hétérojonction : un réseau interpénétré de donneurs et d'accepteurs.

Les principaux oxydes transparents conducteurs utilisés en tant qu'électrodes transparentes pour les cellules solaires ont été pendant longtemps le SnO<sub>2</sub> et l'ITO. Depuis les années 80, un troisième oxyde transparent conducteur est de plus en plus utilisé pour ces applications, c'est l'oxyde de zinc (ZnO). Ce dernier oxyde constitue le point central de ce travail de thèse. Pour chacune de ces applications, un oxyde transparent conducteur particulier est choisi, en fonction des exigences de fabrication et des autres propriétés (stabilité contre certains éléments particuliers, ...) demandées par l'application (figure II.4).



Figure II.4: Quelques Applications des oxydes transparents conducteurs [16].

### II.3- L'oxyde de zinc

#### II.3.1- Intérêt technologique de l'oxyde de zinc

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 précédemment.

## CHAPITRE II : L'oxyde de Zinc ; Propriétés Physiques et Applications

### II.3.2- Propriétés générales de l'oxyde de zinc

#### II.3.2.1- Propriétés physiques

Différentes propriétés physiques de l'oxyde de zinc à structure hexagonale [18] sont regroupées dans le tableau II.1.

Propriété	Valeur
Paramètres de maille à 300 K :	
$a_0$	0,32495 nm
$c_0$	0,52069 nm
$c_0/a_0$	1,602 (1,633 pour la structure hexagonale idéale)
Masse volumique	$5,606 \text{ g cm}^{-3}$
Phase stable à 300 K	Wurtzite
Point de fusion	$1975^\circ \text{ C}$
Conductivité thermique	$1-1,2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Coefficient d'expansion linéaire ( $/\ ^\circ \text{ C}$ )	$a_0 : 6,5 \cdot 10^{-6}, c_0 : 3,0 \cdot 10^{-6}$
Constante diélectrique statique	8,656
Indice de réfraction	2,008- 2,029
Energie de la bande interdite (gap)	3,4 eV (direct)
Concentration de porteurs intrinsèques	$< 10^6 \text{ cm}^{-3}$
Energie de liaison des excitons	60 meV
Masse effective de l'électron	0,24
Mobilité Hall de l'électron à 300 K pour une conductivité de type n faible	$200 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
Masse effective du trou	0,59
Mobilité Hall du trou à 300 K pour une conductivité de type p faible	$5-50 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Tableau II-1: Propriétés physiques de l'oxyde de zinc sous la forme Wurtzite [18].

#### II.3.2.2- Propriétés structurales

L'oxyde de zinc, connu sous le nom de zincite à l'état naturel, cristallise selon la structure hexagonale compacte du type wurtzite [19,20], représentée dans la figure II.5, avec les paramètres de maille suivants :

$$a = 3,25 \text{ \AA}, \quad c = 5,12 \text{ \AA}.$$

## CHAPITRE II : L'oxyde de Zinc ; Propriétés Physiques et Applications

Les atomes de zinc et d'oxygène sont situés dans les positions de Wyckoff spéciales 2b du groupe d'espace P63mc [21].

Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre. En fait, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de 0,11 Å dans une direction parallèle à l'axe c.

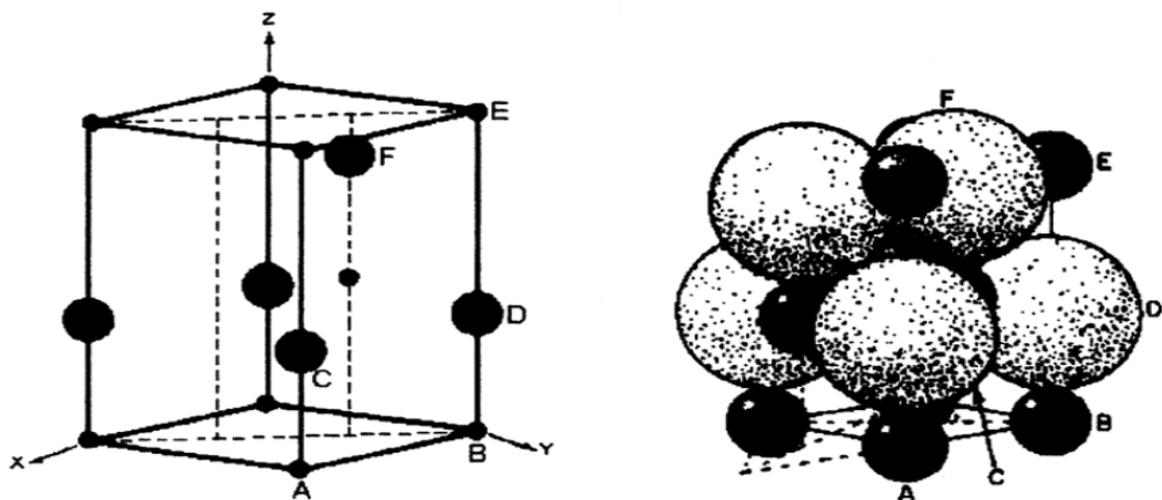


Figure II.5: Structure cristalline hexagonale compacte de l'oxyde de zinc.

D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion, indiquées dans le tableau II.2, on peut se rendre compte que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal [22], laissant des espaces vides de rayon 0,95 Å. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques du solide [23].

Les cristaux d'oxyde de zinc se présentent sous de nombreuses formes, en particulier en aiguilles longues ou courtes de section hexagonale, et en paillettes [21].

Liaison covalente	Zn neutre : 1,31 Å°	O neutre : 0,66 Å°
Liaison ionique	Zn <sup>2+</sup> : 0,78 Å°	O <sup>2-</sup> : 1,32 Å° (Pauling) [24]
	Zn <sup>2+</sup> : 0,78 Å°	O <sup>2-</sup> : 1,24 Å° (Goldsmith) [25]
	Zn <sup>2+</sup> : 0,60 Å°	O <sup>2-</sup> : 1,38 Å° (Shannon) [26]

Tableau II-2: Rayons atomiques et ioniques des atomes de zinc et d'oxygène dans ZnO.

### II.3.2.3- Propriétés électriques

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur du groupe A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup> qui présente une bande interdite d'environ 3,3 eV, ce qui permet de le classer parmi les semi-conducteurs à large bande interdite [27]. Cette valeur de bande interdite peut varier suivant le mode de préparation et le taux de dopage, entre 3,30 eV et 3,39 eV [28,29]. Il est possible de modifier largement les propriétés d'oxyde de zinc par dopage :

- soit en s'écartant de la stœchiométrie ZnO, principalement par l'introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou par la création de lacunes d'oxygène (les centres créés se comportent alors comme des donneurs d'électrons) [23] ;
- soit en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente (élément du groupe III, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>).

### II.3.2.4- Propriétés optiques et luminescence

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 [30]. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,90 et 2,20 suivant les auteurs [31,32]. L'amélioration de la stœchiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [28,29]. L'oxyde de zinc dopé entre dans la classe des oxydes transparents conducteurs dits TCO (transparent conductive oxide). Très peu dopé, il peut être utilisé en luminescence.

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 (350 nm), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de 550 nm). Dans les couches minces stœchiométriques de ZnO, la luminescence visible est due aux défauts qui sont liés aux émissions des niveaux profonds, tels que les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène [33]. Fons et al. [34] ont rapporté que l'étude des propriétés de photoluminescence des couches dans la région du visible peut fournir des informations sur la qualité et la pureté du matériau.

## CHAPITRE II : L'oxyde de Zinc ; Propriétés Physiques et Applications

Comme la luminescence dépend du dopage du matériau, on utilise cette propriété dans les dispositifs optoélectroniques comme les écrans à tubes cathodiques, les diodes électroluminescentes pour l'affichage couleur, la signalisation ou l'éclairage. Récemment, l'émission des films de ZnO a été étudiée intensivement en raison de son efficacité lumineuse élevée, de sa propriété non ohmique et de sa grande énergie de liaison d'excitation (60 meV). Celle-ci est plus grande que celle de ZnS (20 meV) et de GaN (21 meV) [35] et de plus, ZnO peut être préparé à une plus basse température que ces deux autres matériaux. Le but des recherches en photoluminescence est d'obtenir un matériau pouvant émettre dans l'ultraviolet par suite de transitions entre la bande de conduction et la bande de valence. La plupart des auteurs ont indiqué que le centre d'émission UV pourrait être une transition d'excitation [36,37]. D'autres auteurs ont supposé que l'émission verte est provoquée par différents défauts intrinsèques dans le film de ZnO tels que les lacunes d'oxygène ou le zinc interstitiel [38,39]. Lorsqu'on chauffe ZnO entre 900 °C et 1000 °C, il émet un rayonnement bleu-vert. Ce rayonnement est rouge, si le chauffage a lieu dans une flamme d'hydrogène à 750 °C [22].

### *II.3.2.5- Structure électronique de bande*

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

Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence, les états 4s de zinc constituent la zone de conduction. La figure II.6 montre l'allure de la structure de bande de ZnO. Il existe six bandes résultantes des états 2p de l'oxygène, et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s de Zn.

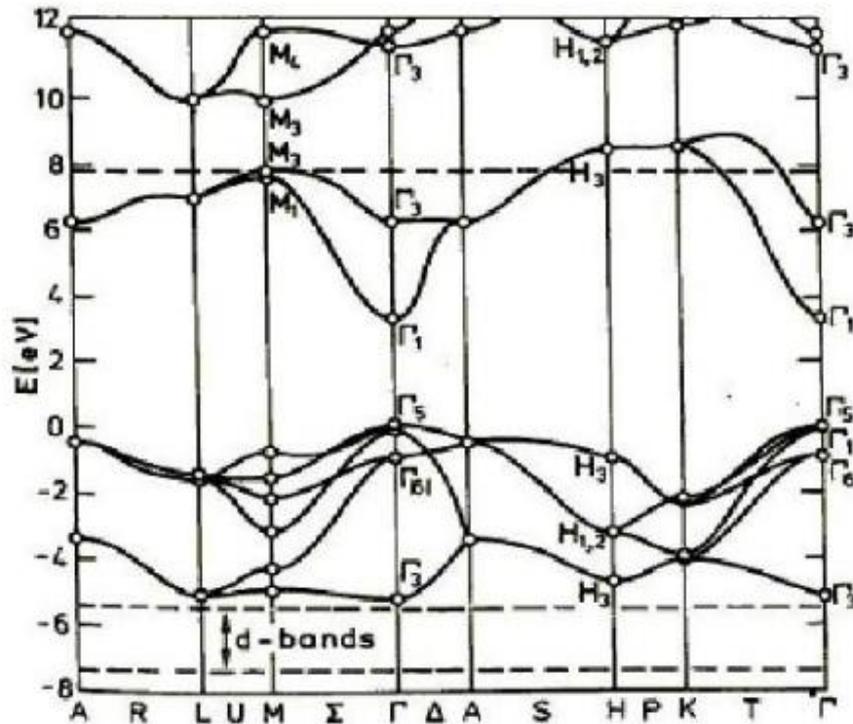


Figure II.6: Structure de bande de ZnO en utilisant le pseudo potentiel de  $O^{6+}$  [41].

La structure électronique de bandes montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap directe, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point  $\Gamma$  de la zone de Brillouin. La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3.2eV [41].

### II.3.2.6- Propriétés chimiques et catalytiques

Les semiconducteurs comme le ZnO sont d'excellents catalyseurs de réactions d'oxydation, de déshydrogénation et de désulfuration. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz ( $H_2S$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$ ) [42,43]. En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène [44], ou encore l'oxydation des phénols [45]. Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre [46].

## CHAPITRE II : L'oxyde de Zinc ; Propriétés Physiques et Applications

---

Des travaux plus récents étudient de nouvelles mises en forme de ZnO pour les applications comme catalyseurs ou capteurs avec des bonnes propriétés chimiques. Ce nouveau matériau poreux a été obtenu à basse température dans un réacteur à cavité acoustique à partir de Zn(OH)<sub>2</sub>. Le processus est basé sur le déclenchement de la réaction entre NH<sub>3</sub> et Zn(OH)<sub>2</sub> par activation ultrasonique en milieu aqueux [47].

### II.3.3- Différents procédés de production industrielle de l'oxyde de zinc

Actuellement, deux procédés sont utilisés pour la préparation industrielle d'oxyde de zinc. Le premier procédé, dit « procédé français », est un procédé indirect. Le zinc est chauffé au voisinage de son point d'ébullition. Ses vapeurs sont oxydées au contact de l'oxygène de l'air. L'oxyde ainsi préparé (appelé aussi fleur de zinc, ou blanc de zinc) est très pur. Le second procédé, dit « procédé américain » ou procédé direct, au départ du minerai, remonte à la moitié du XIX<sup>ème</sup> siècle. Il consiste à mélanger le minerai de zinc lui-même (mélange complexe de sulfure, de silicate et de carbonate de zinc) à du charbon. L'ensemble est chargé dans un four où circule un courant d'air. La chaleur produite par la combustion du charbon est suffisante pour réduire le minerai de zinc en métal et le vaporiser. Les vapeurs de zinc sont alors oxydées par CO<sub>2</sub> ou par O<sub>2</sub> fournis en excès. L'inconvénient de ce procédé est qu'il peut conduire quelquefois à un oxyde moins pur, dû à des inclusions de poussières de charbon et de minerai, ou de sulfures métalliques [48].

### II.3.4- Les domaines d'applications de l'oxyde de zinc

Les domaines d'applications de ZnO sont extrêmement variés. L'oxyde de zinc est déjà utilisé dans certains domaines comme la catalyse, les varistances (résistances variables) ou les crèmes de protection solaire, mais c'est bien dans le domaine de l'électronique, de l'optique et de la mécanique que les propriétés de ZnO paraissent les plus prometteuses.

### *II.3.4.1- Varistances*

La varistance est un composant dont la résistance varie avec la tension appliquée. Elle est placée entre l'alimentation et l'installation électrique d'une maison. Elle est utilisée pour la protection contre les surtensions. Des varistances à base d'oxyde de zinc ou des éclateurs sont commercialisées comme parafoudres. Ils permettent d'écouler les courants de foudre. La forte non linéarité du parafoudre ZnO fait qu'une forte variation de courant provoque une faible variation de tension. Par exemple, lorsque le courant est multiplié par  $10^7$ , la tension n'est multipliée que par 1,8. [49] Ainsi, en 1989 sur 15 000 parafoudres de ce type installés par EDF, après dix huit mois d'expérimentation, seules deux défaillances ont été constatées ; et les caractéristiques, vérifiées par des essais, n'avaient pas varié.

### *II.3.4.2- Capteurs de gaz*

Les oxydes métalliques tels que  $\text{SnO}_2$  [50],  $\text{In}_2\text{O}_3$  [50] ou ZnO [51] sont des semi-conducteurs à grand gap dont la conductivité dépend fortement de la nature du gaz environnement. Ainsi, la présence d'un gaz réducteur (CO, hydrocarbures,  $\text{H}_2$ ...) va entraîner une augmentation de la conductivité de l'oxyde métallique alors que la présence d'un gaz oxydant se traduira par un comportement inverse. Le seuil de détection, la reproductibilité, la stabilité dans le temps sont étroitement liés aux matériaux employés, qu'il s'agisse de leur composition, de leur morphologie ou de leur état de surface. On citera à titre d'exemple quelques références bibliographiques relatives à l'utilisation de couches sensibles de capteurs de gaz à base de ZnO pour la détection du dioxyde d'azote [52] ou du monoxyde de carbone [53, 54].

### *II.3.4.3- Protection UV*

Son aptitude à absorber la lumière UV fait de l'oxyde de zinc un candidat de choix pour les crèmes solaires. Beaucoup de matériaux de type oxyde métallique sont employés dans la formulation de produits à usage cosmétique (crème, fond de teint, vernis à ongle...), curatif (produits hygiène et soin) ou préventif (crème solaire). L'oxyde de zinc (ZnO) et le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) sont utilisés dans les crèmes solaires. Cependant, pour la majorité des applications industrielles, des contraintes de transparence sont imposées :

## CHAPITRE II : L'oxyde de Zinc ; Propriétés Physiques et Applications

le matériau ne doit pas absorber dans le visible. Un tel matériau peut alors être transparent ou blanc selon sa morphologie et le milieu dans lequel il est dispersé. Tout dépend de son indice de réfraction et de sa granulométrie. En effet un matériau n'absorbant pas dans le visible, peut néanmoins présenter une coloration blanche par diffusion en raison d'un indice de réfraction dans le visible trop élevé ou des particules trop larges. Il en va ainsi de la grande majorité des absorbeurs UV actuels ( $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZnO}$ ) qui ne sont, en fait, que des pigments blancs dont l'application première a été détournée [55]. Des films minces de  $\text{ZnO}$  de bonnes conductivités et possédant une forte transparence dans le visible [56] ont été utilisés comme électrode transparente pour des cellules solaires [57].

### *II.3.4.4- LED/ nano LED/ Laser*

Dans le domaine des diodes électroluminescentes (LED), l'oxyde de zinc est un candidat intéressant à cause de sa valeur de gap de 367 nm qui se situe dans l'UV et permettrait l'obtention de diodes émettant dans le spectre UV. Grâce à l'énergie de son premier exciton de 60 meV, valeur bien supérieure à l'agitation thermique à 25°C qui est de 20 meV, il est possible d'envisager la fabrication d'un laser solide émettant dans l'UV et fonctionnant à température ambiante. La possibilité de générer de la lumière laser à partir de nanofils de  $\text{ZnO}$  permet également d'envisager la réalisation de nanolaser. La possibilité de doper le  $\text{ZnO}$  par d'autres éléments tels que Mg permet de moduler la valeur du band-gap [58] et ainsi obtenir des lasers ou des diodes avec des valeurs de band-gap prédéfinies.

### *II.3.4.5- Cellules solaires organiques*

Le domaine du photovoltaïque est aujourd'hui en pleine expansion. En effet, le problème préoccupant du réchauffement climatique combiné à la nécessité de diversifier les moyens de production d'énergie a poussé ces dernières années à l'amélioration des systèmes photovoltaïques. Comme nous l'avons vu précédemment  $\text{ZnO}$  possède un gap aux environs de 367 nm qui est donc situé dans le proche UV.  $\text{ZnO}$  est donc transparent dans le spectre visible. De plus, l'oxyde de zinc peut être dopé avec de fortes concentrations et on peut obtenir des conductivités électriques importantes de l'ordre de  $2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ . Ces propriétés de transparence à la lumière visible et de bonne conductivité électrique sont très intéressantes pour les applications nécessitant des électrodes transparentes.

## CHAPITRE II : L'oxyde de Zinc ; Propriétés Physiques et Applications

L'oxyde de zinc est aussi envisagé comme matériau support dans les cellules solaires. En utilisant une surface nanostructurée de ZnO comme support, on peut envisager d'augmenter la surface effective de la cellule et d'en améliorer le rendement [59].

### II.3.4.6- Nanogénérateur d'électricité

Basé sur les propriétés piézoélectriques de ZnO, Z.L. Wang a émis l'idée de génération d'énergie grâce à l'effet piézoélectrique généré par le mouvement de surfaces organisées de nanofils ZnO [60] (Figure II.7).

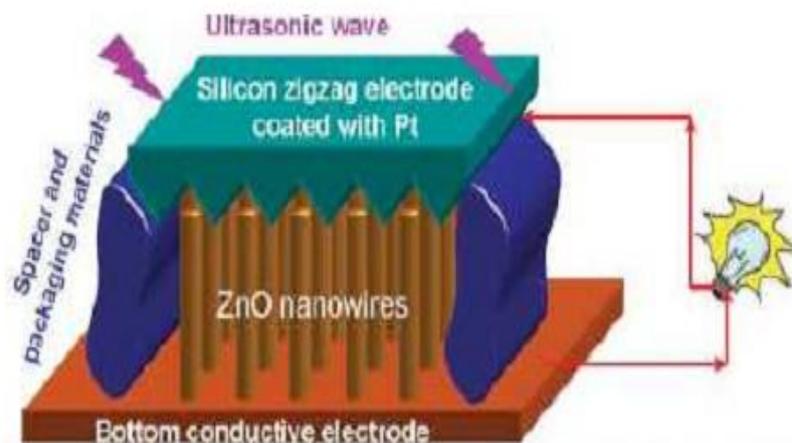
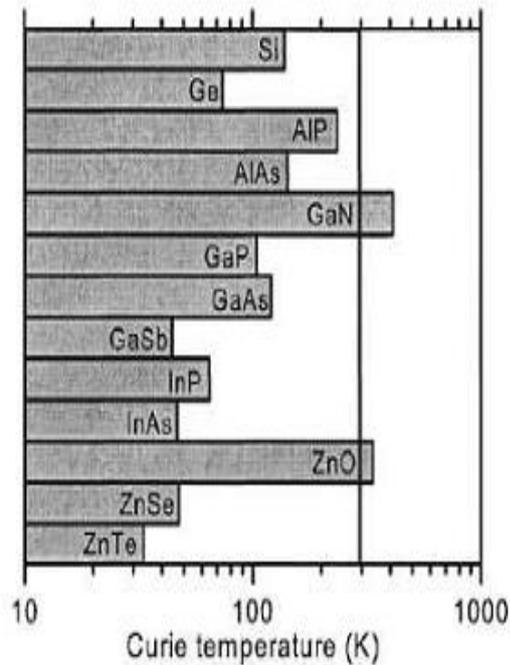


Figure II.7: Ferro-magnétisme à température ambiante

Un autre domaine extrêmement intéressant pour le ZnO réside dans la possibilité de le doper par des éléments du groupe 3d. En effet, le dopage par de tels ions permettrait d'observer des transitions ferromagnétiques proches de la température ambiante (Figure II.8) [61]. Si la possibilité de fabriquer des structures ferromagnétiques à température ambiante était concrétisée, cela pourrait ouvrir la voie à de nouveaux systèmes électroniques basés sur le spin magnétique avec, comme possibles applications des transistors à effet de champs magnétique.



*Figure II.8: Calcul théorique des températures de Curie  $T_c$  en fonction de la matrice hôte, pour une concentration en Mn 5% [61].*

### II.3.5- Utilisation de l'oxyde de zinc en couche mince

Grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques, optiques et catalytiques [62], 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 [63], ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'image [64]. 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 [65]. Des couches minces d'oxyde de zinc peuvent servir également de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz, oxydés ou réduits [66]. Nanto et al. [67] 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 triéthylamine.

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 [68,69].

D'autres travaux indiquent que les couches minces de ZnO présentent des propriétés électrochromes [70] utiles pour la fabrication des fenêtres intelligentes qui modulent la transmission de la lumière en fonction du rayonnement incident. Chen et al. [71] 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 [72].

Des revêtements d'oxyde de zinc peuvent être déposés sur des polymères et permettent ainsi d'augmenter leur durabilité. D'autres travaux montrent la grande efficacité des couches minces de ZnO déposées par pulvérisation cathodique pour protéger le poly (éthylène-téréphtalate) (PET) [73] ou le poly (éther éther cétone) (PEEK) [74] 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 [75]. D'autres polymères, comme le polyester [76] et le poly (éthylène-naphthalate) (PEN) [77], revêtus de ZnO par pulvérisation cathodique magnétron peuvent être utilisés dans l'affichage des dispositifs électroniques comme les ordinateurs portables et les téléphones cellulaires.

### II.3.6-Synthèse de l'oxyde de zinc en solution

L'oxyde de zinc peut être synthétisé par différentes méthodes physiques de dépôt sous vide comme, par exemple, l'évaporation thermique [78], le dépôt par laser pulsé [79], la pulvérisation cathodique (sputtering) [80], ainsi que par voie chimique en phase vapeur ou C.V.D. (chemical vapor deposition) [81]. Toutefois, une autre voie de synthèse est envisageable pour la formation d'oxyde de zinc, celle dite par voie « humide », c'est-à-dire en solution. On modifie le pH de la solution de synthèse en ajoutant une base ou un précurseur.

## CHAPITRE II : L'oxyde de Zinc ; Propriétés Physiques et Applications

---

En effet, le dépôt de ZnO peut être réalisé par des méthodes de synthèse en solution telles que la voie sol-gel [82], le dépôt en bain chimique ou C.B.D. (chemical bath deposition) [83], la synthèse hydrothermale [84], la précipitation [85] et l'électrodépôt (et l'électrodépôt épitaxial).

L'électrodépôt de films de ZnO a été découvert en 1996 par S. Peulon et D. Lincot [86]. Et depuis un très grand nombre de papiers sont parus en adoptant cette méthode de synthèse pour préparer l'oxyde de zinc [87]. Le dépôt d'oxyde de zinc par procédé sol-gel est, en général, réalisé à partir de solutions d'acétate de zinc. Récemment, Liu et al. [82] ont synthétisé des nanotubes de ZnO par méthode sol-gel en s'aidant d'une membrane d'oxyde d'aluminium (anodic aluminium oxide template). On prépare une solution d'acétate de zinc dans l'éthanol que l'on mélange jusqu'à obtenir une solution claire. Ensuite, une quantité d'hydroxyde de potassium est ajoutée. La solution est soumise aux ultrasons et agitée pendant une heure avant d'y plonger la membrane d'alumine. Une fois retirée, elle est séchée à l'air pendant 30 minutes, puis chauffée à 600°C ainsi les nanotubes de ZnO sont synthétisés à l'intérieur des pores de la membrane.

Le dépôt en bain chimique permet d'obtenir des films de ZnO bien cristallisé présentant d'excellentes propriétés optiques. En effet, Izaki et al. [88] ont combiné la méthode sol-gel à la CBD pour fabriquer des films de ZnO et cela à partir d'une solution d'acétate de zinc. Les températures de pré et post chauffage sont respectivement 100 et 230°C. La méthode CBD est utilisée pour former la deuxième couche de ZnO. Les substrats sont immergés dans la solution de CBD contenant du nitrate de zinc et du diméthylamine borane, la croissance du film est réalisée à 60°C.

La synthèse hydrothermale de particules d'oxyde de zinc [84] est aussi possible par précipitation contrôlée à 90°C à partir d'acétate ou de nitrate de zinc solubilisé soit dans l'eau soit dans des solutions aqueuses de soude plus ou moins concentrées.

La synthèse électrochimique a été aussi largement utilisée pour déposer des films d'oxyde de zinc ou préparer des nanocristaux de ZnO. Kitano et Shiojiri [89] ont obtenu des films de ZnO, en milieu aqueux sans électrolyte support, par oxydation d'une anode en zinc métallique en ions  $Zn^{2+}$  qui réagissent avec les ions hydroxyde générés à une cathode en platine. L'oxyde se forme ainsi à la cathode. D'autres travaux sur le dépôt d'oxyde de zinc par oxydation du zinc métallique ont été rapportés dans la littérature [90].

### II.4- Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présentés les oxydes transparents conducteurs dont l'oxyde de zinc fait partie. En effet, quand Bädeker [1] a constaté la conduction et la transparence des couches minces d'oxyde de cadmium (CdO). Cette première observation a donné naissance à un thème de recherche nouveau qui demeure après un siècle un sujet d'actualité.

L'obtention de tels matériaux, présentant un bon compromis entre transparence à la lumière visible et bonne conductivité électrique, constitue un enjeu industriel important [2].

Nous nous sommes intéressés à l'oxyde de zinc, qui présente un ensemble de propriétés physiques susceptibles d'avoir des applications dans le domaine de l'électronique et de l'optoélectronique et plus récemment, la fabrication des cellules solaires organiques. La mise en œuvre de technologies de fabrication de couches minces de ZnO a conduit à de nombreuses applications dans des domaines très divers.

Ce matériau peut être synthétisé par différentes méthodes physiques de dépôt sous vide comme, par exemple, l'évaporation thermique, le dépôt par laser pulsé, la pulvérisation cathodique, ainsi que par voie chimique en phase vapeur ou C.V.D.

Toutefois, une autre voie de synthèse est envisageable pour la formation d'oxyde de zinc, celle dite par voie « humide », c'est-à-dire en solution.

Dans la deuxième partie du chapitre, nous avons présenté les principales méthodes de réalisation de couches minces de ZnO.

### Bibliographie

- [1] P.F. Gerhardinger and R.J. McCurdy, Thin Films for Photovoltaic and Related Device Applications, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 426, Pittsburg, page 399, (1996).
- [2] K. Daoudi, « Élaboration et caractérisation de films minces d'oxyde d'indium dopé à l'étain obtenus par voie Sol-Gel », Thèse de doctorat, université Claude Bernard-Lyon 1, (2002).
- [3] J. Garnier « Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques », Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, (2009).
- [4] D. Vaufrey, « Réalisation d'OLED à émission par la surface : Optimisation de structures ITO / semiconducteurs organiques », Thèse de doctorat, Ecole centrale de Lyon, (2003).
- [5] I. Stambolova, K. Konstantinov, Materials Chemistry and Physics, 63, p. 104-108, (2000).
- [6] T. Miyata, T. Hikosaka, T. Minami, Sensors and Actuators, B: Chemical, 69(1), p. 16-21, (2000).
- [7] C. Xu, J. Tamaki, N. Miura, and N. Yamazoe, Sensors and Actuators: B. Chemical, 3(2), p. 147-155, (1991).
- [8] G.A. Niklasson and C.G. Granqvist, Journal of Materials Chemistry, 17(2), p. 127-156, (2007).
- [9] D.R. Rosseinsky and R.J. Mortimer, Advanced Materials, 13(11), p. 783-793, (2001).
- [10] P.R. Somani and S. Radhakrishnan, Materials Chemistry and Physics, 77(1), p. 117-133, (2003).
- [11] T.J. Coutts, D.L. Young, and X. Li, MRS Bulletin, 25(8), p. 58-65, (2000).
- [12] J.Y. Lee, J.H. Lee, H. Seung Kim, C.-H. Lee, H.-S. Ahn, H.K. Cho, Y.Y. Kim, B.H. Kong, and H.S. Lee, Thin Solid Films, 517(17), p. 5157-5160, (2009).
- [13] H. Ohta, K.-I. Kawamura, M. Orita, M. Hirano, N. Sarukura, and H. Hosono, Applied Physics Letters, 77(4), p. 475-477, (2000).
- [14] J.Z. Zhao, H.W. Liang, J.C. Sun, J.M. Bian, Q.J. Feng, L.Z. Hu, H.Q. Zhang, X.P. Liang, Y.M. Luo, and G.T. Du, Journal of Physics D: Applied Physics, 41(19), (2008).
- [15] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S.F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma, and M. Kawasaki, Nature Materials, 4(1), p. 42-45, (2005).

## CHAPITRE II : L'oxyde de Zinc ; Propriétés Physiques et Applications

- [16] I. Saadeddin, "Preparation and characterization of now transparent conducting oxides based on SnO<sub>2</sub> and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: ceramics and thin films", thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, (2007).
- [17] E. Fortunato, D. Ginley, H. Hosono, D. C. Paine, *Conducting Oxides for Photovoltaics*, MRS Bulletin, vol. 32, (2007).
- [18] Design of solution-grown ZnO nanostructures. Chapter book in "Lecture Notes on Nanoscale Science and Technology" volume 7, "Towards Functional Nanostructures", Z.M. Wang (Ed.), Springer books, à paraître en 2008.
- [19] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, vol. 1, Inter Science Publishers, INC. New York (1960) 19.
- [20] N. Ho kim, H. Woo kim, *Materials Letters*, 58 (2004) 938.
- [21] A. Rivaton, B. Mailhot, J. Soulestin, H. Varghese, J.-L. Gardette, *Euro. Polym. J.*, 38 (2002) 1349.
- [22] J. Jousot-Dubien, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, vol. V, Masson & Cie ; Paris 1962.
- [23] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C. G. Van de Walle, *Phys. Rev.B.*, 61 (2000) 15019.
- [24] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, 49 (1927) 765.
- [25] V. M. Goldshmidt, *Chem. Ber.*, 60 (1927) 1263.
- [26] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, A32 (1974) 751.
- [27] V. Srikant, D. R. Clarke, *J. App. Phys.*, 83 (1998) 5447.
- [28] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, *App. Phys. Lett.*, 80 (2002) 3518.
- [29] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 31 (1998) L71.
- [30] *Handbook of Chemistry and Physics*, 56th Edition, 1975, Ed. R.C. Weast, CRS Press
- [31] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin Solid Films*, 348 (1999) 165.
- [32] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna. *Cryst. Res. Technol.*, 35 (2000) 1193.
- [33] W. Li, D. Mao, F. Zhang, X. Wang, X. Liu, S. Zou, Q. Li, and J. Xu, *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res.*, B169 (2000) 59.
- [34] P. Fons, K. Iwata, S. Niki, A. Yamada, K. Matsubara, *J. Cryst. Growth* 201-202 (1999) 627.

## CHAPITRE II : L'oxyde de Zinc ; Propriétés Physiques et Applications

---

- [35] B. Lin, Z. Fu, Y. Jia, *App. Phys. Lett.*, 79 (2001) 943.
- [36] P. Zu, Z.K. Tang, G.K.L. Wong, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, and Y. Segawa, *Solid State Commun.*, 103 (1997) 459.
- [37] G. Changxin, F. Zhuxi, and S. Chaoshu, *Chin. Phys. Lett.*, 16 (1999) 146.
- [38] K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, and J. A. Voiget, *App. Phys. Lett.*, 68 (1996) 403.
- [39] M. Lu, A. H. Kitai, and P. Mascher, *J. Lumin.*, 54 (1992) 35.
- [40] W.H. HIRSCHWALD et al, *Current Topics in Materials Science*, Vol(7), pp. 143-482 (1981).
- [41] AMRANI Bouhalouane, « Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectrique d'oxyde de zinc obtenue par pulvérisation cathodique pour les applications SAW », thèse de magister, université des science et de la technologie d'Oran (2003).
- [42] J. M. Davidson, C. H. Lawrie, and K. Sohail. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34 (1995) 2981.
- [43] G. Gordillo, and C. Calderon, *Adv. Mat. Sci & Tech.*, 70 (1997) 2230.
- [44] T.R. Rubin, J.G. Calvert, G.T. Tankin, W. Mac-Nevvin, *J. Am. Chem.*, 57 (1953) 2850.
- [45] M.C. Markham, M.C. Hanan, S.W. Evans., *J. Am. Chem. Soc.*, 76 (1954) 82
- [46] H. Yoshiki, K. Hashimoto, A. Fujishima, *J. Electrochem. Soc.*, 142 (1995) 428.
- [47] Yasua Iida, *AIST Today*, 3 (2003) 14.
- [48] P. Baud, H. Brusset, J. Jousot-Dubien, J. Lamure, P. Pascal, *Nouveau traité de chimie minérale*, ed. M.e. Cies. Vol. 5. 1962, Paris. 188.
- [49] Carole Pages, « Etude du comportement en solution de nanoparticules d'oxyde de zinc préparées par voie organométallique : étude du milieu réactionnel, chimie de surface et conditions d'organisation », thèse de doctorat, Université Toulouse III- Paul Sabatier, France, 2007.
- [50] K. Soulantika, L. Erades, M. Sauvan, F. Senocq, A. Maisonnat, B. Chaudret, *Adv. Funct. Mater.*, (2003), 13, 553.
- [51] M.C. Jeong, B.Y. Oh, O.H. Nam, T. Kim, J.M. Myoung, *Nanotechnology*, (2006), 17, 526.

## CHAPITRE II : L'oxyde de Zinc ; Propriétés Physiques et Applications

---

- [52] J.A. Rodriguez, T. Jirsak, J. Dvorak, S. Sambasivan, D. Fischer, *J. Phys. Chem. B*, (2000), 104, 319.
- [53] J.X. Wang, X.W. Sun, Y. Yang, Y.C. Lee, O.K. Tan, L. Vayssieres, *Nanotechnology*, (2006), 17, 4995.
- [54] Z.L. Wang, *Adv. Mater.*, (2003), 15, 432.
- [55] M. Lahmani, C. Bréchnignac, P. Houdy, *Les nanosciences-2. Nanomatériaux et nanochimies*, ed. Echelles. 2006, Paris.
- [56] V. Khenov, M. Klapper, M. Koch, K. Müllen, *Macromolecular ChemistryPhysics*, (2005), 206, 95.
- [57] K. Westermark, H. Rensmo, A.C. Lees, J.G. Vos, H. Stiegbahn, *J. Phys. Chem. B*, (2002), 106, 10108.
- [58] A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Koida, K. Masubuchi, H. Koinuma, *Applied Physics Letters*, 72 (1998) 2466.
- [59] R. Tena-Zaera, M.A. Ryan, A. Katty, G. Hodes, S. Bastide, C. Lévy-Clément, *Compte-Rendu Chimie*, 9 (2006) 717.
- [60] X. Wang, J. Song, J. Liu, Z.L. Wang, *Science*, 316 (2007) 102.
- [61] T. Diehl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert D. Ferrand, *Science*, 287 (2000) 1019.
- [62] A. Dal-corso, M. Posternak, R. Resta, A. Baldereschi, *Phys.Rev.*, B 50 (1994), 10715.
- [63] T.J. Bukowski, K. Mccarthy, F. Mccarthy, G. Teowee, T.P. Alexandre, D.R. Uhlmann, J.T. Dawley, and B.J.J Zelinski, *Intergrated Ferroelectrics*, 17 (1997) 339.
- [64] C.R. Gorla, N.W. Emanetoglu, S. Liang, W.E. Mayo, Y. Lu, M. Wraback, and H. Shen, *J.App.Phys.*, 85 (1999) 2595.
- [65] H. Kitaboyashi, and P.M. Smith, *IEEE. Trans. Ultrason. Ferroelectr. Feq. Control*, 48 1 (2001) 249.
- [66] J. Muller, S. Weissenrieder, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 349 (1994) 380.

## CHAPITRE II : L'oxyde de Zinc ; Propriétés Physiques et Applications

---

- [67] H. Nanto, S. Tsubakino, T. Kawai, M. Ikeda, S. Kitagawa, M. Harara, J. Mater. S c., 29 (1994) 6529.
- [68] 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.
- [69] J.F. Guillemoles, A. Lusson, P. Cowache, S. Massaccesi, J. Vedel, D. Lincot, Advanced, Material, 6 (1994) 379.
- [70] F. Ding, Z. Fu, and Q. Qin, Electrochemical and Solid-State Letters, 2 (1999) 418.
- [71] Y. Chen, D.M. Bagnall, and T. Yao, Mat. Sci. Eng., B75 (2000) 190.
- [72] S. Shirakata, T. Sakemi, K. Awai and T. Yamamoto, Thin Solid Films, 451-452 (2004) 212.
- [73] E.M. Bachari, S. Ben Amor, G. Baud, M. Jacquet, Mat. Sci. Eng., B79 (2001) 165.
- [74] S. Giancaterina, S. Ben Amor, G. Baud, J.L. Gar dette, M. Jacquet, C. Perrin, A. Rivaton, Polymer, 43 (2002) 6397.
- [75] H. Anma, Y. Yoshimoto, M. Tanaka, H. Takatsuka. Y. Hatanaka, Jpn. J. App. Phys., 40 (2001) 6099.
- [76] E. Fortunato, P. Nunes, D. Costa, D. Brida, I. Ferreira and R. Martins, Vacuum, 64 (2002) 233.
- [77] E. Fortunato, A. Gonçalves, V. Assunção, A. Marques, H. Águas, L. Pereira, I. Ferreira, R. Martins, Thin Solid Films, 442 (2003) 121.
- [78] P., Gao ; Z.L., Wang J. Phys. Chem. B 2002, 106,12653.
- [79] R.D., Vispute ; V., Talyanski ; Z., Trajanovic ; S., Choopun ; M., Downes ; R.P., Sharma ; T., Venkatesan ; M.C., Woods ; R.T., Lareau ; K.A., Jones ; A.A., Iliadis Appl. Phys. Lett. 1997, 70, 2735.
- [80] Y.M., Lu ; W.S., Hwang ; W.Y., Liu ; J.S., Yang Mater. Chem. Phys. 2001, 72, 269.
- [81] E.B., Yousfi ; J., Fouache ; D. Lincot Appl. Surf. Sci. 2000, 153, 223.

## CHAPITRE II : L'oxyde de Zinc ; Propriétés Physiques et Applications

---

- [82] X., Liu ; J., Wang ; J., Zhang ; S., Yang Materials Science and Engineering A 2006, 430, 248.
- [83] H.C., Cheng ; C.F., Chen ; C.Y., Tsay Applied Physics Letters 2007, 90, 012113.
- [84] L., Vayssières ; K., Keis ; A., Hagfeldt ; S.E., Lindquist Chem. Mater. 2001, 13, 4395.
- [85] J.E., Rodriguez-Paez ; A.C., Caballero ; M., Villegas ; C., Moure ; P., Duran ; J.F., Fernandez J. Eur. Ceram. Soc. 2001, 21, 925.
- [86] S., Peulon ; D., Lincot Adv. Mater. 1996, 8, 166.
- [87] M., Izaki ; T., Omi J. Electrochem. Soc. 1996, 143, L53.
- [88] M., Izaki ; T., Omi J. Electrochem. Soc. 1997, 144, L3.
- [89] M., Kitano ; M., Shiojiri J. Electrochem. Soc. 1997, 144, 809
- [90] R.M., Nyffenegger ; B., Craft ; M., Shaaban ; S., Gorer ; G., Erley ; R.M. Penner Chem. Mater. 1998, 10 , 1120.

# **CHAPITRE III**

Etude et Simulation des  
propriétés optiques du ZnO  
en couches minces

### III.1- Introduction

L'oxyde de zinc est un semiconducteur de type II- VI à large bande interdite (3,37 eV). Comme l'oxyde d'indium et d'oxyde d'étain, ZnO est à la fois transparent dans le visible et électriquement conducteur avec des dopants appropriés tels que l'aluminium. Cette unique propriété a été largement étudiée pour ses applications pratiques telles que les électrodes conductrices transparentes pour les panneaux d'affichage et les cellules solaires à colorant. En se basant sur les travaux les plus récents, le ZnO est le matériau qui a les applications optoélectroniques et énergétiques les plus prometteuses, spécialement dans la région du l'UV. Dans le développement des structures optiques et optoélectroniques modernes il est important de connaître l'épaisseur, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde pour prédire le comportement photoélectrique de la structure. La maîtrise de ces constantes est aussi nécessaire pour déterminer le gap optique. L'étude dans ce chapitre porte sur les propriétés optiques des couches minces d'oxyde de zinc déposées sur différents substrats (trois types de verres (SiO<sub>2</sub>, BK7, SF14) et le saphir). La transmission optique dans le domine spectrale UV et visible constitue une caractéristiques importante permettant d'évaluer la qualité des couches minces déposées ; elle doit être maximale dans le visible.

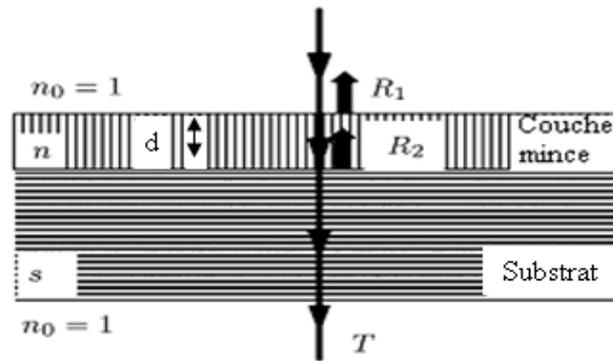
### III.2- Propriétés optiques de ZnO

L'oxyde de zinc est un matériau ayant un indice de réfraction égale à 2 [1]. Il fait partie de la famille des oxydes semi-conducteurs transparents et présente une forte absorption et diffusion des rayonnements ultra violet. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,90 et 2,20 suivant les auteurs [2,3]. L'amélioration de la stœchiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [4,5].

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 (350 nm), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de 550 nm).

### III.3- Introduction aux propriétés optiques d'une couche mince



*Figure III.1 : Système optique constitué d'une couche mince absorbante sur un substrat transparent épais.*

La figure III.1 représente le système optique d'une couche mince absorbance sur un substrat transparent épais, Où  $d$  et  $n$  sont respectivement l'épaisseur et l'indice de réfraction de la couche mince. Le substrat dont l'épaisseur est très supérieure à  $d$ , a un indice de réfraction  $s$ . l'indice de l'air est  $n_0=1$ .  $R_1$  est l'intensité de la lumière réfléchi sur l'interface air / couche mince,  $R_2$  est la réflexion sur l'interface couche mince / substrat. On supposera que la réflexion d'interface substrat / air est non considérée. L'expression de la transmission d'ensemble couche mince / substrat est donnée par [6]:

$$T(\lambda) = T_0(\lambda) - 2\sqrt{R_1 R_2} \cos[\delta(\lambda)] . \quad (\text{III.1})$$

Où

$$\delta(\lambda) = 2\pi \times \frac{2n(\lambda)d}{\lambda} + \pi \quad (\text{III.2})$$

Avec

$$R_1 = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2} \quad \text{et} \quad R_2 = \frac{(s - n)^2}{(s + n)^2}$$

Où  $k$  le coefficient d'extinction de la couche mince.

Dans l'équation **III.1**,  $T_0(\lambda)$  représente le terme de la transmission sans aucun effet d'interférence.

Le terme des interférences peut être décrit comme suit :

$$T(\lambda)_i = T(\lambda) - T_0(\lambda) \quad \text{(III.3)}$$

$$T(\lambda)_i = A(\lambda) \cos\left[\frac{4\pi n(\lambda)d}{\lambda}\right] \quad \text{(III.4)}$$

Où 
$$A(\lambda) = -2\sqrt{R_1 R_2} \quad \text{(III.5)}$$

Le coefficient d'absorption  $\alpha$  est donné par la relation suivante [7] :

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad \text{(III.6)}$$

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{a}{b} \frac{1}{T_0}\right) \quad \text{(III.7)}$$

Où  $a = 16n^2s$  et  $b = (1+n)^3(n+s^2)$ .

Dans le domaine de forte absorption, la relation reliant le coefficient d'absorption  $\alpha$  à l'énergie des photons  $h\nu$  est :

$$\alpha h\nu = K(h\nu - E_g)^{1/2} \quad \text{(III.8)}$$

Où  $K$  est une constante et  $E_g$  le gap optique de la couche mince.

### III.4- Simulation sous Matlab des propriétés optiques du ZnO en couches minces

Les structures réalisées dans la suite de notre travail seront constituées d'une couche mince de ZnO sur différents types de substrats.

#### III.4.1- L'indice de réfraction de la couche mince de ZnO

L'équation de Sellmeier pour l'indice de réfraction  $n$  de couche mince de ZnO en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  est donnée par l'expression suivante [9] :

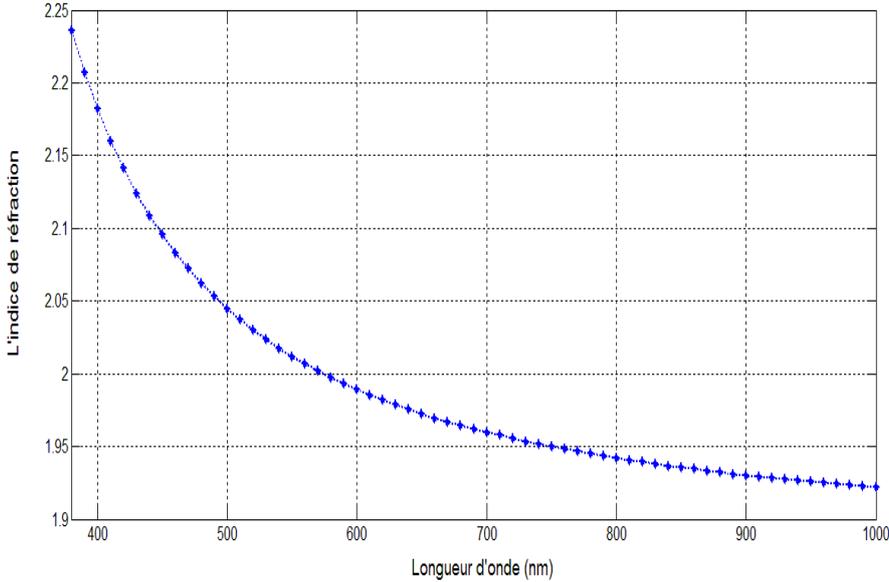
$$n^2(\lambda) = A + \frac{B\lambda^2}{\lambda^2 - C^2} + \frac{D\lambda^2}{\lambda^2 - E^2} \quad (\text{III.9})$$

Où  $A, B, C, D, E$  sont les paramètres de fittings du model de Sellmeier et  $\lambda$  la longueur d'onde (nm).

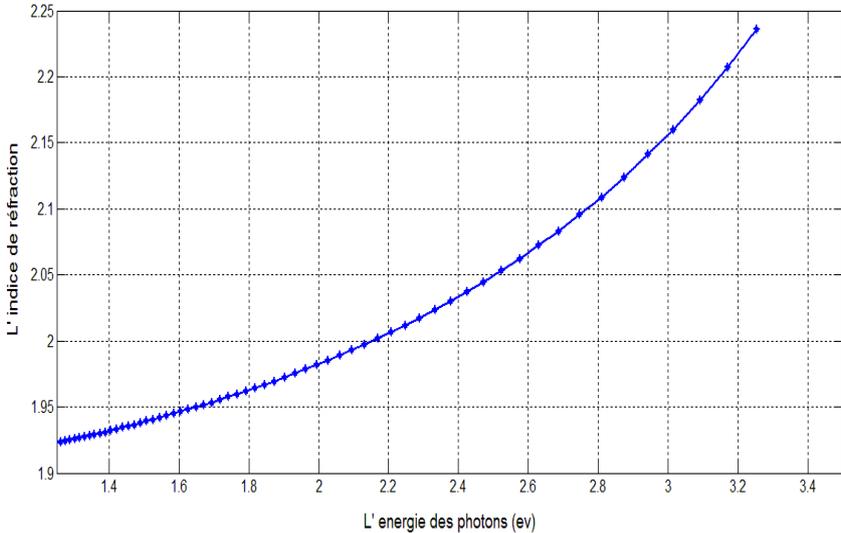
Les paramètres de fittings calculés à différentes puissances de dépôt pour différentes épaisseurs, ne varient que très sensiblement [8]. On prendra dans nos prochaines modélisations les paramètres cités dans la référence [9].

$A$	$B$	$C$ (nm)	$D$	$E$ (nm)
2.0065	$1.5748 \times 10^6$	$1 \times 10^7$	1.5868	260.63

*Tableau III.1: Paramètres de fittings du model de Sellmeier par la méthode VASE pour l'oxyde de zinc [9].*



a)



b)

Figure III.2: Variation de l'indice de réfraction  $n$  de couche mince de ZnO en fonction : a) la longueur d'onde (nm), b) l'énergie des photons  $h\nu$  (eV).

La figure **III.2. a)** montre la variation décroissante de l'indice de réfraction ( $n$ ) de couche mince de ZnO en fonction de la longueur d'onde dans l'intervalle [380 -1000] nm. La figure **III.2. b)** représente la variation croissante de l'indice de réfraction ( $n$ ) de couche mince de ZnO en fonction de l'énergie des photons  $h\nu$  (eV).

### **III.4.2- Le coefficient d'extinction de la couche mince de ZnO**

Le coefficient d'extinction (aussi appelé coefficient d'atténuation) d'une substance particulière, noté  $k$ , mesure la perte d'énergie d'un rayonnement électromagnétique traversant ce milieu. Il dépend du matériau et de la longueur d'onde. C'est la partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe. Les matériaux transparents (les verres par exemple) possèdent un coefficient d'extinction faible tandis que les matériaux opaques (comme le silicium ou le phosphore de gallium) ont un coefficient élevé.

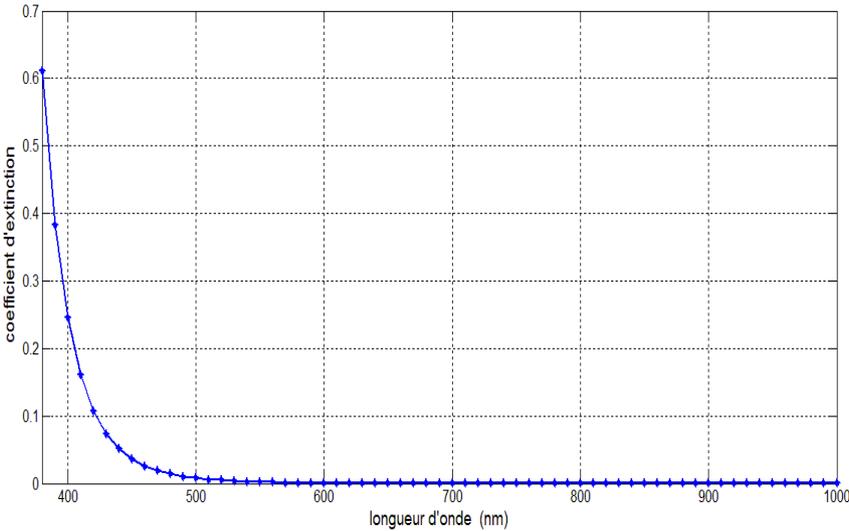
Dans le cas de l'oxyde de zinc, celui-ci est donné par la relation suivante [7,10, 11, 12] :

$$k(\lambda) = F_k \lambda e^{-G_k \left( \frac{1}{H_k} - \frac{1}{\lambda} \right)} \quad (\text{III.10})$$

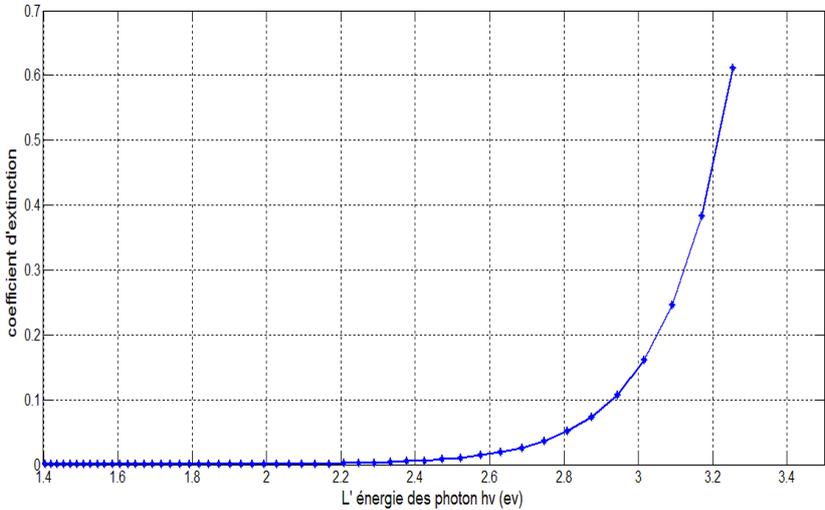
Où  $F_k, G_k, H_k$  sont les paramètres de Cauchy et  $\lambda$  est la longueur d'onde (nm).

$F_k (nm^{-1})$	$G_k (nm)$	$H_k (nm)$
0.0178	7327.1	337.87

*Tableau III.2: Paramètres de Cauchy pour l'oxyde de zinc [8].*



a)



b)

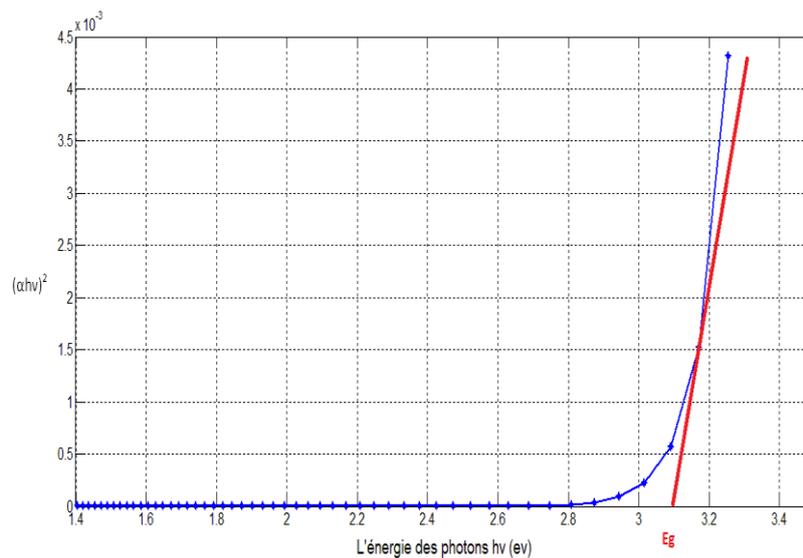
Figure III.3:Variation du coefficient d'extinction de couche mince de ZnO en fonction : a) la longueur d'onde  $\lambda$  (nm), b) l'énergie des photons  $h\nu$  (eV).

La figure **III.3. a)** représente la variation du coefficient d'extinction ( $k$ ) de couche mince de ZnO en fonction de la longueur d'onde. On observe qu'à partir de 450 nm  $k$  tend vers zéro, ceci s'explique par les très petites absorptions du ZnO dans le proche l'ultra violet et le visible. La figure **III.3. b)** représente la variation croissante du coefficient d'extinction ( $k$ ) de couche mince de ZnO en fonction de l'énergie des photons  $h\nu$  (ev).

#### III.4.3- Le gap optique

Le gap optique est déduit de la courbe du carré du produit du coefficient d'absorption et de l'énergie photonique  $(ah\nu)^2$  en fonction de l'énergie du photon  $h\nu$  en extrapolant la courbe a l'axe des énergies [13] (voir figure **III.4**).

Dans notre cas ; les résultats de la simulation sous Matlab ont permis d'aboutir à une valeur  $E_g$  de 3.11 eV.



**Figure III.4:** Variation du  $(ah\nu)^2$  en fonction de l'énergie des photons (eV).

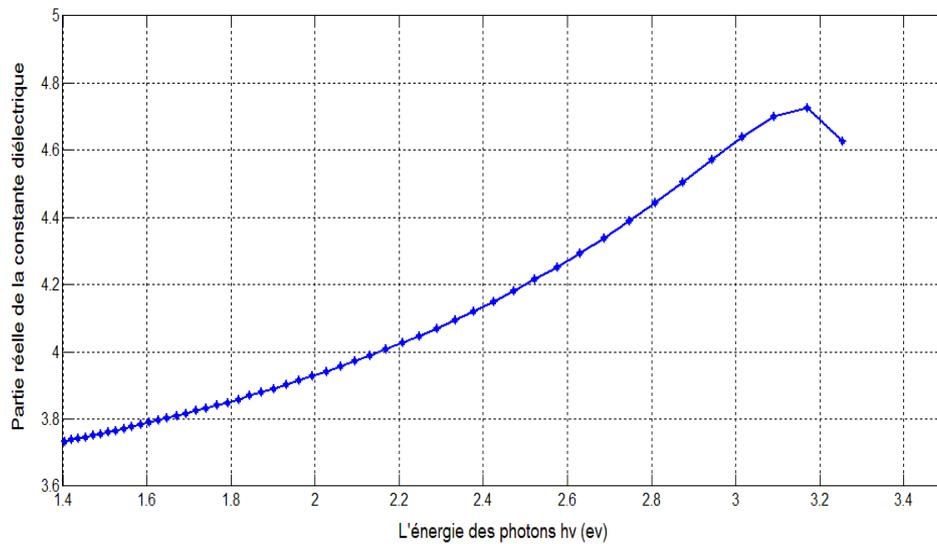
### III.4.4- La constante diélectrique

Les parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique sont déterminées par la relation [14] :

$$\mathcal{E}_c = \mathcal{E}_r + \mathcal{E}_i = (n + ik)^2 \quad (\text{III.11})$$

Où  $\mathcal{E}_r$  est la partie réelle et la normale de la constante diélectrique ;  $\mathcal{E}_i$  est la partie imaginaire de la constante diélectrique et représente l'absorption associée aux radiations émises.

Les figures III.5 et III.6 représentent la variation des parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique en fonction de l'énergie des photons.



*Figure III.5: Partie réelle de la constante diélectrique en fonction de l'énergie des photons hv (eV)*

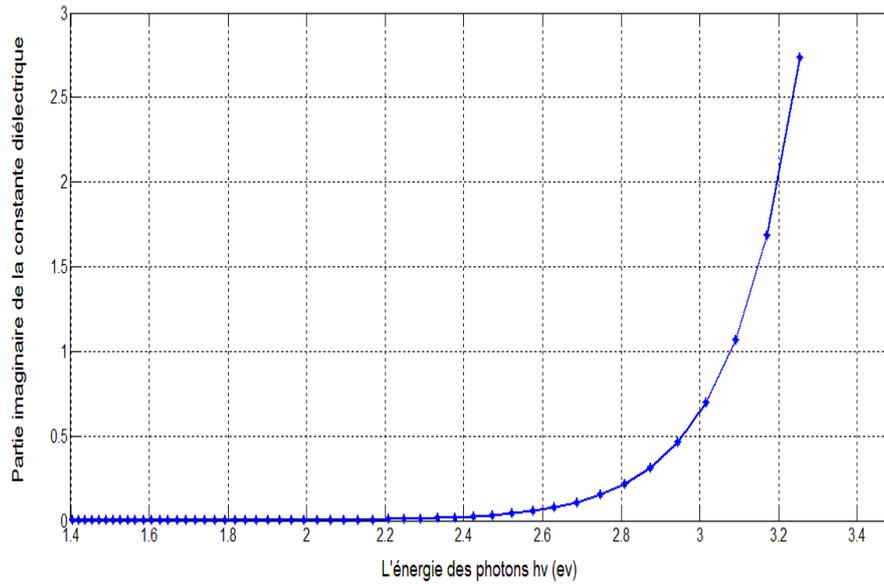


Figure III.6: Partie imaginaire de la constante diélectrique en fonction de l'énergie des photons hv (eV)

### III.4.5- L'indice de réfraction de différents substrats

L'équation de Sellmeier pour l'indice de réfraction de différents types de verre en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  est donnée par l'expression suivante [15] :

$$s^2(\lambda) = 1 + \frac{B_1\lambda^2}{\lambda^2 - C_1} + \frac{B_2\lambda^2}{\lambda^2 - C_2} + \frac{B_3\lambda^2}{\lambda^2 - C_3} \quad (\text{III.12})$$

Où  $B_1, B_2, B_3, C_1, C_2, C_3$  sont est coefficients du Sellmeier pour différents types de verre ( $\text{SiO}_2, \text{BK7}, \text{SF14}$ ) et  $\lambda$  la longueur d'onde (nm).

Verre	$B_1$	$B_2$	$B_3$	$C_1 (nm^2)$	$C_2 (nm^2)$	$C_3 (nm^2)$
<b>SiO<sub>2</sub></b>	$6.694 \times 10^{-1}$	$4.3458 \times 10^{-1}$	$8.716 \times 10^{-1}$	$4.4801 \times 10^3$	$1.3284 \times 10^4$	$9.5341 \times 10^7$
<b>BK7</b>	1.0396	$2.3179 \times 10^{-1}$	1.0104	$6.0069 \times 10^3$	$2.0017 \times 10^4$	$1.0356 \times 10^8$
<b>SF14</b>	1.6918	$2.8591 \times 10^{-1}$	1.1259	$1.3315 \times 10^4$	$6.1264 \times 10^4$	$1.1840 \times 10^4$

Tableau III.3: Coefficients du Sellmeier pour différents types de verre (SiO<sub>2</sub>, BK7, SF14) [15].

L'équation de Sellmeier pour l'indice de réfraction du saphir en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  est donnée par l'expression suivante [16]:

$$s^2(\lambda) = 1 + \frac{A_1 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + \frac{A_2 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_2^2} + \frac{A_3 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_3^2} \quad (\text{III.13})$$

Où  $A_1, A_2, A_3, \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$  sont est coefficients du Sellmeier pour le saphir et  $\lambda$  la longueur d'onde (nm).

Matériau	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$\lambda_1 (nm)$	$\lambda_2 (nm)$	$\lambda_3 (nm)$
<b>Saphir</b>	1.0237	1.0582	5.2807	$6.1448 \times 10^1$	$1.107 \times 10^2$	17.9265

Tableau III.4: Coefficients du Sellmeier pour le Saphir [16].

En remplaçant les expressions de l'indice de réfraction  $n$ , et du coefficient d'extinction  $k$  des couches minces du ZnO, et l'indice de réfraction  $s$  pour différents substrat (les trois types de verre (SiO<sub>2</sub>, BK7, SF14) et le saphir dans l'équation (III.4). On peut tracer l'évolution du spectre de transmission optique avec effets d'interférences des couches minces du ZnO de différentes épaisseurs en fonction de la longueur d'onde sur différents substrats.

III.5- Résultats et discussions

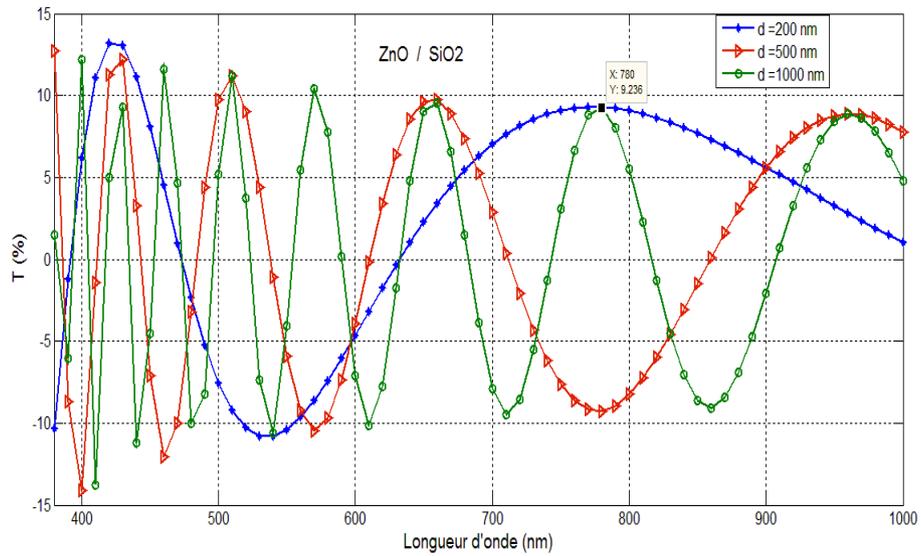


Figure III.7: Spectre de transmission optique (avec effet d'interférences) des couches minces de ZnO de différentes épaisseurs déposées sur du verre (SiO2).

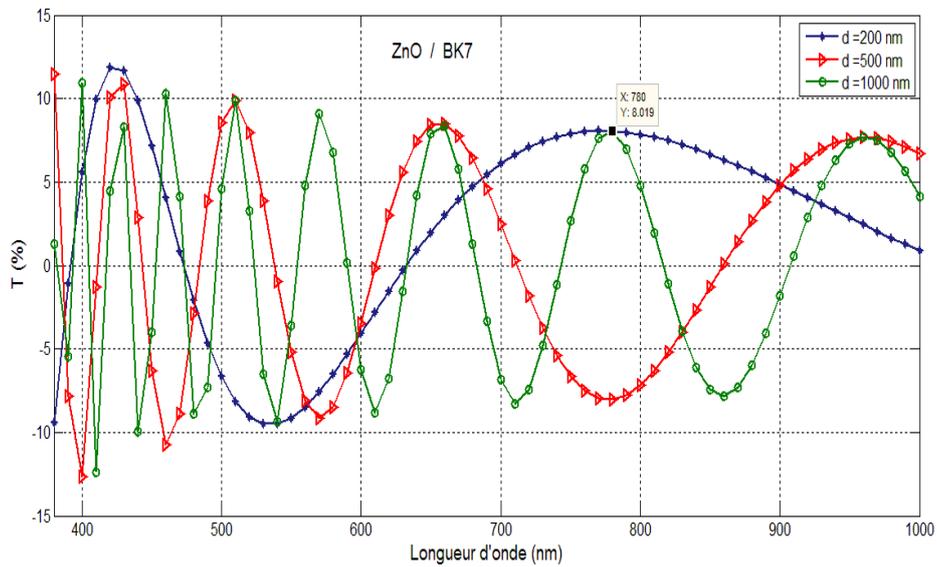


Figure III.8: Spectre de transmission optique (avec effet d'interférences) des couches minces de ZnO de différentes épaisseurs déposées sur du verre (BK7).

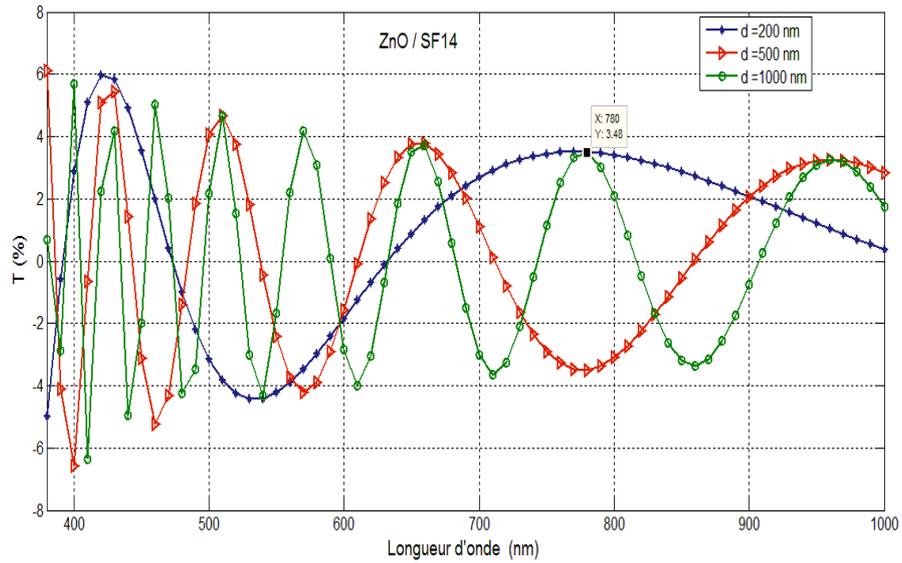


Figure III.9: Spectre de transmission optique (avec effet d'interférences) des couches minces de ZnO de différentes épaisseurs déposées sur du verre (SF14).

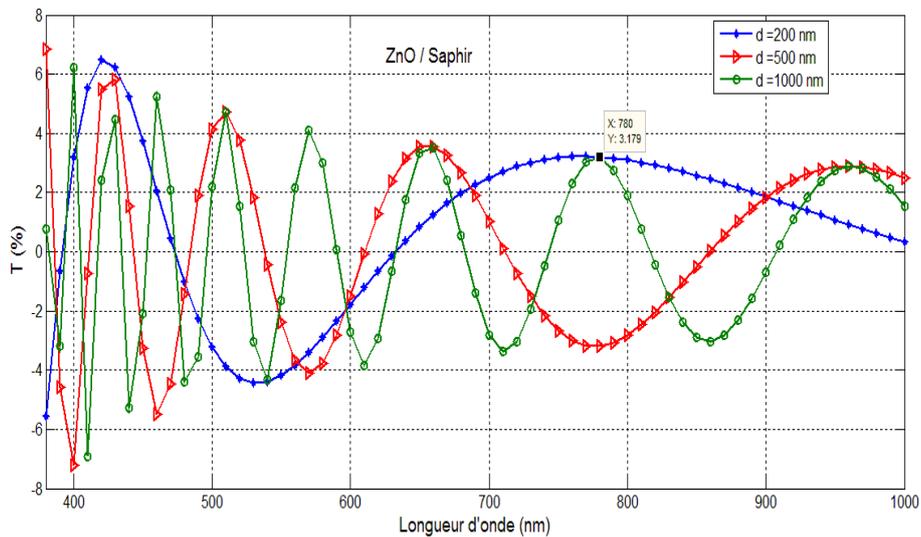
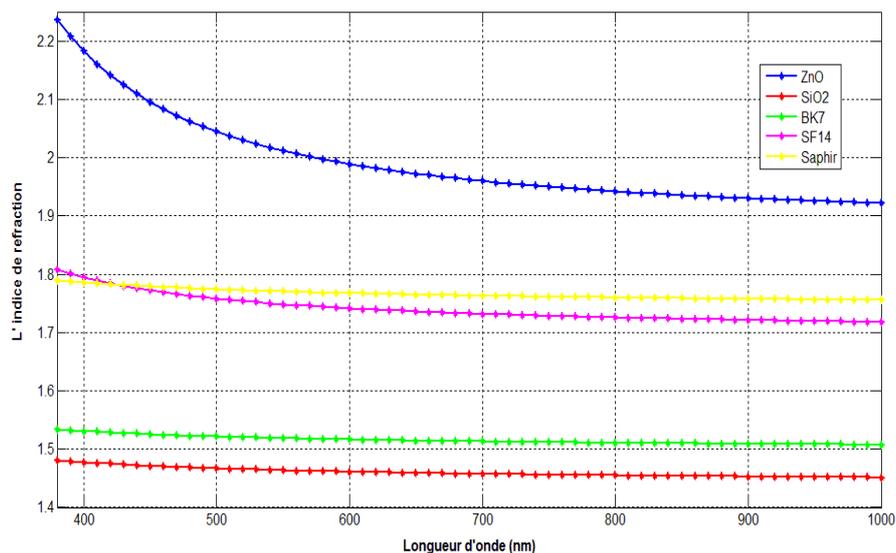


Figure III.10: Spectre de transmission optique (avec effet d'interférences) des couches minces de ZnO de différentes épaisseurs déposées sur du Saphir.

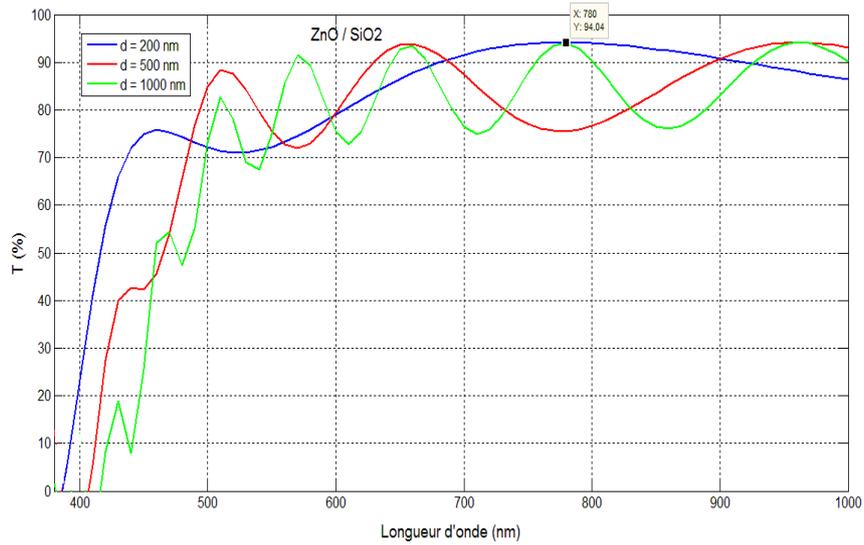
Les figures : **III.7**, **III.8**, **III.9**, **III.10** représentent la transmission optique avec effet d'interférence de différentes épaisseurs de couches minces de ZnO (supérieure ou égale 200 nm) déposées sur différents substrat. On remarque des franges d'interférences avec des minima et des maxima. Ces franges d'interférences sont dues aux réflexions multiples de la lumière qui ont lieu entre la surface inférieure en contact avec le substrat et la surface libre de la couche.

On observe aussi que plus l'épaisseur de la couche mince augmente plus le nombre des franges d'interférences augmentent. Selon ces mêmes figures, on constate que l'amplitude des différentes franges d'interférences différent d'une structure à une autre et ceci est due a l'indice de réfraction de chaque substrat.

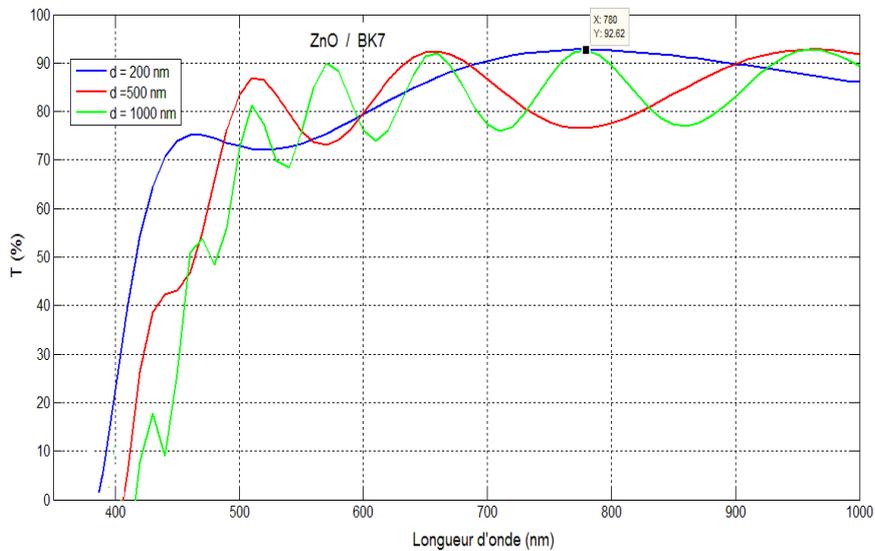
Figure **III.11** représente la Variation de l'indice de réfraction de la couche mince de ZnO et l'indice de réfraction des différents substrats ( SiO<sub>2</sub> , BK7, SF14, Saphir) en fonction la longueur d'onde (nm).



**Figure III.11 : Variation de l'indice de réfraction de la couche mince de ZnO et l'indice de réfraction des différents substrats en fonction la longueur d'onde (nm).**



**Figure III.12:** Spectre de transmission optique des couches minces de ZnO déposées sur du verre (SiO<sub>2</sub>) pour différentes épaisseurs



**Figure III.13:** Spectre de transmission optique des couches minces de ZnO déposées sur du verre (BK7) pour différentes épaisseurs

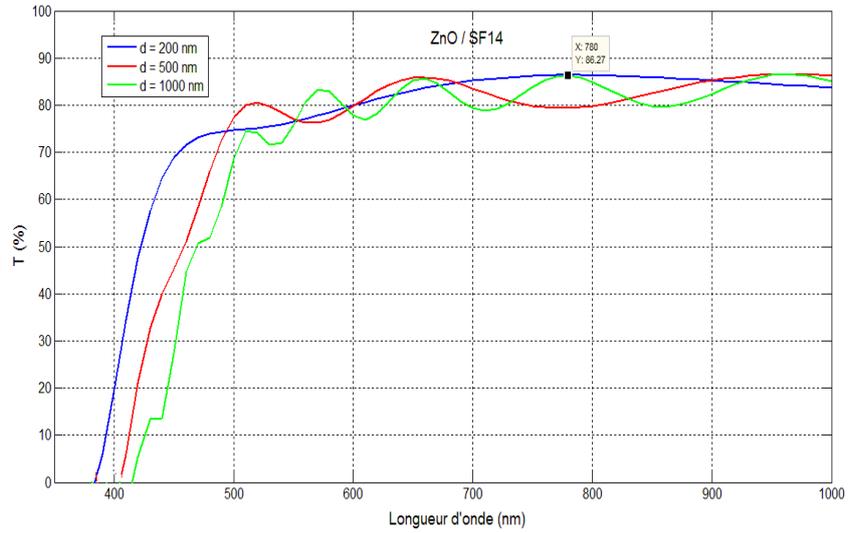


Figure III.14: Spectre de transmission optique des couches minces de ZnO déposées sur du verre (SF14) pour différentes épaisseurs

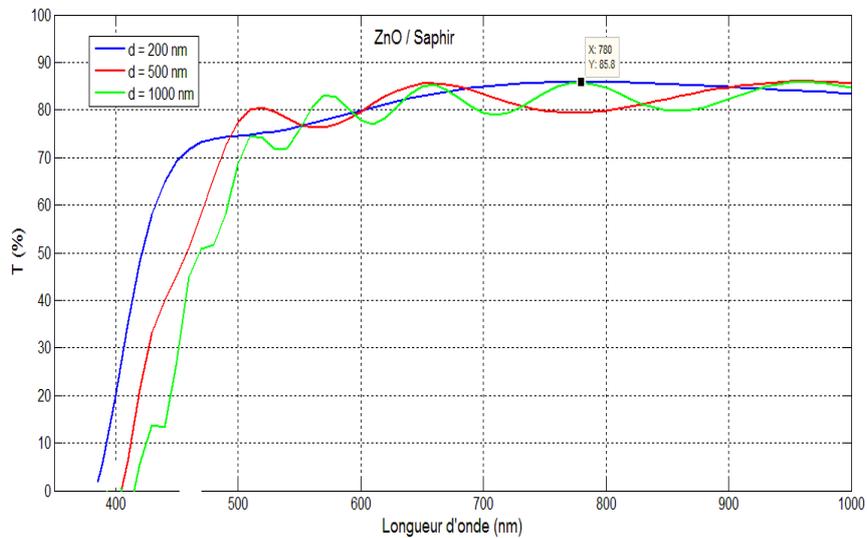


Figure III.15: Spectre de transmission optique des couches minces de ZnO déposées sur du Saphir pour différentes épaisseurs

Les figures **III.12**, **III.13**, **III.14** et **III.15** représentent les spectres de transmission optique de couche mince ZnO déposée sur différents types du substrat en fonction de l'épaisseur de la couche mince.

Les spectres obtenus montrent une variation de la transmission (%) en fonction de la longueur d'onde (nm) pour différents substrats. Dans le domaine visible, on remarque une stabilité de la transmission (un palier) qui présente une transmission maximale. Elle atteint les 95 % dans le cas du ZnO / SiO<sub>2</sub> (figure **III.12**), 92 % dans le cas du ZnO / BK7 (figure **III.13**), 86 % dans le cas du ZnO / SF14 (figure **III.14**), et enfin 85 % pour le ZnO / Saphir (figure **III.15**).

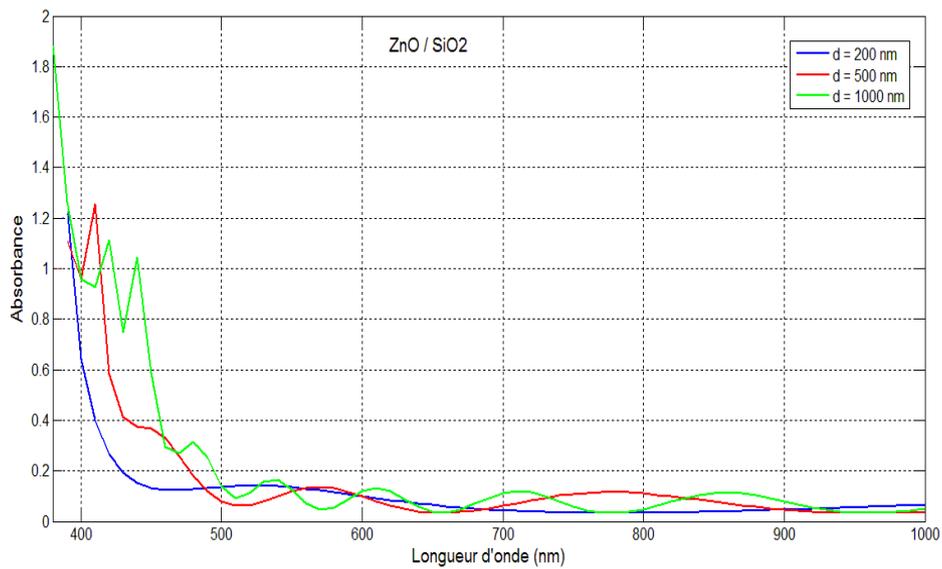
L'ensemble des spectres de transmission obtenus de nos échantillons se ressemblent, ils sont formés de quatre régions :

- La région transparente (450 - 1000 nm): la valeur de la transmission est de l'ordre de 70 % à 95 % suivant le type de substrat. Cette valeur est rapportée par plusieurs auteurs, ce qui confère aux couches minces ZnO, le caractère de transparence dans le domaine visible. Dans cette région de forte transparence des franges d'interférences apparaissent quand les couches minces sont épaisses. Le coefficient d'absorption est nulle, la transmission est déterminée par  $n$  et  $s$  à travers des réflexions multiples.
- La région de faible absorption (430 – 450 nm) :  $\alpha$  est petit mais commence à réduire la transmission.
- La région d'absorption moyenne (380 – 430 nm): la décroissance de la transmission est principalement due à l'effet d'absorption.
- La région de forte absorption (en dessous de 380 nm) : une diminution importante de la transmission est causée par l'absorption des couches minces due à la transition interbande, la bande de valence et le bande de conduction. Cette région est exploitée pour la détermination du gap.

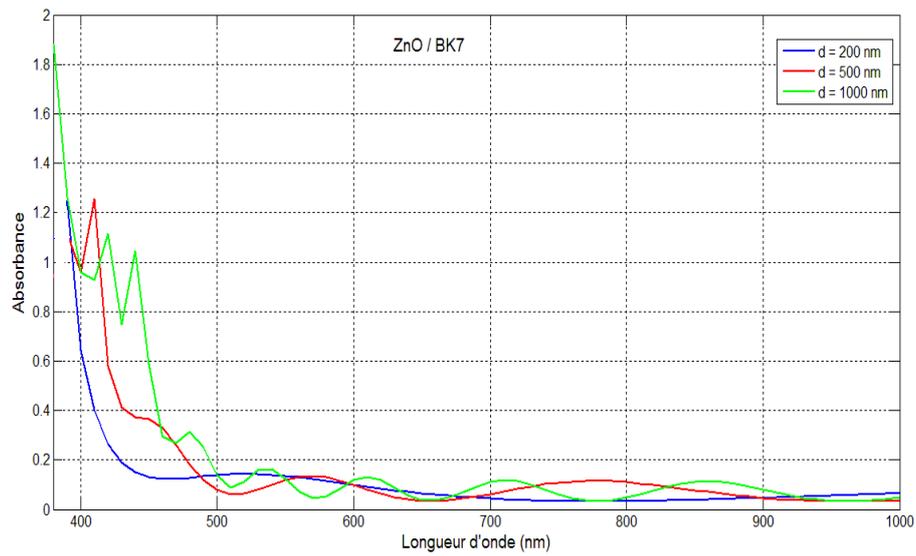
En conclusion, on peut dire que la structure la plus intéressante pour notre travail (cellule solaire organique) est la structure ZnO/SiO<sub>2</sub>. Car le pourcentage de transmission optique est de l'ordre de 95%.

L'absorbance, c'est la mesure de la capacité d'un milieu à absorber la lumière passant à travers. Elle est aussi appelée densité optique. C'est l'inverse de la transmittance, elle est définie par La loi de Beer-Lambert [17]:

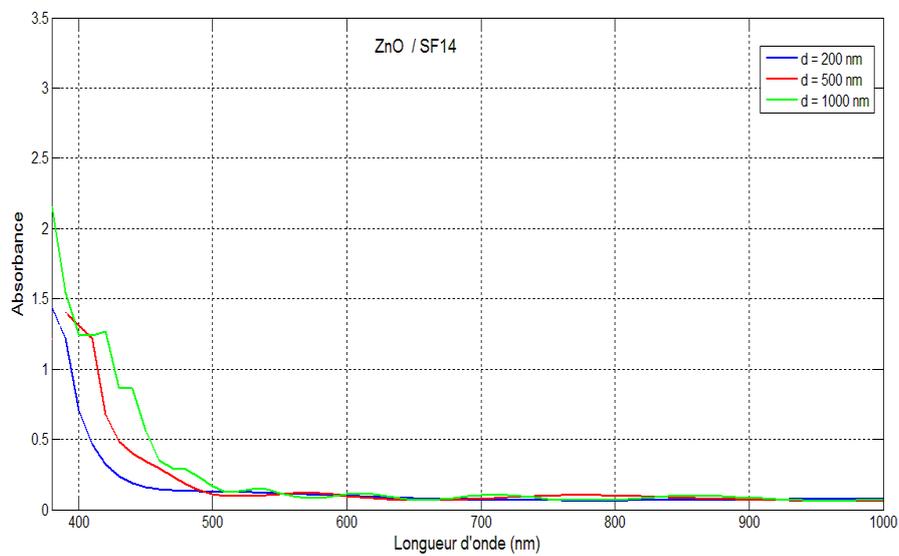
$$A = \log \frac{1}{T} \quad (14)$$



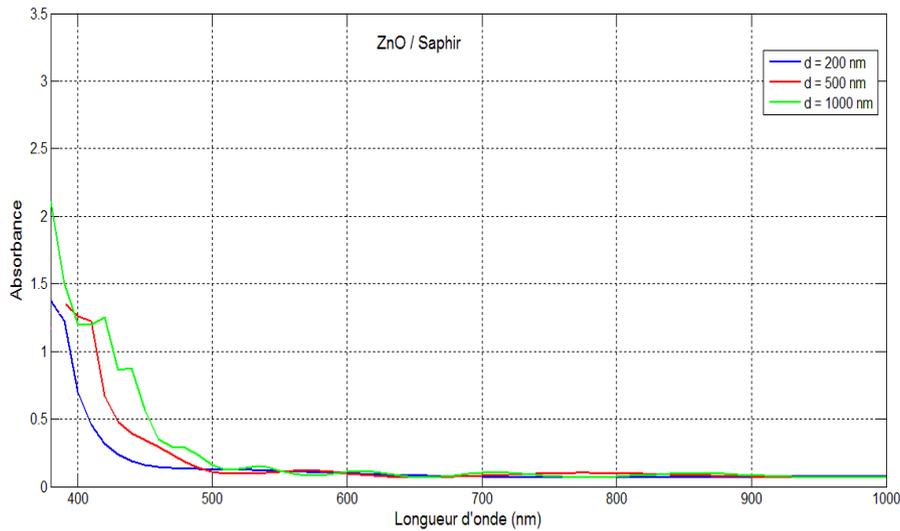
**Figure III.16: Spectre d'absorbance des couches minces de ZnO déposées sur du verre (SiO<sub>2</sub>) pour différentes épaisseurs**



**Figure III.17:** Spectre d'absorbance des couches minces de ZnO déposées sur du verre (BK7) pour différentes épaisseurs



**Figure III.18:** Spectre d'absorbance des couches minces de ZnO déposées sur du verre (SF14) pour différentes épaisseurs



**Figure III.19:** Spectre d'absorbance des couches minces de ZnO déposées sur du Saphir pour différentes épaisseurs

Les spectres d'absorbance des couches minces de ZnO pour différentes épaisseurs, sont représentés sur les figures **III.16**, **III.17**, **III.18** et **III.19**. Ces spectres révèlent, ont une faible absorption dans les régions visible et proche infrarouge. Toutefois, l'absorbance dans l'ultraviolet est élevée.

On observe une décente abrupte dans le spectre d'absorbance à environ de la longueur d'onde  $\lambda=380$  nm ( $E_g= 3,11$  eV). Elle correspond au gap optique pour ce type de couche mince de ZnO. Tous les photons d'énergie supérieur au gap (et donc tous les photons ayant une longueur d'onde inférieur à 380 nm) sont absorbés au lieu d'être transmis. En ce qui concerne les énergies inférieure au gap, et donc les longueurs d'onde ( $\lambda$ ) supérieur à 380 nm, l'absorbance est faible presque nulle et la transmission est maximale de l'ordre de 70 à 90% selon le type du substrat.

La réflexion optique R est déterminée par la relation suivante [18]:

$$R + T + A = 1 \quad \text{(III.15)}$$

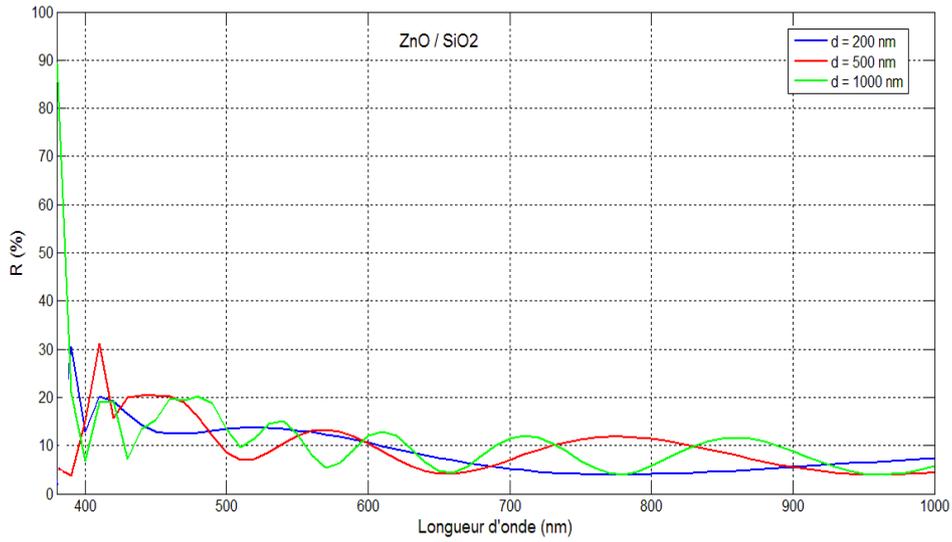


Figure III.20: Spectre de réflexion optique des couches minces de ZnO déposées sur du verre (SiO2) pour différentes épaisseurs

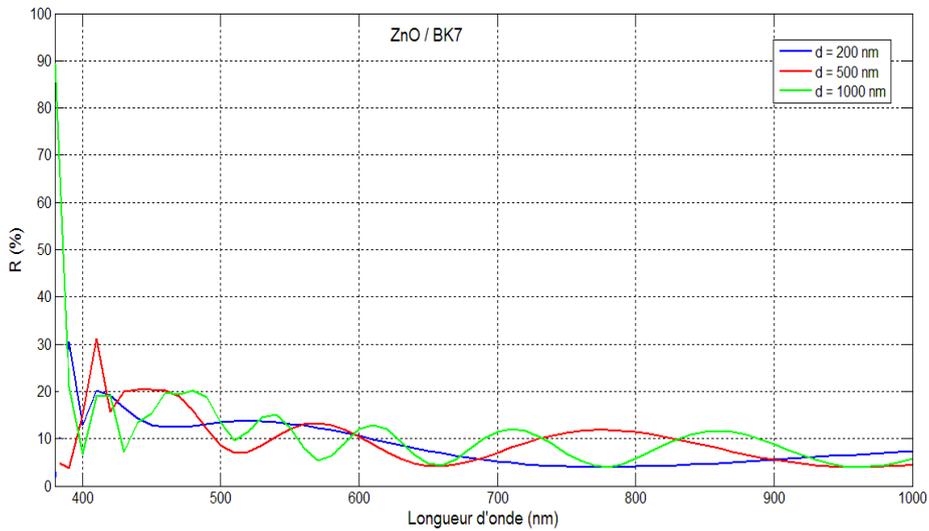


Figure III.21: Spectre de réflexion optique des couches minces de ZnO déposées sur du verre (BK7) pour différentes épaisseurs

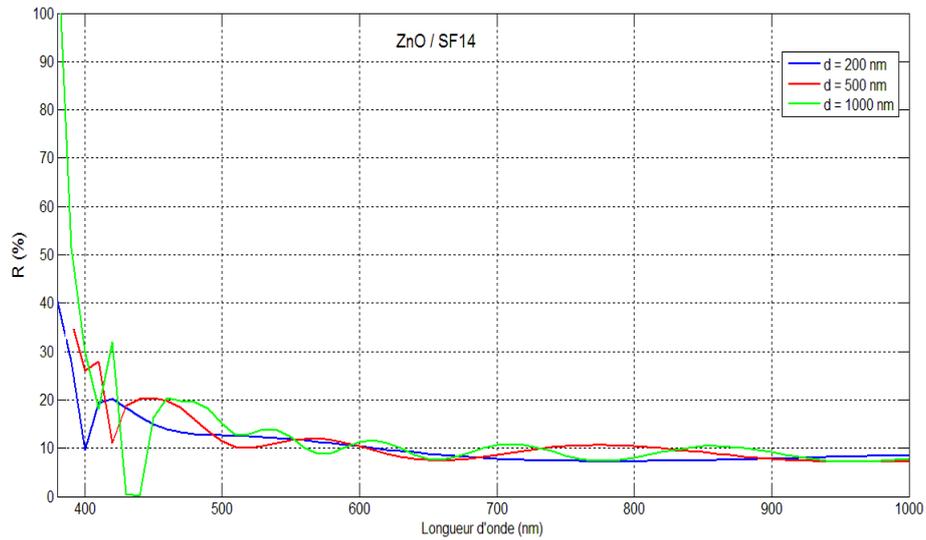


Figure III.22: Spectre de réflexion optique des couches minces de ZnO déposées sur du verre (SF14) pour différentes épaisseurs

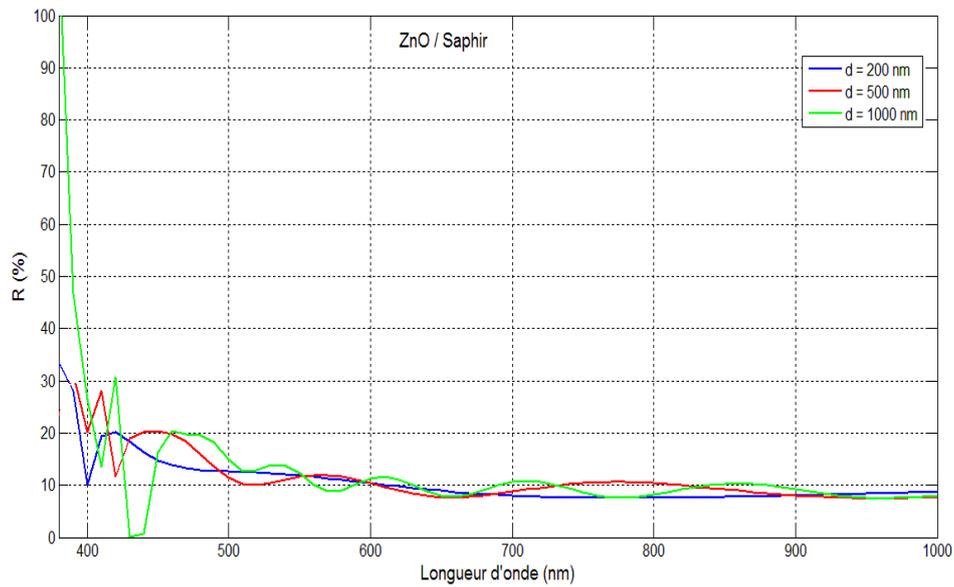


Figure III.23: Spectre de réflexion optique des couches minces de ZnO déposées sur du Saphir pour différentes épaisseurs

Les figures **III.20**, **III.21**, **III.22** et **III.23** représentent les spectres de réflexion optique des couches minces de ZnO déposées sur différents types du substrat ( $\text{SiO}_2$ , BK7, SF14 et le saphir) en fonction de la longueur d'onde pour différentes épaisseurs (supérieure ou égale 200 nm). Elles confirment la faible réflexion optique des couches minces ZnO, où la moyenne de la réflexion est de l'ordre de 10 % dans le domaine visible. Elle diminue avec l'augmentation de la longueur d'onde dans la gamme de 500 à 1000 nm.

### **III.4.6- Conclusion**

Dans ce chapitre nous avons étudié les propriétés optiques des couches minces d'oxyde de zinc déposées sur différents substrats. Ces propriétés optiques incluent l'indice de réfraction, coefficient d'extinction, le gap optique, les spectres de transmission, d'absorbance et de réflexion des couches minces d'oxyde de zinc déposées sur différents substrats ( $\text{SiO}_2$ , BK7, SF14 et le saphir) pour différentes épaisseurs (supérieure ou égale à 200 nm).

Toutes les couches minces ont montré une forte transparence avec une transmission moyenne de l'ordre de 75 % à 90 % dans le domaine visible et proche infrarouge du spectre. Cette transparence optique des couches minces d'oxyde de zinc dans ces domaine du spectre solaire est une conséquence de son large gap ( $E_g = 3,11 \text{ eV}$ ), le seuil fondamental d'absorption de ZnO se situant dans l'ultraviolet.

En effet, la structure optimale pour notre cellule solaire organique est la structure ZnO/ $\text{SiO}_2$ . Car le pourcentage de transmission optique est de l'ordre de 95%.

### Biboigraphie

- [1] Handbook of Chemistry and Physics, 56th Edition, 1975, Ed. R.C. Weast, CRS Press
- [2] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, Thin Solid Films, 348 (1999) 165.
- [3] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna. Cryst. Res. Technol., 35 (2000) 1193.
- [4] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, App. Phys. Lett., 80 (2002) 3518.
- [5] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, J. Phys. D: Appl. Phys., 31 (1998) L71.
- [6] Wang Ming- Dong et al. Chin. Phys. Lett, Vol. 25, No. 2, p 743- 746, 2008.
- [7] H. Yoshikawa, S. Adachi, Jpn Appl. Phys. I 36, 6237 (1997).
- [8] A. Ahmad , A. Alsaad. Eur. Phys. J. B 52, p 41– 46 ,2006.
- [9] X.W.Sun, H.S. Kwok. J. Appl. Phys, Vol. 86, No. 1, P 408- 411, 1999.
- [10] T. Holden, P. Ram, H. Pollak, J. Freeouf, B. Yang, M. Tamargo, Phys. Rev. B 56, 4037 (1997).
- [11] C. Teng, J. Muth, U. Ozgur, M. Bergmann, H. Everitt, A. Sharama, C. Jin, J. Narayan, Appl. Phys. Lett. 76, 979 (2000).
- [12] L. Bai, Ch. Xu, P. Schunemann, K. Nagashio, R. Feigelson, N. Giles, J. Phys. Condens. Matter 17, 549 (2005).
- [13] N. Zebbar, M.S. Aida, A . Hafdallah, W. Daranfad, H. Lekiket, and M. Kechouane, Materials Science Forum **609**, 133-137 (2009).
- [14] K.L. Chopra, Thin Film Phenomena, (McGraw Hill Book Company, USA, p.729 (1969)
- [15] M. Rosete- Aguilar et al. Investigacion, Rev. Mex. Fis, 54 (2), p 141-148, 2008.
- [16] W.C.Tan et al. Optical Properties of Condensed Matter and Applications. John Wiley and Sons, Ltd. 2006.
- [17] J.H. Lambert, Photometria, sive de mensura et gradibus luminis, colorum et umbrae, Sumptibus Vidae Eberhardi Klett, 1760.
- [18] Pankove, Optical Processes in semiconductors. Prentice- Hall: New York, J.I. 1971.

# **CHAPITRE IV**

Réalisation et Caractérisation  
des couches minces de ZnO  
déposées  
par voie Sol Gel

## **IV.1- Introduction**

L'oxyde de zinc présente des propriétés optiques intéressantes pour plusieurs applications, en particulier pour les électrodes conductrices transparentes pour les cellules solaires organique ce qui est l'objectif de notre travail.

Dans ce chapitre, nous allons caractériser les principales grandeurs optiques des couches minces de ZnO déposées par voie sol-gel, à savoir, le coefficient d'absorption, le coefficient d'extinction ainsi que le gap optique. Cette étude portera sur plusieurs dépôts et considérera l'influence du temps de dépôt sur les propriétés citées ci-dessus.

Ce chapitre comporte deux parties, dans la première partie, nous présentons les différentes étapes de réalisations des couches minces d'oxyde de zinc par voie sol-gel. Nous décrivons également les méthodes adoptées pour les caractérisations de leurs propriétés optiques.

Dans la deuxième partie, nous décrivons l'influence de la variation du temps de dépôt sur les caractéristiques optiques des couches minces réalisées.

## **Partie I– Elaboration et présentation des techniques de caractérisation utilisées**

### **IV.2- Elaboration des couches minces de ZnO par voie sol gel**

#### **IV.2.1- Choix de la technique de dépôt**

La technique de dépôt par voie sol gel est facile à mettre en ouvre. Son coût est très économique et les couches élaborées sont de bonne qualité. C'est ce qui nous a poussés à adopter cette technique pour élaborer nos échantillons.

#### **IV.2.2- Préparation de la solution**

La solution sol gel de ZnO a été préparée selon le procédé suivant :

10 g d'acétate de zinc dihydraté est ajouté à 2 .5 ml d'éthylène glycol ; la solution obtenue est portée à une température 150°C sous agitation thermique pendant une duré de 15mn.

## Chapitre IV : Réalisation et Caractérisation des couches minces de ZnO déposées par voie Sol Gel

On obtient une solution transparente homogène. En suite on ajoute 0.5 ml de glycérol et 20 ml de n-propanol et enfin équivalent d'1mol de diéthylamine (stabilisant). Notre solution finale est transparente [1 ,2].

### IV.2.3- Préparation des substrats

#### IV.2.3.1- *Choix du substrat de dépôt*

Le choix du substrat dépend de la caractérisation à effectuer sur la couche mince déposée. Les substrats utilisés sont en verre pour l'étude des propriétés optiques.

**Le verre :** C'est un matériau amorphe très utilisé dans le domaine optique mais aussi dans le domaine de la haute technologique. Ses emplois sont variés donnant lieu à une production très importante.

Les substrats utilisés dans ce travail sont des lames de verre de surface rectangulaire 24× 32 mm et d'épaisseur égale à 1mm. Ce choix de verre est dû, en plus du critère économique, à deux autres raisons :

- Il permet d'effectuer une bonne caractérisation optique des films qui s'adapte bien pour leur transparence.
- Après le dépôt, l'échantillon (substrat+couche) va subir un refroidissement de la température de dépôt (400°C) jusqu'à la température ambiante (~25C) ce qui peut causer des tensions entre les deux matériaux constituant l'échantillon.

#### IV.2.3.2- *Nettoyage des substrats*

La qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propreté et de l'état du substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante pour l'obtention de couches minces de bonne qualité car la moindre impureté peut engendrer la contamination et le décollement des couches déposées.

Il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier, que la surface du substrat ne comporte, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et à son uniformité (épaisseur constante).

Le procédé de nettoyage de la surface des substrats est réalisé comme suit :

## Chapitre IV : Réalisation et Caractérisation des couches minces de ZnO déposées par voie Sol Gel

---

- Nettoyage par ultrasons pendant 10 minutes dans l'eau distillée pour éliminer les impuretés collées à la surface du substrat.
- Dégraissage dans un bain d'acétone pendant 5min.
- Séchage à l'aide d'un papier optique.

### IV.2.4- Dépôt des couches minces par spin coating

Tout d'abord on prélève à l'aide d'une seringue une petite quantité de la solution. Puis on monte un substrat en verre sur un arbre de moteur dont la vitesse de rotation varie de 0 à 3000 tr/mn. On dépose quelques gouttes de la solution sur le substrat qui est animé d'une vitesse de rotation de 3000tr/mn ; Cela pendant différents temps de dépôt de 30 à 60 secondes.

### IV.2.5- Traitement thermique

Un traitement thermique est nécessaire pour obtenir les couches minces du matériau souhaité car les propriétés physiques en dépendent. Il s'effectue en deux étapes à savoir le séchage et le recuit [3].

#### IV.2.5. 1- *Séchage des couches minces de ZnO*

Le séchage des couches minces est une étape très importante et très délicate car elle correspond à l'évaporation des solvants, c'est donc l'une des causes qui rend la réalisation d'un matériau solide difficile en raison des tensions internes apparaissant lors du séchage et pouvant entraîner la fissuration du matériau.

#### IV.2.5. 2- *Recuit des couches*

Le recuit des couches minces a une importance primordiale car il permet d'éliminer les espèces organiques présentes dans la solution de départ et de densifier le matériau car après le séchage, les groupements alkyles (-OR) sont toujours présents dans le film. Il permet également la fermeture des pores. Or tous ces changements sont à l'origine de la modification de l'équilibre mécanique conduisant à la création de contraintes.

## Chapitre IV : Réalisation et Caractérisation des couches minces de ZnO déposées par voie Sol Gel

Il est important à signaler que la température de recuit est étroitement liée à la dilatation thermique. Pour cela, le substrat doit avoir un coefficient de dilatation thermique proche de celui de la couche mince car, comme il est plus épais il va imposer sa déformation ce qui peut engendrer des failles ou des craquelures destructives suite à la relaxation du film. De tels défauts peuvent rendre l'échantillon inutilisable. Alors, nos échantillons ont été recuits à 400°C pendant une durée d'une heure [4, 5, 6, 7].

La figure IV.1 résume les différentes étapes suivies lors de l'élaboration des couches minces par la voie sol - gel :

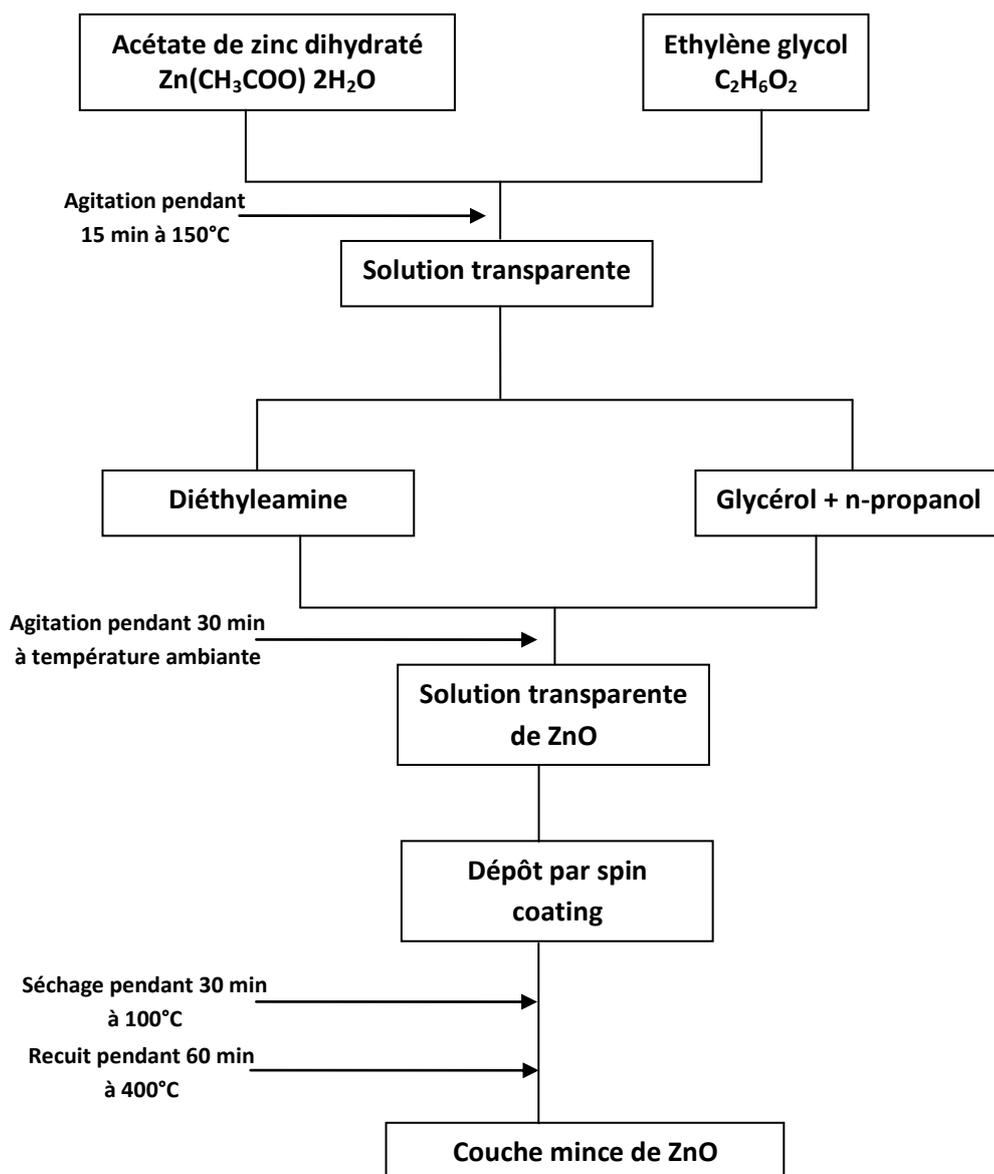


Figure IV.1: Diagramme décrivant l'élaboration des couches minces de ZnO par voie Sol-gel

### **IV.3- Méthodes de caractérisation des couches minces de ZnO**

Les caractérisations des films de ZnO élaborés s'appuient sur

- La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).
- Spectrophotométrie UV/ VIS/ NIR pour la mesure de la transmittance dans la gamme de longueur d'onde [200-1200] *nm*.

#### **IV.3. 1- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier**

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infra Red spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

##### ***IV.3.1.1- Principe de fonctionnement***

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le domaine infrarouge entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  ( $2.5 - 25\ \mu\text{m}$ ) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption. Cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée, on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la Théorie des Groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse.

Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

## Chapitre IV : Réalisation et Caractérisation des couches minces de ZnO déposées par voie Sol Gel

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. La figure IV.2 décrit le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier. Le faisceau infrarouge provenant de la source A est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente.

Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la Séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique.

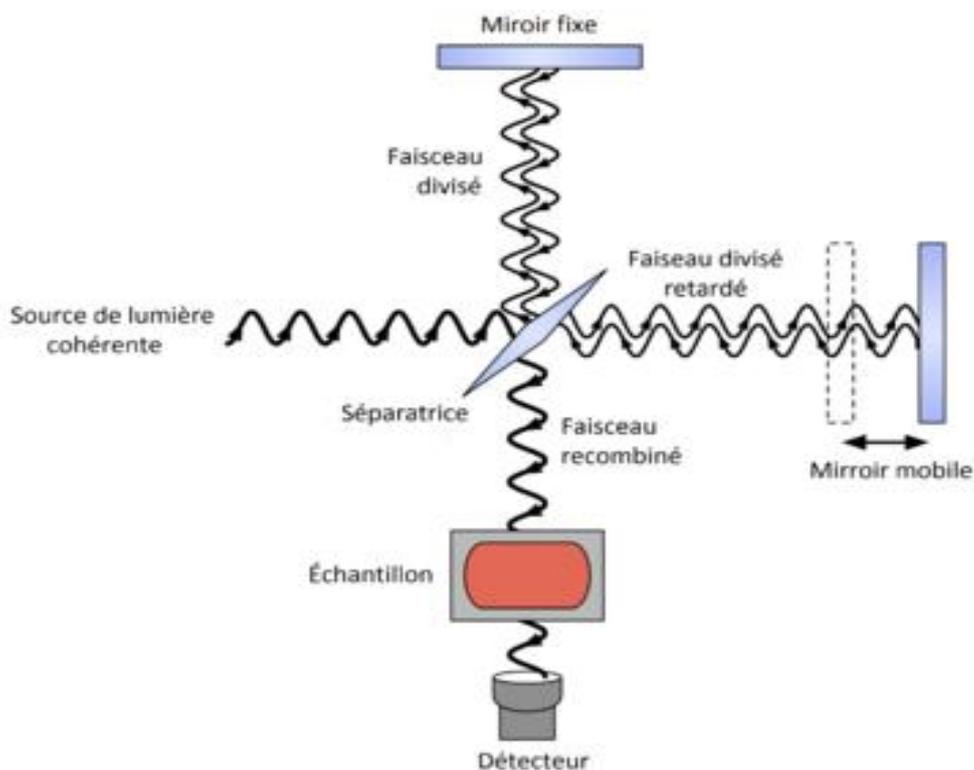


Figure IV.2: Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

### **IV.3. 2- Spectrophotométrie UV/VIS/NIR**

La caractérisation par absorption optique est devenue un outil important pour caractériser optiquement les échantillons transparents. A titre d'exemple elle est fortement utilisée pour mettre en évidence les effets de confinement quantique induit par la faible taille des cristallites.

Les mesures des paramètres optiques effectuées à température ambiante sur nos échantillons ont été réalisées par un spectrophotomètre UV/VIS/NIR Jasco V-570 dont la gamme spectrale s'étale sur un domaine de 200 nm à 1200 nm.

Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Ces transitions électroniques se font dans le domaine du visible, de 350 à 800 nm et de l'ultra-violet entre 200 et 350 nm.

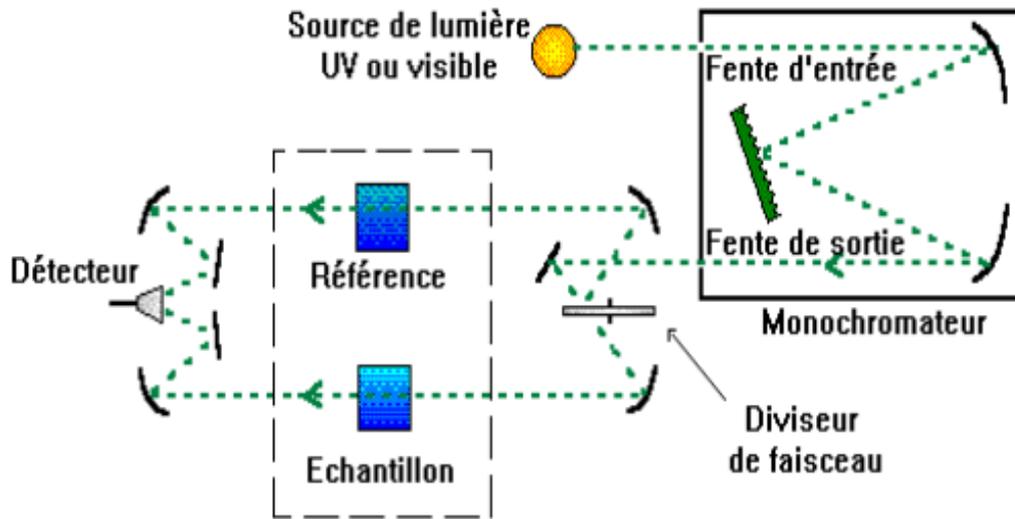
Un milieu homogène traversé par la lumière absorbe une partie de celle-ci ; les différentes radiations constituant le faisceau incident sont différemment absorbées suivant leurs énergies, les radiations transmises sont alors caractéristiques du milieu.

L'analyse spectrophotométrique est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu en fonction de la variation de la concentration du constituant de ce milieu. On détermine la concentration d'une substance en mesurant l'absorption relative de la lumière par rapport à celle d'une substance de concentration connue.

#### ***IV.3.2. 1- Principe du fonctionnement***

La spectrophotométrie UV/visible repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique et de la matière dans les longueurs d'onde comprises entre 200 et 1 200 nm (de l'UV jusqu'au proche infrarouge). L'absorption du rayonnement par les molécules est due au passage d'un électron du niveau électronique (orbite moléculaire) à un autre d'énergie supérieure (niveau excité) sous l'effet du rayonnement. Chaque chromophore se caractérise par un spectre de transmittance  $T$  (ratio entre l'intensité du faisceau transmis par un échantillon  $I$  et l'intensité initiale  $I_0$ ) ou d'absorbance  $A$  qui vaut  $\log(T)$ .

Plus concrètement, un spectrophotomètre est constitué d'une source lumineuse (une ou plusieurs lampes, selon la gamme spectrale), d'un système de sélection du faisceau (filtres, monochromateur à réseau), d'un compartiment où l'on installe l'échantillon et d'un ou plusieurs détecteurs (photodiodes, photomultiplicateur).



*Figure IV.3: Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.*

### **IV.3. 3- Mesure de l'épaisseur**

#### *IV.3.3. 1- Méthode des franges d'interférences (la méthode de Swanepoel [8])*

On peut mesurer l'épaisseur d'un échantillon par la méthode des franges d'interférences. Cette technique repose sur la connaissance des interfranges dans les spectres de transmission dans UV et le visible.

Les mesures et les techniques d'analyse sont comme suit.

Les constantes physiques utilisées dans les calculs sont définies dans la figure **IV .4**.

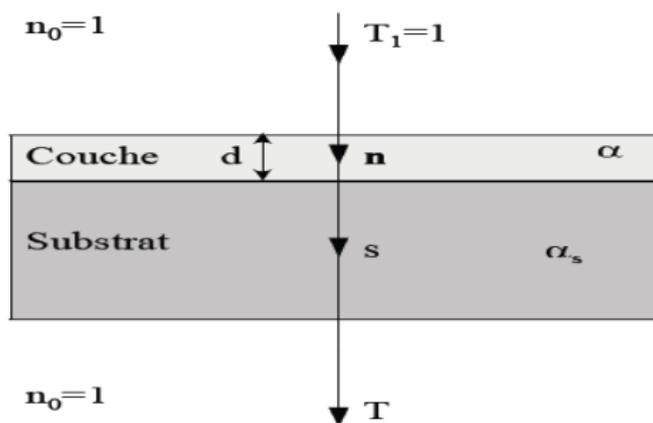


Figure IV.4: Système d'une couche mince absorbante sur le substrat transparent épais.

Le substrat transparent dont l'épaisseur est très supérieure à celle de couche  $d$ , a un indice de réfraction  $s$  et un coefficient d'absorption  $\alpha_s = 0$ . L'indice de l'air est  $n_0 = 1$ ,  $T$  est la transmission,  $\alpha$  est le coefficient d'absorption du film,  $n$  et  $s$  sont les indices de réfraction du film et de substrat respectivement. Si l'épaisseur  $d$  est uniforme, les phénomènes d'interférences donnent lieu à un spectre en transmission avec ondulations tels que celui présenté sur la figure IV.5.

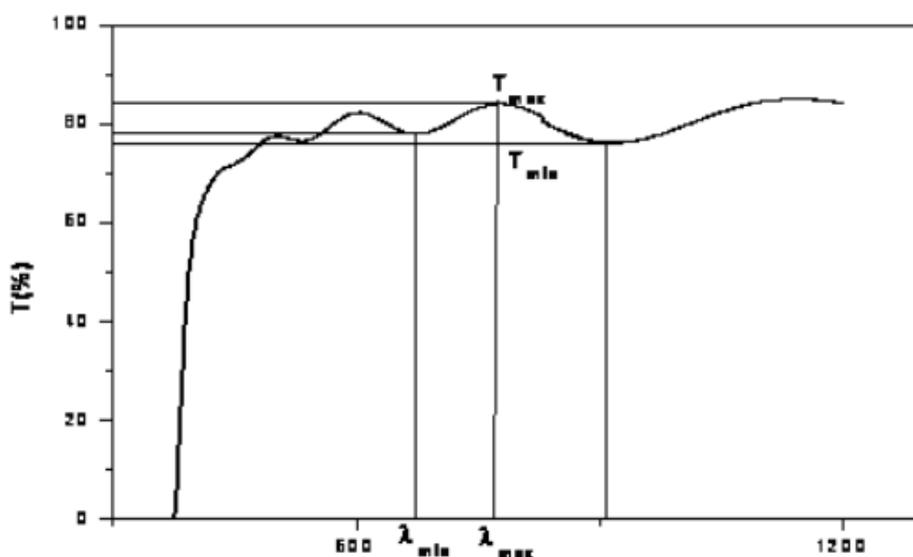


Figure IV.5: Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'épaisseur.

Dans le cas où la couche est épaisse d'une part et lisse d'autre part, des réflexions multiples de la lumière se font entre la surface inférieure en contact avec le substrat et la surface libre de la couche, il en résulte dans le spectre de transmission des franges d'interférences comme on l'a déjà signalé avec des minima et des maxima en fonction de la longueur d'onde.

Soient  $n_1$  et  $n_2$  les indices de réfraction de la couche pour deux maximums adjacents correspondant aux longueurs d'onde  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$ . L'épaisseur de la couche est donnée par :

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 \lambda n_2)} \quad (\text{IV. 1})$$

Où  $n_1$  et  $n_2$  sont tirés de la relation :

$$n_{12} = [N_{12} + (N_{12}^2 - s^2)^{1/2}]^{1/2} \quad (\text{IV. 2})$$

Et  $N_{12}$  peut être calculé par la relation :

$$N_{12} = 2s \left[ \frac{(T_M - T_{m12})}{T_M T_{m12}} \right] + \left( \frac{s^2 + 1}{2} \right) \quad (\text{IV. 3})$$

Comme règle générale, les deux derniers extremums du spectre ne doivent pas être utilisés pour le calcul de  $n$  et donc de  $d$ .

#### **IV.3. 4- Mesure des propriétés optiques**

Comme déjà indiqué précédemment, l'oxyde de zinc présente des propriétés optiques intéressantes pour diverses applications, en particulier en optoélectroniques. L'étude des propriétés optiques des échantillons permet de déterminer le coefficient d'extinction, le coefficient d'absorption, le gap optique.

Nous avons utilisé la méthode de Swanepoel [8] qui permet la détermination des constantes optiques à partir des données du spectre de transmission dans le domaine de l'ultraviolet et du visible.

**IV.3.4. 1- Détermination du coefficient d'absorption**

A partir du spectre de transmission d'une couche on peut calculer le coefficient d'absorption  $\alpha$  et le coefficient d'extinction  $k$  du matériau qui la constitue, en utilisant la relation :

$$T = e^{-\alpha d} \quad (\text{IV. 4})$$

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

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{100}{T(\%)} \right) \quad (\text{IV. 5})$$

et le coefficient d'extinction par la relation suivante [9] :

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (\text{IV. 6})$$

Où  $d$  est l'épaisseur du revêtement et  $T$  la transmittance.

Il faut noter que ce calcul sous-entend que  $(1-T)$  est l'absorption de la couche, alors qu'en fait une partie de la lumière incidente n'est ni absorbée, ni transmise mais est réfléchi. Cette approximation est d'autant moins valable que l'épaisseur de la couche est plus faible. Il faut donc être très prudent si on veut comparer  $\alpha$  pour des épaisseurs de couche très différentes.

**IV.3.4. 2- Détermination de l'énergie du gap optique**

La détermination du gap optique  $E_g$  est basée sur le modèle proposé par Tauc [10], où  $E_g$  est relié au coefficient d'absorption par :

$$(\alpha h\nu)^2 = K(h\nu - E_g) \quad (\text{IV. 7})$$

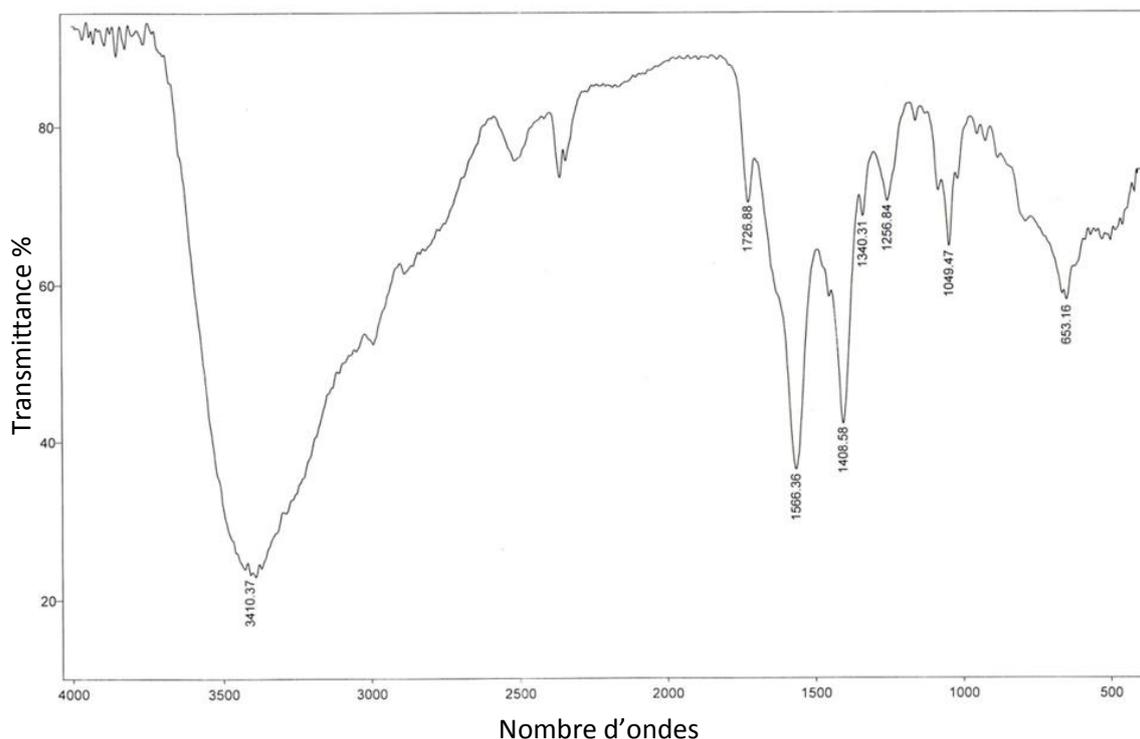
$K$  est une constante,  $E_g$  est exprimé en eV,  $h\nu$  est l'énergie du photon en eV.

$$\text{Où } h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda(\text{nm})}$$

En traçant  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$ , on peut déterminer par extrapolation jusqu'à  $(\alpha h\nu)^2 = 0$ , la valeur du gap optique  $E_g$ .

PARTIE II – Caractérisation optique des couches minces de ZnO déposée par voie sol-gel (spin coating)

IV.4- Resultats et discussions



*Figure IV.6: Spectre FTIR d'une couche mince de ZnO préparée selon l'organigramme décrit dans la figure IV.1.*

La figure IV.6 montre le spectre FTIR d'une couche mince d'oxyde de zinc préparé selon le diagramme représenté sur la figure IV.1. La bande à  $3410,37 \text{ cm}^{-1}$  est due à des espèces O-H. La bande observée à  $1566,36 \text{ cm}^{-1}$  est due aux liaisons C = O [11] qui est une liaison de pontage de type acétate de métal (M- OCOO -M). La bande à  $1408,58 \text{ cm}^{-1}$  représente les liaisons d'étirage C-O alors que les fréquences  $1340,31 \text{ cm}^{-1}$  représente la molécule d'acide acétique (HOOC -R) faiblement présente dans la solution [1].

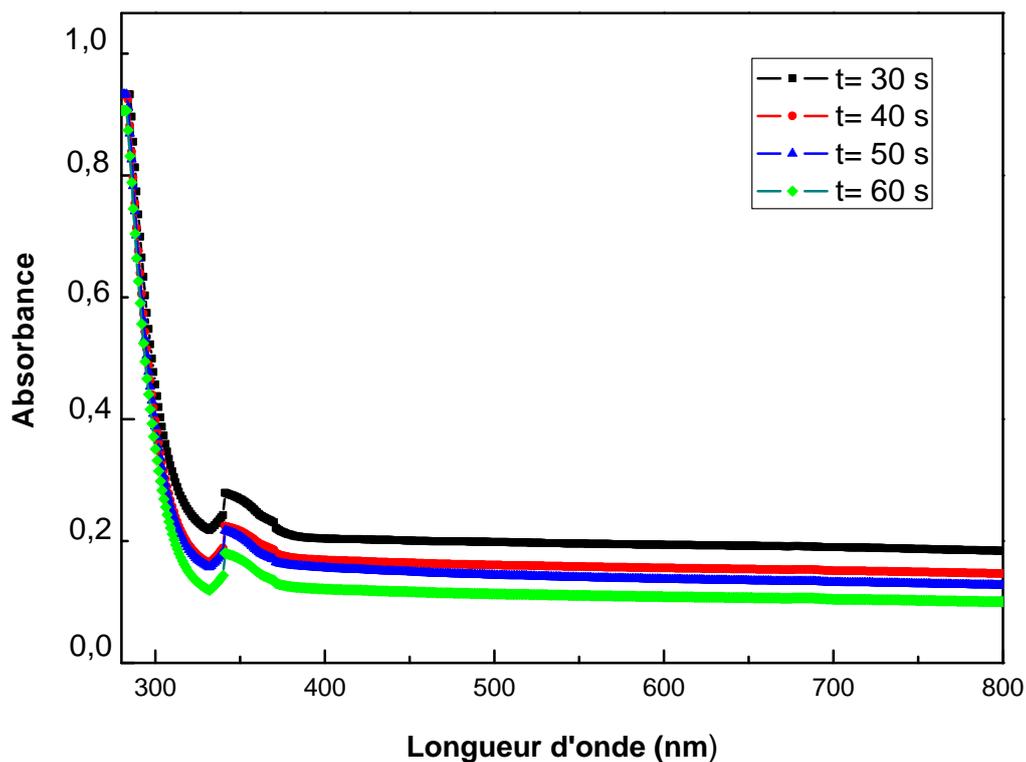


Figure IV.7: Spectre d'absorbance des couches minces de ZnO pour différents temps de dépôt.

La figure IV.7 présente les spectres d'absorbance des couches minces d'oxydes de zinc pour différents temps de dépôt, à vitesse constante. Ces mesures montrent que les couches déposées sont transparentes dans le visible et leur absorption diminue avec l'augmentation du temps de dépôt.

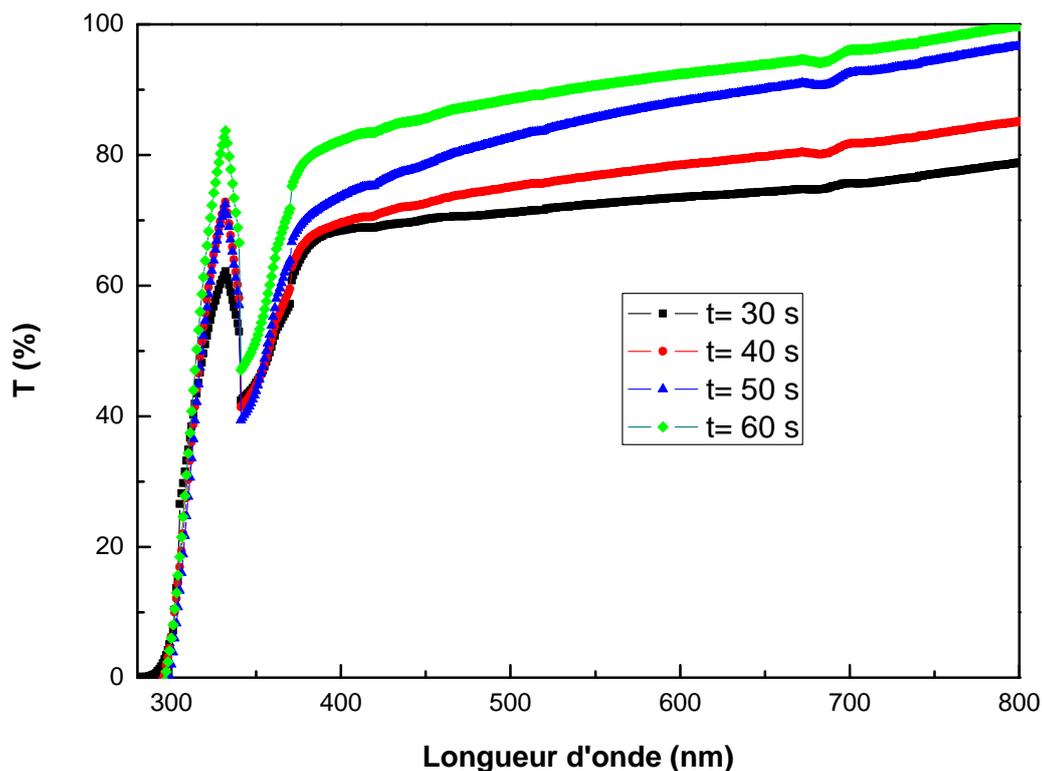
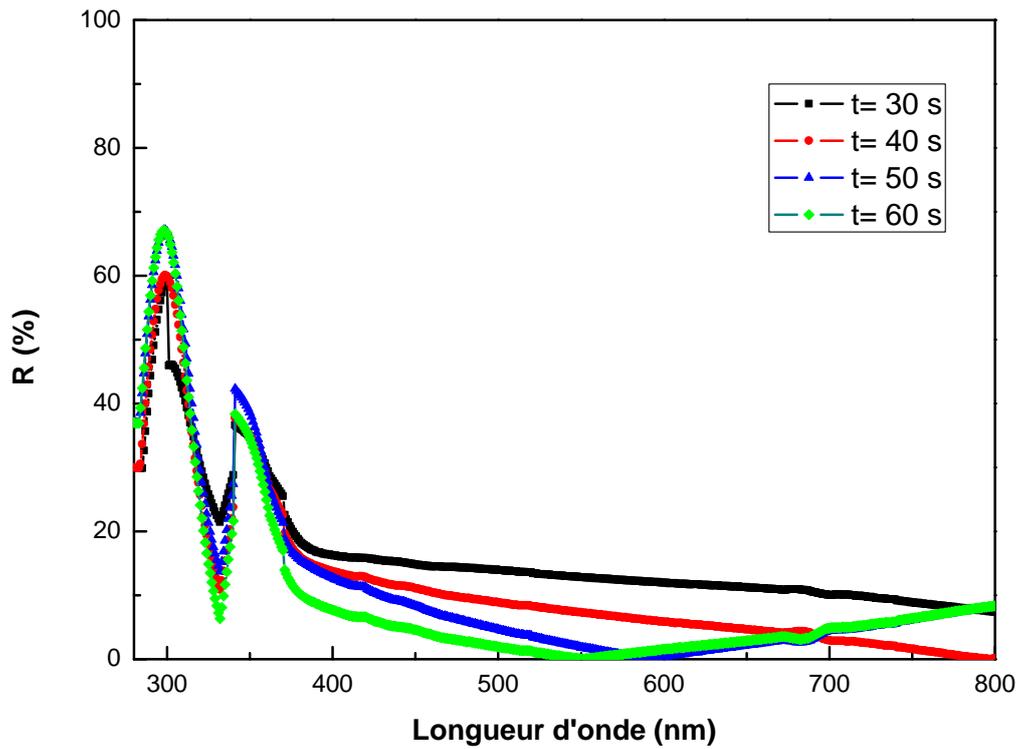


Figure IV.8: Spectre de transmission optique des couches minces de ZnO pour différents temps de dépôt.

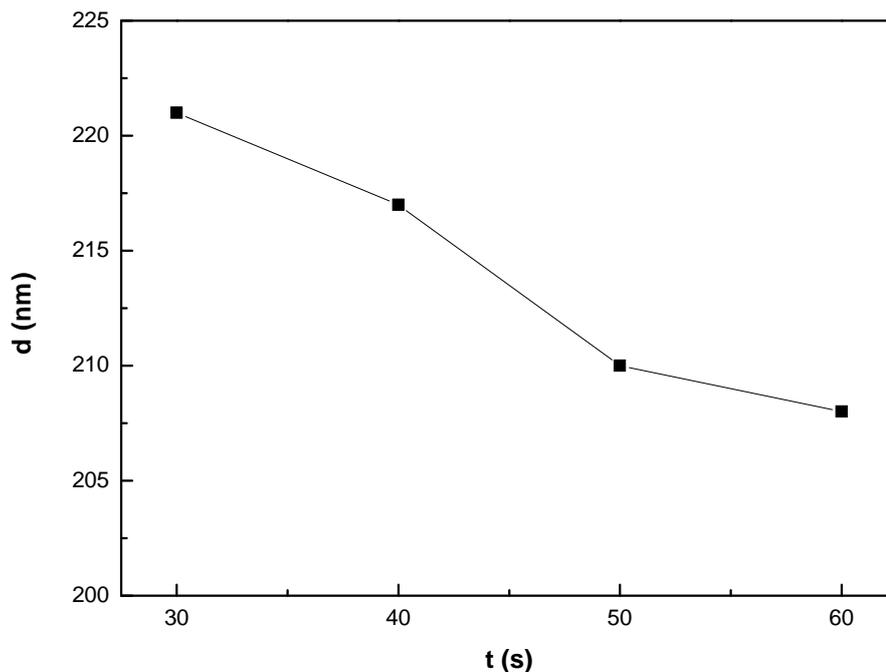
Nous avons regroupé sur la figure **IV.8** les spectres de transmission optique des couches minces d'oxyde de zinc élaborés par voie sol gel avec différents temps de dépôt. Les mesures ont été effectuées dans le domaine UV- visible. Comme on peut le voir sur cette figure la présence d'une forte transparence situé entre 400 à 800 nm, la valeur de la transmission est de l'ordre de 70 à 95 % dans le visible avec une valeur maximale obtenue pour un temps de dépôt égal à 60 s.

Dans cette gamme de longueur d'onde, nous avons observé également des franges d'interférences. Ces franges sont dues aux réflexions multiples de la lumière qui ont lieu entre la surface inférieure en contact avec le substrat et la surface libre de la couche. Ce qui indique que les films préparés sont lisses et uniformes.



*Figure IV.9: Spectre de réflexion optique des couches minces de ZnO pour différents temps de dépôt.*

En observant la figure **IV.9**, les spectres de réflexion optique confirment la faible réflexion optique des couches minces d'oxyde de zinc. Elle est de l'ordre de 10% dans le domaine visible.



*Figure IV.10: Variation de l'épaisseur des couches minces en fonction du temps de dépôt.*

La figure **IV.10** montre la variation de l'épaisseur des couches minces en fonction du temps de dépôt à vitesse constante. A partir de cette figure, nous pouvons constater une diminution d'épaisseur de la couche mince quand le temps de dépôt augmente.

En effet, lors de la rotation de l'échantillon, plus la vitesse est importante, plus la force centrifuge est influente. Ceci se traduit par l'attraction du surplus de matière déposée vers l'extérieur. Ce qui explique que l'échantillon est recouvert après un certain temps. En conclusion, plus la vitesse de rotation est importante, plus la force d'attraction vers l'extérieur est importante, et donc la couche de matière déposée sur l'échantillon est fine.

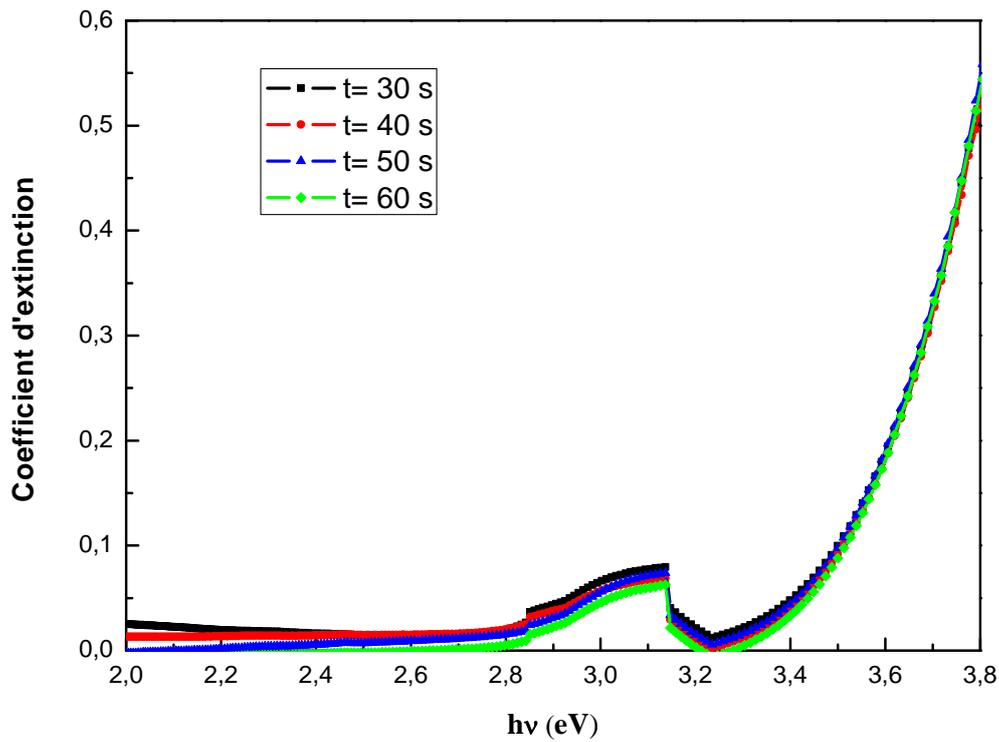
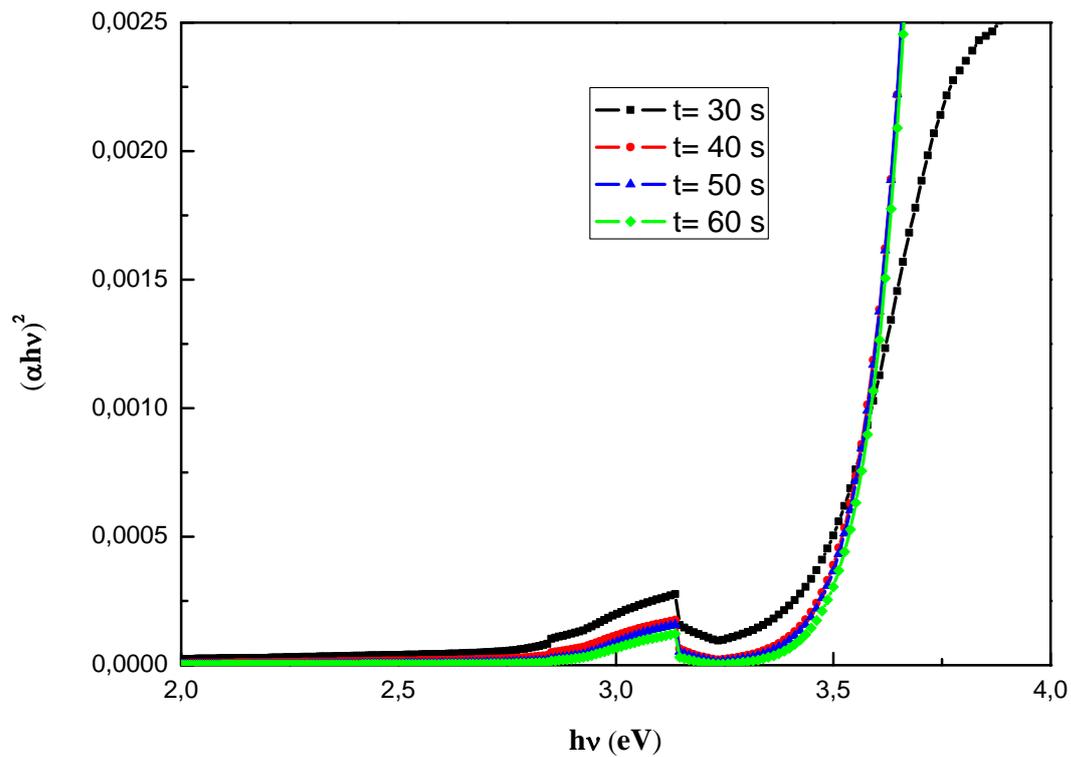


Figure IV.11: Variation du coefficient d'extinction des couches minces de ZnO en fonction de l'énergie des photons  $h\nu$  (eV) pour différents temps de dépôt.

La figure IV.11 représente la variation croissante du coefficient d'extinction des couches minces d'oxyde de zinc en fonction de l'énergie des photons  $h\nu$  (eV) pour différents temps de dépôt. Ceci s'explique par les très petites absorptions d'oxyde de zinc dans le proche l'ultra violet et le visible.



*Figure IV.12: Variation du  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie des photons  $h\nu$  (eV) pour différents temps de dépôt.*

A partir de la région de chute de la transmission, nous avons déduit le gap optique de nos couches minces. Ce dernier est estimé à partir de l'intersection de la courbe donnant la variation  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$  avec l'axe des abscisses (figure IV.13).

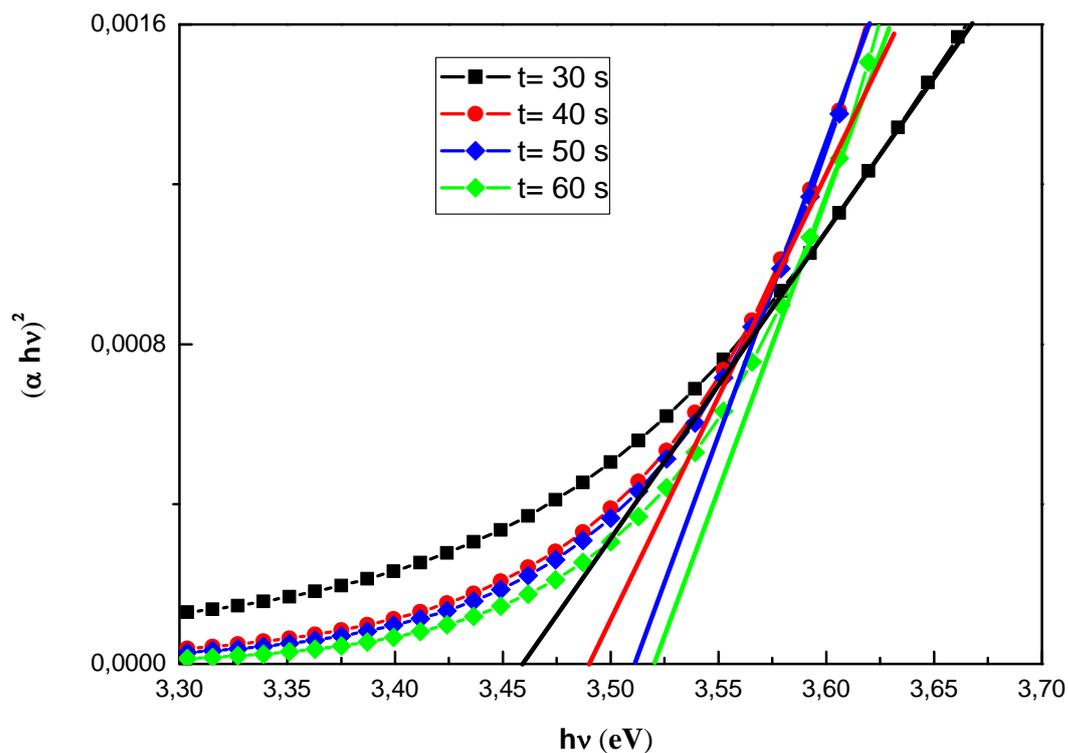


Figure IV.13: Détermination du gap optique des couches minces du ZnO pour différents temps de dépôt.

L'évolution du gap optique de nos couches minces en fonction du temps de dépôt est rapportée sur la figure IV.14. On remarque une augmentation du gap avec l'augmentation du temps de dépôt de 3.45 eV à  $t=30$  s jusqu'à 3.52 à  $t=60$  s.

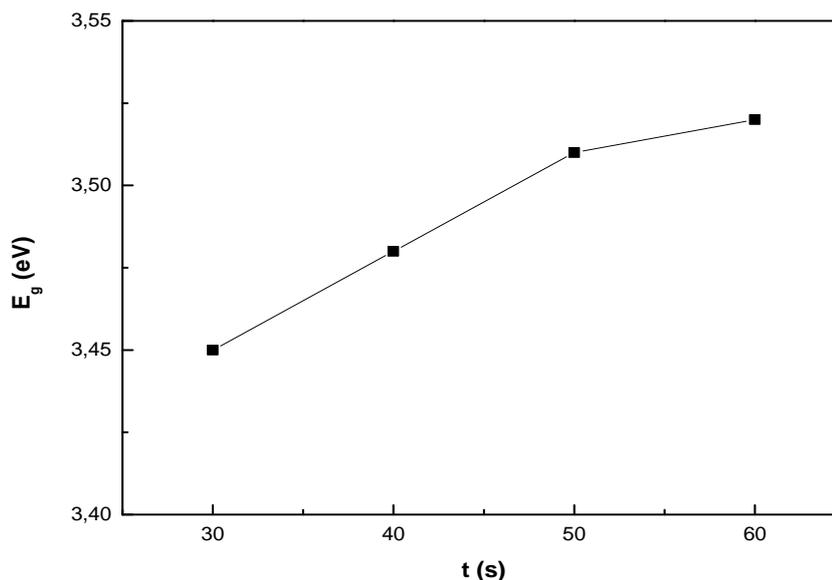


Figure IV.14: Variation du gap optique des couches minces en fonction du temps de dépôt.

## IV.5- Conclusion

Les couches minces d'oxyde de zinc ont été élaborées par voie sol gel (la technique spin coating) sur des substrats en verre. La spectrophotométrie UV visible de ces films confirme qu'il est possible d'obtenir de bons films transparents de ZnO dans la région du visible. Ces films ont également un gap optique entre 3,40 et 3,52 eV selon les paramètres de dépôt.

L'effet du temps de dépôt sur les propriétés optiques des couches minces a été étudié. La caractérisation optique a montré que nos couches minces ont une forte transmittance de l'ordre de 70 à 95 %. Ces résultats sont très importants, ils montrent bien que ces couches minces peuvent être utilisées dans les dispositifs solaires organiques.

Aussi, ils présentent un aspect rugueux en surface, ce qui suggère que notre méthode d'élaboration permet d'obtenir des films ZnO qui trouvent leur application dans la conversion photovoltaïque en les intégrant comme couche avant dans la cellule solaire. Aussi, le spectre FTIR Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier, nous a permis d'étudier les principales espèces hydrogénées à la surface de nos dépôts.

### **Bibioigraphie**

- [1] M. N. Kamalasanan, Subhas Chandra, Sol gel synthesis of ZnO thin films, Thin Solid Films 288, 112-115, 1996.
- [2] N.V.Keneva, C.D.Dushkin, A.S.Bojinova, ZnO thin films preparation on glass substrates by two different sol- gel methods, Bulgarian Chemical Communications, Volume 44, Proceeding of the III<sup>rd</sup> National Crystallographic Symposium ,pp. 63- 69, 2012.
- [3] Jijoy. P. Mathew, George Varghese, Jacob Mathew Chin. Phys. B , Vol. 21 No.7,078104, 2012
- [4] N. Shakti, P.S. Gupta, Structural and optical of sol gel prepared ZnO thin film, Applied Physics Research, Vol.2 ,No.1, May 2010.
- [5] Davood Raoufi, Taha Raoufi, The effect of heat treatment on the physical properties of sol–gel derived ZnO thin films, Applied Surface Science , 255 , 5812–5817, 2009
- [6] N. Nagarani, Structural and Optical Characterization of ZnO thin films by Sol- Gel Method , Journal on Photonics and Spintronics ,Vol. 2, No.2, May 2013
- [7] J Sengupta , R.K. Sahoo, K.K. Bardhan, C.D. Mukherje, Influence of annealing temperature on the structural, topographical and opticalproperties of sol–gel derived ZnO thinfilms, Materials Letters, 65, 2572-2574, 2011
- [8] R. Swanepoel, J. Phys. E **16** 1214, 1983.
- [9] H. Yoshikawa, S. Adachi, Jpn Appl. Phys. I 36, 623 , 1997.
- [10] J. Tauc, A. Menthe, J. Non-Cryst. Sol., **8-10** ,569, (1972).
- [11] Wang Z, Li H L. Highly ordered zinc oxide nanotubules synthesized within the anodic aluminum oxide template. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 74(2): 201–203, 2002

# **Conclusion**

## **Générale**

# CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

## Conclusion générale

Ce travail, nous a permis de mieux comprendre l'évolution des propriétés physiques de l'oxyde de zinc en couches minces en fonction des conditions de préparation.

Dans ce contexte, nous avons adopté deux approches scientifiques. La première, Modéliser les propriétés optiques d'une mince de ZnO sur différents substrat (trois types de verres (SiO<sub>2</sub>, BK7, SF14) et le saphir). La seconde, expérimentale basée sur deux objectifs principaux. Le premier consiste en la maîtrise de la préparation des couches transparentes et conductrices et le second est d'étudier les effets des paramètres modulables du temps de dépôt sur les différentes propriétés optiques des couches déposées.

Concernant la première phase de notre travail, nous avons modélisé, sous Matlab les propriétés optiques des couches minces d'oxyde de zinc déposées sur différents substrats. Ces propriétés optiques incluent l'indice de réfraction, coefficient d'extinction, le gap optique, les spectres de transmission, d'absorbance et de réflexion des couches minces d'oxyde de zinc déposées sur différents substrats ( SiO<sub>2</sub>, BK7, SF14 et le saphir) pour différentes épaisseurs (supérieure ou égale à 200 nm).

Toutes les couches minces ont montré une forte transparence avec une transmission moyenne de l'ordre de 75 % à 90 % dans le domaine visible et proche infrarouge du spectre. Cette transparence optique des couches minces d'oxyde de zinc dans ces domaine du spectre solaire est une conséquence de son large gap ( $E_g = 3,11$  eV), le seuil fondamental d'absorption de ZnO se situant dans l'ultraviolet.

En effet, la structure optimale pour notre cellule solaire organique est la structure ZnO/SiO<sub>2</sub>; Car le pourcentage de transmission optique est de l'ordre de 95%.

Pour la phase expérimentale, la technique de dépôt des couches utilisées au cours de ce travail est la méthode spin-coating. Le dépôt commence à une vitesse de rotation faible jusqu'à atteindre la valeur de 3200 tr/mn pendant différentes durées (de 30 s à 1 min).

Pour les couches préparées par voie sol gel, les conditions d'élaboration choisies ont conduit à des couches de bonne qualité. Les couches ont été séchées à une température de 100°C pendant une durée de 30 mn. Ensuite, elles ont subies un recuit à 400°C pendant une durée de 1h. On a également étudié l'évolution de l'absorption optique pour chaque échantillon, ce qui nous a permis de calculer les gaps optiques et les épaisseurs des couches minces par la méthode des franges d'interférences.

## CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

---

Aussi, grâce aux spectres collectés par la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier, on a pu déceler l'existence de plusieurs espèces hydrogénées à la surface de nos dépôts.

La spectrophotométrie UV visible de ces films confirme qu'il est possible d'obtenir de bons films transparents de ZnO dans la région du visible. Tous les films ont montré une transmission moyenne de 80% dans cette région. Ces films ont également un gap optique compris entre 3,40 et 3,52 eV selon les paramètres de dépôt.

Aussi, ils présentent un aspect rugueux en surface ce qui suggère que notre méthode d'élaboration permet d'obtenir des films ZnO qui trouvent leur applications dans la conversion photovoltaïque en les intégrant comme couche avant dans la cellule solaire.

Les avantages apportés par la technique de dépôt sol-gel (spin coating) sont dus à la simplicité du dispositif. En effet, La technique spin coating est parfaitement appropriée pour les substrats présentant une symétrie de rotations.

La solution versée se répand de façon uniforme sur l'échantillon grâce aux forces de rotations. Cette force centrifuge tend à éloigner le liquide du centre car la centrifugation permet de séparer dans une solution liquide des particules solides de densités différentes.

Afin de compléter cette étude, en vue d'identifier les autres paramètres des couches minces de ZnO fabriquées, nous projetons d'effectuer ce qui suit :

- Effectuer la mesure des propriétés électriques, à savoir, la résistivité électrique et l'énergie d'activation pour optimiser l'utilisation de nos échantillons.
- Les mesures par effet Hall : qui permettent de connaître la résistivité et surtout de déterminer la densité et la mobilité des porteurs dans les films. Il devient alors possible de lier les propriétés structurales et électriques.
- Effectuer des mesures d'observations de la morphologie des couches par MEB, de la rugosité de surface par AFM et surtout d'étudier la structure et le mode de croissance par MET.
- Explorer l'influence des autres paramètres de dépôt : Pour la technique de spin coating on peut faire varier la molarité, la température du substrat et le temps de dépôt.
- Elaborer des couches analogues par une autre méthode afin de comparer l'effet de la technique sur les propriétés des couches.

## LISTE DES FIGURES

Figure I.1: Présentation des principaux procédés de dépôt des couches minces [4].....	13
Figure I.2: Creuset d'évaporation thermique. ....	15
Figure I.3: Bâti de dépôt par évaporation thermique. Le creuset contenant la charge du matériau à déposer est chauffé par effet joule. ....	15
Figure I.4: Principe du canon à électrons. ....	16
Figure I.5: Schéma en coupe du bâti d'ablation laser pulsé. ....	18
Figure I.6: Bâti de dépôt par pulvérisation cathodique. ....	19
Figure I.7: Principe de fonctionnement de pulvérisation. ....	20
Figure I.8: Bâti de dépôt par pulvérisation à canon à électrons. ....	20
Figure I.9: Réacteur plasma à platine porte – substrats horizontale.....	23
Figure I.10: Dispositif expérimental de dépôt par spin coating. ....	24
Figure I.11: Dépôt de couches minces par dip-coating : le substrat est immergé dans la solution et remonté à vitesse constante. ....	24
Figure I.12: Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse. ....	25
Figure I.13: Dispositif expérimental de dépôt par électrodéposition. ....	27
Figure I.14: Coévaporation asservie.....	28
Figure I.15 : Bâti d'épitaxie par jet moléculaire, ou Molecular Beam Epitaxy, MBE.....	29
Figure II.1: Evolution du nombre de publications traitant de ZnO, In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et SnO <sub>2</sub> depuis 1970 à 2008.....	35
Figure II.2: Exemple de capteur à CO basé sur une couche mince de SnO <sub>2</sub> [3].....	36
Figure II.3: Exemple d'une fenêtre électrochromique avec ces différentes couches [11]. ....	38
Figure II.0-4: Quelques Applications des oxydes transparents conducteurs [16].....	40
Figure II.1: Structure cristalline hexagonale compacte de l'oxyde de zinc. ....	42
Figure II.2: Structure de bande de ZnO en utilisant le pseudo potentiel de O <sup>6+</sup> [41].....	45
Figure II.3: Ferro-magnétisme à température ambiante.....	49
Figure II.4: Calcul théorique des températures de Curie Tc en fonction de la matrice hôte, pour une concentration en Mn 5% [61].....	50
Figure III.1 : Système optique constitué d'une couche mince absorbante sur un substrat transparent épais. ....	62
Figure III.2:Variation de l'indice de réfraction n de couche mince de ZnO en fonction :a) la longueur d'onde (nm), b) l'énergie des photons hv (eV). ....	65

## LISTE DES FIGURES

Figure III.3: Variation du coefficient d'extinction de couche mince de ZnO en fonction : a) la longueur d'onde $\lambda$ (nm), b) l'énergie des photons $h\nu$ (eV).....	67
Figure III.4: Variation du $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons (eV).....	68
Figure III.5: Partie réelle de la constante diélectrique en fonction de l'énergie des photons $h\nu$ (eV).....	69
Figure III.6: Partie imaginaire de la constante diélectrique en fonction de l'énergie des photons $h\nu$ (eV).....	70
Figure III.7: Spectre de transmission optique (avec effet d'interférences) des couches minces de ZnO de différentes épaisseurs déposées sur du verre (SiO <sub>2</sub> ). ....	72
Figure III.8: Spectre de transmission optique (avec effet d'interférences) des couches minces de ZnO de différentes épaisseurs déposées sur du verre (BK7).....	72
Figure III.9: Spectre de transmission optique (avec effet d'interférences) des couches minces de ZnO de différentes épaisseurs déposées sur du verre (SF14).....	73
Figure III.10: Spectre de transmission optique (avec effet d'interférences) des couches minces de ZnO de différentes épaisseurs déposées sur du Saphir.....	73
Figure III.11 : Variation de l'indice de réfraction de la couche mince de ZnO et l'indice de réfraction des différents substrats en fonction la longueur d'onde (nm).....	74
Figure III.12: Spectre de transmission optique des couches minces de ZnO déposées sur du verre (SiO <sub>2</sub> ) pour différentes épaisseurs.....	75
Figure III.13: Spectre de transmission optique des couches minces de ZnO déposées sur du verre (BK7) pour différentes épaisseurs.....	75
Figure III.14: Spectre de transmission optique des couches minces de ZnO déposées sur du verre (SF14) pour différentes épaisseurs.....	76
Figure III.15: Spectre de transmission optique des couches minces de ZnO déposées sur du Saphir pour différentes épaisseurs.....	76
Figure III.16: Spectre d'absorbance des couches minces de ZnO déposées sur du verre (SiO <sub>2</sub> ) pour différentes épaisseurs.....	78
Figure III.17: Spectre d'absorbance des couches minces de ZnO déposées sur du verre (BK7) pour différentes épaisseurs.....	79
Figure III.18: Spectre d'absorbance des couches minces de ZnO déposées sur du verre (SF14) pour différentes épaisseurs.....	79

## LISTE DES FIGURES

Figure III.19: Spectre d'absorbance des couches minces de ZnO déposées sur du Saphir pour différentes épaisseurs.....	80
Figure III.20: Spectre de réflexion optique des couches minces de ZnO déposées sur du verre (SiO <sub>2</sub> ) pour différentes épaisseurs .....	81
Figure III.21: Spectre de réflexion optique des couches minces de ZnO déposées sur du verre (BK7) pour différentes épaisseurs.....	81
Figure III.22 Spectre de réflexion optique des couches minces de ZnO déposées sur du verre (SF14) pour différentes épaisseurs .....	82
Figure III.23: Spectre de réflexion optique des couches minces de ZnO déposées sur du Saphir pour différentes épaisseurs.....	82
Figure IV.1: Diagramme décrivant l'élaboration des couches minces de ZnO par voie Sol-gel.....	89
Figure IV.2: Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.....	91
Figure IV.3: Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.....	93
Figure IV.4: Système d'une couche mince absorbante sur le substrat transparent épais.....	94
Figure IV.5: Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'épaisseur.....	94
Figure IV.6: Spectre FTIR d'une couche mince de ZnO préparée selon l'organigramme décrit dans la figure IV.1.....	97
Figure IV.7: Spectre d'absorbance des couches minces de ZnO pour différents temps de dépôt.....	98
Figure IV.8: Spectre de transmission optique des couches minces de ZnO pour différents temps de dépôt.....	99
Figure IV.9: Spectre de réflexion optique des couches minces de ZnO pour différents temps de dépôt.....	100
Figure IV.10: Variation de l'épaisseur des couches minces en fonction du temps de dépôt.....	101
Figure IV.11: Variation du coefficient d'extinction des couches minces de ZnO en fonction de l'énergie des photons $h\nu$ (eV) pour différents temps de dépôt.....	102
Figure IV.12: Variation du $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons $h\nu$ (eV) pour différents temps de dépôt.....	103

## LISTE DES FIGURES

---

Figure IV.13: Détermination du gap optique des couches minces du ZnO pour différents temps de dépôt.....104

Figure IV.14: Variation de l'épaisseur des couches minces en fonction du temps de dépôt..105

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau II-1: Propriétés physiques de l'oxyde de zinc sous la forme Wurtzite [18].....	41
Tableau II-2: Rayons atomiques et ioniques des atomes de zinc et d'oxygène dans ZnO.....	42
Tableau III.1: Paramètres de fittings du model de Sellmeier par la méthode VASE pour l'oxyde de zinc [9]. .....	64
Tableau III.2: Paramètres de Cauchy pour l'oxyde de zinc [8].....	66
Tableau III.3: Coefficients du Sellmeier pour différents types de verre (SiO <sub>2</sub> , BK7, SF14) [15]. .....	71
Tableau III.4: Coefficients du Sellmeier pour le Saphir [16].....	71

## Résumé

L'oxyde de zinc ZnO est un matériau semiconducteur II.VI à large gap direct (3.37 eV). En raison de leurs bonnes propriétés optoélectroniques, les couches minces de ZnO trouvent plusieurs applications telles que : cellules solaires, capteurs à gaz, capteurs piézoélectriques, guides d'ondes.... Etc.

Dans ce travail, des couches minces d'oxydes de zinc ont été déposées sur des substrats en verre par la voie sol - gel, en utilisant la technique spin coating. Notre objectif consiste à améliorer la qualité optique des dispositifs (ZnO / verre) pour les applications photovoltaïques en optimisant les propriétés optiques des couches minces de ZnO par l'étude de l'influence du temps de dépôt sur les propriétés optiques afin d'obtenir des couches transparentes.

Les spectres d'absorbance ainsi que celle de transmittance obtenus, montrent bien que les couches minces de ZnO déposées présentent une bonne transparence avec une transmittance de l'ordre de 70 % à 90 % dans le spectre visible, avec un gap optique croissant.

**Mots clés :** l'oxyde de zinc, couches minces, optoélectroniques, propriétés optiques, sol gel.

## Abstract

Zinc oxide ZnO is a semiconductor material II. VI wide direct bandgap (3.37 eV). Given their good optoelectronic properties, ZnO thin films are several applications such as solar cells, gas sensors, piezoelectric sensors, waveguides.... Etc.

In this work, the zinc oxide thin films were deposited on glass substrates by the sol gel, using spin coating technique. Our goal is to improve the quality optical devices ( ZnO / glass ) for photovoltaic applications by optimizing the optical properties of ZnO thin films by studying the influence of deposition time on the optical properties to obtain layers transparent.

The absorbance and transmittance of the obtained spectra show that the ZnO films deposited have good transparency with a transmittance of about 70 % to 90 % in the visible spectrum, with an increasing optical gap.

**Keywords:** zinc oxide, thin film, optoelectronic, optical properties, sol gel.

## ملخص

أكسيد الزنك , نصف ناقل II.VI ذو عصابة ممنوعة واسعة و مباشرة ( 3.37 فولت ) . نظرا لخصائصه الالكتروبصرية الجيدة، الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك لها تطبيقات عديدة مثل الخلايا الشمسية، وأجهزة الاستشعار الغاز، وأجهزة الاستشعار كهر ضغطية، موصل للأمواج.... الخ.

في هذا العمل ، قد تم إيداع الأفلام أكسيد الزنك رقيقة على ركائز الزجاج بطريقة هلام سول ، وذلك باستخدام تقنية طلاء تدور . هدفنا هو تحسين نوعية الأجهزة البصرية ( أكسيد الزنك/ زجاج ) للتطبيقات الضوئية عن طريق تحسين الخصائص البصرية لشرائح الرقيقة من أكسيد الزنك من خلال دراسة تأثير الزمن ترسب على الخصائص البصرية للحصول على طبقات شفافة.

أطياف الامتصاص و النفاذية التي تم الحصول عليها تشير إلى أن الأفلام أكسيد الزنك المودعة لديها الشفافية جيدة مع نفاذية تساوي حوالي 70 % إلى 90 % في الطيف المرئي ، مع زيادة في الفجوة البصري

الكلمات مفتاحية : أكسيد الزنك ، الشرائح الرقيقة ، الالكتروبصرية ، الخصائص البصرية ، هلام سول