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

**Centre Universitaire de Khenchela
Institut des Sciences et de Technologie**

**N° d'ordre :
Série :**

Mémoire

**Présenté pour obtenir le diplôme de Magister en Chimie
Spécialité : Sciences des Matériaux
Option : Structure et Synthèse**

Par Guerrab FAHIMA

Intitulé

**Cinétique de formation et caractérisation des
couches minces tel que ZnO, formées par
pulvérisation ultrasonique**

Soutenu le : / / 2008

Devant la commission d'examen :

**Mr. M. S. AIDA
Professeur à l'Université Mentouri-Constantine**

Président

**Mr. A. DJELLOUL
M.C. Centre universitaire de khenchela**

Directeur de Mémoire

**Mr. N. BENALI CHERIF
Professeur au Centre universitaire de khenchela**

Examineur

**Mr. S. YEFSAH
Professeur à l'Université Mouloud Mammeri - Tizi ousou**

Examineur

**Mr. L. HADJERIS
M.C. Centre universitaire d'Oum El-Bouaghi**

Examineur

A mes parents

Mes frères et sœurs

A mes meilleurs amis

Remerciements

Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé au Laboratoire des Structures, Propriétés et Interactions Inter Atomiques (LASPI²A) du centre universitaire de Khenchela.

J'exprime ma profonde reconnaissance, tout d'abord, à Monsieur Dr. **Abdelkader DJELLOUL**, Maître de conférences au Centre Universitaire de Khenchela, qui a su encadrer et diriger mes travaux de recherche depuis l'année théorique jusqu'à la soutenance de ce mémoire. Je le remercie pour la confiance qu'il m'a toujours témoignée en m'accordant une grande autonomie.

J'exprime ma plus profonde gratitude à Monsieur **Mohamed Saleh AIDA**, Professeur au Département de Physique de la Faculté des Sciences Exactes de l'Université Mentouri-Constantine, qui m'a fait l'honneur de présider la commission d'examen et à Monsieur le Professeur **Noureddine BENALI CHERIF** ainsi qu'à Monsieur **Said YEFSAH**, Professeur à l'Université Mouloud Mammeri – Tizi ouzou qui malgré les contraintes de disponibilité ont acceptés de faire partie du jury. Bien entendu, je n'oublie pas Monsieur **Lazhar HADJERIS**, Maître de conférences au Département de Physique du Centre Universitaire d'Oum El Bouaghi, qui a bien voulu examiner ce travail et pour sa participation à mon jury.

Ce travail, apparemment personnel, a demandé de nombreuses collaborations, toutes très fructueuses, qui ont su le transformer en travail d'équipe. Je tiens donc à citer toutes les personnes qui ont contribué à cette étude afin de leur témoigner ma profonde reconnaissance.

J'ai apprécié l'aide que m'ont apportée Monsieur Dr. **Hamma ZEDIRA** et **Ouarda AGGOUN** ainsi **Rafika CHORFI** lors de leurs interventions efficaces sur des problèmes logistiques et acquisition du matériels scientifiques indispensables à mes expériences. Je les remercie aussi pour le soutien et la sympathie qu'ils m'ont manifestés et leur disponibilité.

Je n'oublie pas l'importance des travaux de caractérisation de mes échantillons grâce à des collaborations respectives de Messieurs le Professeur **Jean LEDION** de l'Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Paris par la spectroscopie FTIR, Monsieur Dr. **Noureddine BOUZID** pour sa forte contribution dans la caractérisation par XRD et Madame **Khedidja BOUZID** pour les mesures FTIR et les observations microscopiques (MEB), sans oublier Monsieur **Pierre RENARD** de l'UHP de Nancy pour les caractérisations électriques.

Enfin, je tiens à exprimer ma gratitude à toute l'équipe du Laboratoire des Structures, Propriétés et Interactions Inter Atomiques (LASPI²A).

Sommaire

Introduction Générale.....1

Chapitre I Etude Bibliographique

I. 1 Introduction 3

I. 2 Propriétés générales du ZnO 3

 I. 2. 1 Propriétés cristallographiques du ZnO 3

 I. 2. 2 Propriétés électriques du ZnO 6

 I. 2. 3 Propriétés optiques du ZnO..... 7

I. 3 Les applications du ZnO en couches minces 8

Chapitre II Elaboration et techniques de caractérisations

II. 1 Préparation de couches.....10

 II. 1. 1 Etude de la solution à pulvériser.....10

 II. 1. 2 Conditions expérimentales de dépôt.....11

 II. 1. 3 Montage expérimental utilisé.....12

II. 2 Techniques de caractérisations.....14

 II. 2. 1 Diffraction des rayons X (DRX).....14

 II. 2. 2 Microscopie électronique à balayage (MEB).....15

 II. 2. 3 Spectroscopie de rayons X dispersive en énergie (EDS).....16

 II. 2. 4 Spectroscopie IR à transformée de Fourier (FTIR).....17

 II. 2. 5 La spectrométrie UV/visible.....20

 II. 2. 6 Mesure de l'épaisseur (Profilométrie).....20

II. 2. 7 Mesure de la résistivité par la méthode 4 pointes.....20

Chapitre III Etude Thermochimique

III. 1 Décomposition thermique de d'acétate de zinc dihydrate.....24

 III. 1. 1 Appareillage.....26

 III. 1. 2 Processus thermique dans une atmosphère de gaz sec.....26

 III. 1. 3 Processus thermique dans une atmosphère humide contrôlée...28

III. 2 Etude thermochimique de la réaction (1. 1).....28

III. 3 La vitesse de croissance des couches minces ZnO.....35

Chapitre IV Résultats et Discussions

IV. 1 Les propriétés optiques des couches minces de ZnO.....40

 IV. 1. 1 Traitement des spectres de transmission UV/visible.....40

 IV. 1. 2 Détermination de l'indice de réfraction et de l'épaisseur.....43

 IV. 1. 2 Détermination du coefficient d'absorption optique α 47

IV. 2 Interprétation des spectres infrarouges des couches minces ZnO.....49

 IV. 2. 1 L'anion carboxylate.....49

 IV. 2. 2 Etude des spectres infrarouges à transformée de Fourier.....50

IV. 3 Propriétés structurales des couches minces ZnO.....53

 IV. 3. 1 Orientation cristallographique des couches minces ZnO.....53

 IV. 3. 2 Effet de l'eau sur les propriétés structurales.....54

 IV. 3. 3 Evolution des caractéristiques structurales.....55

 IV. 3. 4 Evolution de la largeur de la bande interdite.....61

IV. 3. 5 Relations entre les caractéristiques structurales et le comportement électriques	62
Conclusion générale	64
Références	

Introduction
générale

Introduction

En raison des avancées technologiques impressionnantes qui sont réalisées dans les secteurs de la microélectronique et de l'optoélectronique, les performances demandées aux matériaux deviennent chaque jour plus pointues. Par nature, l'industrie microélectronique est extrêmement exigeante sur le plan de la qualité des produits élaborés, puisque le moindre défaut de fabrication peut altérer considérablement les caractéristiques et donc les propriétés des produits finaux. L'étude détaillée du lien existant entre les conditions d'élaboration et les propriétés finales des couches minces présente un intérêt scientifique et technologique considérable. Les propriétés électroniques et optoélectroniques des oxydes semiconducteurs, conducteurs et transparents ont été intensivement étudiées pendant ces dernières années. Grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques et optiques, l'oxyde de zinc (ZnO) en couches mince offre de nombreuses possibilités d'applications. Il occupe une place importante dans l'industrie optoélectronique. En raison de leurs propriétés piézo-électriques, les couches minces de ZnO peuvent être utilisées comme détecteurs de pression [1], ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'image [2]. En particulier, avec le développement des télécommunications, des investigations ont été récemment réalisées pour leur utilisation dans des dispositifs à onde acoustique de surface, grâce à leur coefficient de couplage électromécanique élevé [3]. Les couches minces d'oxyde de zinc peuvent également servir de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz [4]. Des équipes de recherche [5] ont montré que les couches minces de ZnO, dopées à l'aluminium, présentent une très grande sensibilité et une excellente sélectivité pour des gaz aminés. Les propriétés optiques du ZnO sont exploitées dans les capteurs intégrés de guides d'ondes optiques. Il peut servir aussi d'électrode transparente dans des dispositifs optoélectroniques, dans les cellules solaires ou encore dans les photopiles [6, 7].

Les couches minces d'oxyde de zinc sont également utilisées dans la fabrication de fenêtres intelligentes grâce à la possibilité de modulation de la lumière transmise. Des lasers à base des couches minces d'oxyde de zinc ont été réalisés par Chan et al. [8], et obtenus par jets moléculaires assistés par plasma, en vue de les appliquer dans des dispositifs photoniques. Récemment, une méthode d'électrodéposition des ions a été développée pour des applications dans des dispositifs photovoltaïques [9].

L'oxyde de zinc est un matériau présentant des caractéristiques intéressantes du fait de son gap large et directe d'environ 3.3 eV à température ambiante et de sa plus grande

énergie de liaison d'excitons 60 meV, ce qui lui permet d'être particulièrement attractif pour les applications, surtout dans les dispositifs qui opèrent dans le domaine bleu-vert. Beaucoup d'autres avantages font de l'oxyde de zinc un excellent candidat pour la génération avenir des diodes à émission en lumière UV, contacte ohmique transparent pour les cellules solaires, des capteurs ainsi que des dispositifs fonctionnant à haute température et dans des environnements délicats.

Plusieurs travaux ont été consacrés à l'étude des couches minces ZnO dopées ou non dopées déposées par la technique de pulvérisation pyrolytique, mais la relation entre les conditions d'élaboration, la microstructure, la morphologie, et les propriétés optiques et électriques reste ambiguë.

La finalité de ce travail repose essentiellement sur l'étude thermochimique intégrale de la principale réaction d'obtention des couches minces ZnO par la technique USP, y compris l'établissement de la forme analytique de la variation de la constante d'équilibre en fonction de la température. L'étude a pour objectif de mettre en exergue les conditions optimales requises pour permettre le dépôt puis la croissance de ces films. Des propriétés structurales, optiques et électriques de ZnO non dopé en couches minces sont profondément explorées.

L'exposé des travaux se répartit en quatre chapitres dans lesquels nous allons détailler notre étude comme suit:

Dans un premier chapitre, nous rappelons l'historique, les propriétés et les applications potentielles de ZnO. Nous commençons par l'étude bibliographique générale et la description du matériau étudié dans son aspect fondamental, à savoir les structures du réseau cristallin, les propriétés électroniques, et les caractéristiques optiques générales.

Le chapitre suivant présente le dispositif de dépôt et son environnement et quelques opérations permettant le contrôle du procédé. Nous présentons les moyens utilisés pour l'analyse des couches de ZnO déposées, à savoir la microscopie électronique à balayage, la diffraction par rayon X, la spectroscopie UV/visible et la profilométrie. Ensuite, nous présentons en détaille la spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), et la caractérisation électrique par la méthode 4 pointes.

Le troisième chapitre de ce mémoire est consacré à l'étude thermochimique théorique et expérimentale de la réaction principale supposée être à l'origine de dépôt des couches minces ZnO par la technique USP. Un aperçu est donné sur l'étude de la décomposition thermique de l'acétate de zinc dihydrate dans des atmosphères humides contrôlées.

Le quatrième chapitre va être consacré aux résultats et discussions.

Dans la conclusion, nous évaluerons les perspectives ouvertes par ces résultats, tant sur les études de diagnostic que sur l'élaboration de ZnO de bonne qualité.

Chapitre I

Etude

Bibliographique

Etude Bibliographique

ZnO compte parmi les métaux oxydes les plus largement étudiés et est récemment devenu un matériau très populaire en raison de son grand potentiel pour les applications optoélectroniques. Actuellement, de nouvelles voies de recherche en optoélectronique suscitent un vif intérêt pour ce matériau du fait de ses multiples propriétés : grande conductivité thermique, grande capacité calorifique, constante diélectrique moyennement forte, haute résistivité, faiblement hygroscopique.

I. 1 Introduction

L'étude d'oxyde de zinc (ZnO) a réapparue depuis une dizaine d'années en raison de ses propriétés fondamentales attractives, des progrès techniques réalisés en matière de synthèse et d'épitaxie de films minces, et des premiers résultats indiquant la possibilité de convertir la conductivité de ce semiconducteur du type n en type p .

Le ZnO est transparent dans le visible et dans le proche infrarouge. Il présente un ensemble de propriétés qui permettent son utilisation dans un certain nombre d'applications comme par exemple des varistances employées pour limiter de grandes coupures de tension.

Il peut également trouver des applications en optoélectronique, cathodoluminescence, photoluminescence, électroluminescence, comme sonde de produit chimique dans les couches minces ou encore comme matériel piézoélectrique. Les principaux avantages du ZnO sont : un effet piézoélectrique élevé ($e_{33} = 1.2 \text{ C/m}^2$) qui le situe parmi le plus élevé de tous les semiconducteurs; une conductivité thermique élevée $0.54 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$; la plus grande énergie de liaison d'excitons de tous les semiconducteurs 60 meV à 550 K ; un module de cisaillement très élevé ($\sim 45.5 \text{ GPa}$) ce qui indique la stabilité du cristal.

I. 2 Propriétés générales du ZnO

Il possède des propriétés électromécaniques très intéressantes, ce qui lui permet d'être utilisé, à grande échelle, comme conducteur transparent dans les dispositifs acoustiques et dans les lignes à retard micro-ondes. En raison de son faible coût, des recherches approfondies ont été élaborées sur le ZnO [10, 11, 12].

I. 2. 1 Propriétés cristallographiques du ZnO

L'ensemble des caractéristiques présentées au dessus offre un accès à de nouvelles données dans la région transparente. L'oxyde de zinc appartient à la classe cristalline 6mm. Il se cristallise en un réseau hexagonal de type Wurtzite [13, 14], dans lequel les ions d'oxygènes O^{2-} sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact, et où les ions de zinc Zn^{2+} occupent la moitié des

positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène (Voir Figure I. 1). La structure Wurtzite contient quatre atomes par maille dont les positions sont [15] :

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

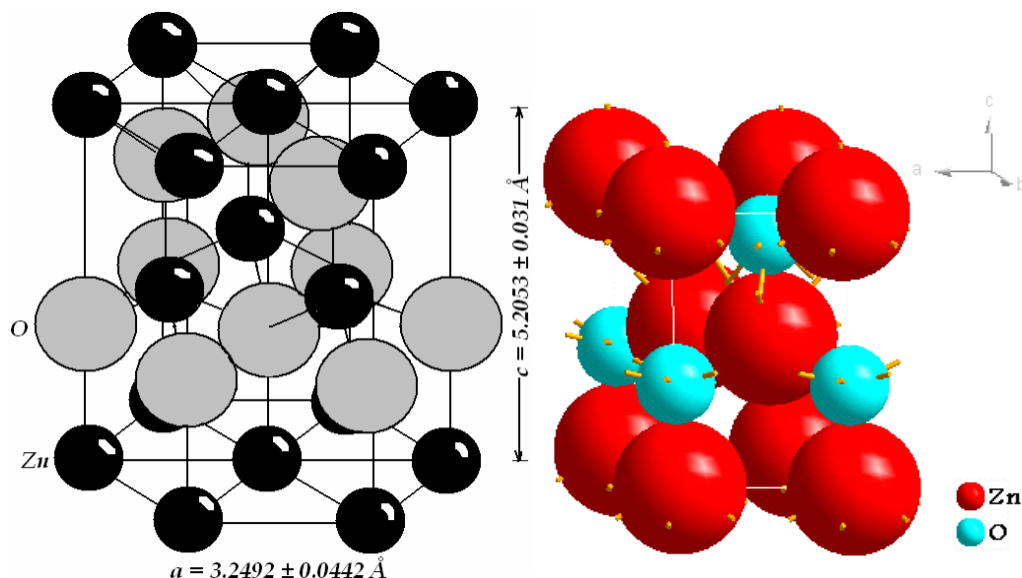


Figure I. 1: Structure cristalline de l'oxyde de zinc

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 . En effet, la distance entre les proches voisins dans la direction c est plus petit que pour les trois autres voisins. Ceci est à l'origine de la pyroélectricité du ZnO. Chaque atome de zinc est entouré par quatre atomes d'oxygène et vice-versa. On dit que le nombre de coordination est de 4 : 4. Les molécules d'oxyde maintiennent donc, dans une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique.

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

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

D'après cette relation, on remarque que le paramètre u est sans dimension. La distance séparant les plans réticulaires d'indices (h, k, l) est donnée par la relation :

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

où h, k, et l sont les indices de Miller, et a, b = a et c sont les paramètres de la maille le long des directions x, y, et z. Puisque on est concerné par les directions (0 0 2) et (1 0 0) de ZnO, alors h = 0, k = 0 et l = 2 et h = 1, k = 0 et l = 0. De l'équation précédente on trouve

$$c = 2 d_{(002)} \text{ et } a = 1.1547 d_{(100)}.$$

Tableau 1: Les paramètres de la maille, 2θ et la distance d, référence standard ZnO [16].

Paramètre	Référence standard ZnO
$a = b$	3.24982 Å
c	5.20661 Å
$2\theta_{(002)}$	34.421°
$d_{(002)}$	2.6033 Å
$2\theta_{(100)}$	31.769°
$d_{(100)}$	2.8143 Å

Les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal, 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.

Les paramètres de la maille élémentaire à 300 K sont $a = (3.2498 \pm 0.0442)$ Å, $c = (5.2066 \pm 0.031)$ Å, $ca = 1.6019$, correspondant à un volume de la maille élémentaire $V_{m.e} = 47.623$ Å³. La distance entre O^{2-} et Zn^{2+} , les plus proches voisins, est de 1.96 Å suivant l'axe c (1.98 Å pour les trois autres). Le rayon cristallin pour une coordination tétraédrique est: $Zn^{2+} = 0.74$ Å, $O^{2-} = 1.24$ Å. Sa masse moléculaire est de 81.38 g/mole alors que sa densité à 300 K est égale à 5.675 g cm⁻³. L'oxyde de zinc à une structure cristalline où les liaisons sont à caractère ionique dominant (caractère ionique partiel 62 %) [17, 18]. L'oxyde de zinc est de coloration jaune orangé à rouge sombre et se présente rarement en cristaux mais plutôt en masses compactes, souvent feuilletées. Les configurations électroniques des atomes d'oxygène et de zinc sont les suivantes: $O - 1s^2 2s^2 2p^4$, $Zn - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$, les états 2s et 2p de l'oxygène forment la zone de valence, les états 4s de zinc constituent la zone de conduction.

I. 2. 2 Propriétés électriques du ZnO

Les phénomènes de transport électriques dans les semiconducteurs sont d'une grande importance technologique et constituent un moyen d'analyse simple de certaines propriétés. Les mesures par effet Hall en fonction de la température permettent de trouver la densité et l'énergie d'activation de donneurs. Cette énergie d'activation dépend de la concentration de donneurs suivant une loi en $E_a(N_d) = E_a(N_d=0) - \alpha N_d^{1/3}$, α est la constante d'écran [19]. Afin de trouver la densité et l'énergie d'activation des donneurs, un recuit thermique est effectué sur le monocristal ZnO dans une atmosphère de la vapeur de zinc [20] à la température de l'échantillon $T_{ZnO} = 1300$ K et $T_{Zn} = 773$ K. Les résultats ont abouti à la relation suivante : $E_a = 0.045 - 2.8 \times 10^{-8} N_d^{1/3}$, pour $g^{-1} = 2$ (donneur de type hydrogène, $1s^1$) ; $E_a = 0.043 - 2.4 \times 10^{-8} N_d^{1/3}$, pour $g^{-1} = 0.5$ (donneur de type, $1s^2$) , E_a en eV, g^{-1} traduit le degré de dégénérescence. L'énergie d'activation s'annule pour des densités de donneurs N_d égale à $4.15 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ et $g^{-1} = 2$ et également pour $N_d = 5.75 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ et $g^{-1} = 0.5$.

L'effet Hall et la conductibilité électrique du monocristal ZnO en fonction de la température (de 60 à 300 K), ont été étudiés et publiés [21]. Les donneurs sont introduits dans le monocristal par la vapeur de zinc ou d'hydrogène à la température de 770 K, le cristal est ensuite refroidi rapidement. Les résultats montrent que pour des densités de donneurs de $N_d = 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, l'énergie d'ionisation (E_a) est égale à 0.051 eV alors que $E_a = 0$ pour $N_d = 6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Selon certains travaux récents [22], la relation $E_a = 2 E_a$ est satisfaite.

ZnO est un semiconducteur dégénéré de type n, due notamment à un excès de zinc en position interstitielle. Ses propriétés électriques peuvent être modifiées par traitement thermique sous hydrogène [26, 33], ou par dopage approprié, en particulier par substitution cationique. Dans ce dernier cas, des atomes de zinc sont substitués par des atomes trivalents, si l'on veut augmenter la conductivité, ou par des atomes monovalents si l'on veut la réduire. Ceci modifie également les propriétés optiques du matériau. La grande conductivité des couches d'oxydes purs est due à la forte concentration en porteurs (électrons), étant donné que la mobilité dans ces couches est considérablement plus faible que celle en volume du matériau correspondant. La forte concentration en électrons est attribuée à la déviation par rapport à la stoechiométrie (ou défauts dans la structure).

Il y a une certaine anomalie dans la littérature concernant l'énergie du gap. Srikant et Clarke [23] annoncent que le gap d'énergie du ZnO à la température ambiante est de 3.3 eV, tandis qu'une

bande de valence à la transition de niveau de donneur à 3.15 eV explique le fait qu'une plus petite valeur (typiquement 3.2 eV) est souvent rapportée. Ainsi, le gap à température ambiante du ZnO est compris entre 3.2 et 3.3 eV.

Une conductivité élevée ($> 5 \times 10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) est possible dans le ZnO de type n, en raison des défauts intrinsèques, des dopants (Al, In, Ga, B, F) ou en combinaison [24]. Les mobilités des électrons dans des couches minces de ZnO rapportées, sont typiquement de l'ordre de 20 à 30 cm^2/Vs . En outre, la mobilité maximale obtenue dans les cristaux simples de ZnO est de l'ordre de $\sim 200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. La conductivité de type p a été obtenue pour la première fois par Aoki et al. en 2001 [25]. Pour l'oxyde de zinc, le comportement de la mobilité (μ) en fonction de la température (T) est semblable à celui des semiconducteurs à liaisons covalentes bien que le pourcentage de liaisons ioniques dans ZnO soit égal à 62. Dans le domaine des basses températures, la mobilité des électrons augmente proportionnellement à T^α puis passe par un maximum et diminue proportionnellement à $T^{-\alpha}$ dans le domaine des hautes températures. Comme pour la plupart des semiconducteurs, l'exposant α n'est pas égal à l'exposant théorique dont la valeur est égale à 1.5. Dans le domaine des basses températures, l'exposant α varie de 0.5 à 2.3 et ceci dépend des conditions d'élaboration des couches. Selon la température, différents mécanismes limitent la mobilité des électrons dans ZnO. Dans le domaine des basses températures, la mobilité des électrons est décrite par la diffusion par les atomes d'impuretés ionisées et neutres. Dans le domaine des hautes températures ($> 150 \text{ K}$), la mobilité des électrons est limitée par la diffusion due au réseau c'est-à-dire par les phonons [26].

I. 2. 3 Propriétés optiques du ZnO

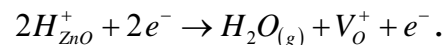
Lors de l'application de la théorie de dispersion sur un matériau, il convient de séparer l'absorption fondamentale de l'absorption des porteurs libres. Si seule la première contribution est présente, le matériau est qualifié de diélectrique. Le cas échéant, le matériau est un métal. Pour les semiconducteurs, les deux contributions sont importantes. La première correspond au seuil d'absorption inter bandes et sépare la zone d'absorption dans l'ultraviolet de la zone à forte transparence dans le visible. La seconde repère le front de la montée de la réflectivité dans l'infrarouge correspondant aux oscillations de plasma des électrons de conduction.

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

L'indice de réfraction de l'oxyde de zinc sous la forme massive est égal à 2.0 [27] et le coefficient d'absorption est de 10^4 cm^{-1} . La constante diélectrique est égale à $\varepsilon_{//} = 8.7$, $\varepsilon_{\perp} = 7.8$. En couches

minces, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration des couches. L'indice de réfraction a une valeur variant entre 1.7 et 2.2 suivant les auteurs [28, 29]. L'amélioration de la stoechiométrie du ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [30, 31].

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 510 nm). Dans les couches minces de ZnO, la luminescence visible est due aux défauts liés aux émissions des niveaux profonds (niveaux virtuels entre la bande de conduction et la bande de valence), tels que les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène [32]. Le défaut responsable de la luminescence verte dans ZnO est la lacune oxygène (V_o^+) sous la forme de centre F^+ . Généralement, dans les couches ZnO, les lacunes d'oxygène sont le défaut prédominant et sont sous forme de centres F^+ (lacune d'ion négatif avec un électron en excès lié à cette lacune [17]). Elles se créent par la réaction suivante :



Il est établi que la concentration des lacunes V_o^+ peut être régulée à la limite de l'ordre deux pour des températures ne dépassant pas 980 K. Au-delà de cette température, se crée un autre type de défaut dans les couches de ZnO, qui est le zinc interstitiel. Les couches ZnO (épaisseur $\approx 1-2$ nm) pour lesquelles la concentration de lacunes d'oxygène dans le réseau est de l'ordre de 10^{17} cm^{-3} ont quarante fois plus d'intensité de luminescence visible ($\lambda_{\text{max}} = 510 \text{ nm}$, $\Delta E = 0.4 \text{ eV}$) que la poudre de départ, et 20% plus que le luminophore $NaI(Tl)$. Les couches ZnO avec des lacunes d'oxygène V_o^+ peuvent être utilisées pour la fabrication de scintillateurs avec une vitesse de comptage de 10^6 imp/s [33].

I. 3 Les applications du ZnO en couches minces

Grâce à ses propriétés semiconductrices, piézoélectriques, optiques et catalytiques [34], 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 piézoélectriques, des films de ZnO peuvent être utilisés comme détecteurs mécaniques [35], ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'image [36]. 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 [37]. Des couches minces d'oxyde de zinc peuvent servir également de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz, oxydés ou réduits [38]. Nanto *et al.* [39] 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 [40, 41].

D'autres travaux indiquent que les couches minces de ZnO présentent des propriétés électrochromes [42] utiles pour la fabrication des fenêtres intelligentes qui modulent la transmission de la lumière en fonction du rayonnement incident. Chen *et al.* [43] 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 [44].

Des revêtements d'oxyde de zinc peuvent être déposés sur des polymères et permettent ainsi d'augmenter leur durabilité. Les travaux réalisés dans notre laboratoire montrent la grande efficacité des couches minces de ZnO déposées par pulvérisation cathodique pour protéger le poly(éthylène-téréphtalate) (PET) [45] ou le poly(éther éther cétone) (PEEK) [46] 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 [47]. D'autres polymères, comme le polyester [48] et le poly(éthylène-naphthalate) (PEN) [49], revêtus de ZnO par pulvérisation cathodique magnétron peuvent être utilisés dans l'affichage des dispositifs électroniques comme les ordinateurs portables et les téléphones cellulaires.

Conclusion

Dans ce chapitre une étude bibliographique générale sur l'oxyde de zinc a été élaborée. Une présentation de ses propriétés structurales, électriques et optiques a été développée. Quelques domaines d'applications de l'oxyde de zinc ont été exposés.

Chapitre II

Elaboration et techniques de caractérisations

Les couches minces d'oxydes transparents dans le visible, réflecteurs dans l'IR et bons conducteurs électroniques ont connu depuis quelques années un développement important, notamment a cause de leurs propriétés électriques et optiques particulières. Depuis plusieurs années le SnO₂, (pur ou dopé) et l'ITO (oxyde d'indium dopé a l'étain) ont prouvé être parfaitement adaptés aux caractéristiques ci-dessus. Plus récemment, le ZnO est apparu en tant que concurrent sérieux. Le ZnO est, lui aussi, un semiconducteur transparent dans le visible, donc très approprié pour des applications dans des domaines tels que l'électronique, l'optoélectronique, la conversion photovoltaïque, la conversion photothermique etc.

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

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés a l'étude des caractéristiques thermodynamiques, structurales, morphologiques, optiques et électriques des couches minces de ZnO non dopées, élaborées par procédé pyrosol. Celle-ci est une technique de dépôt de couches minces par pulvérisation chimique réactive, telle que la pulvérisation pneumatique, l'aérosol étant toutefois produit par pulvérisation ultrasonore. L'avantage de cette méthode est de permettre un meilleur contrôle de la taille et de la répartition des gouttelettes, ce qui joue notamment sur l'homogénéité du dépôt, donc sur la qualité des couches. D'autre part, la technique de pulvérisation pyrolytique ou pulvérisation chimique réactive en phase liquide de précurseurs dissous dans l'eau, tire ses avantages de sa simplicité, de la facilité de sa mise en œuvre sans vide et avec des moyens locaux, de son très faible coût et aussi de sa grande flexibilité par rapport aux autres méthodes de dépôt utilisant, par exemple, des plasmas. Cependant, les propriétés physiques et chimiques des couches minces, ainsi préparées, dépendent des paramètres de dépôt tels que la température du substrat, le type et la concentration des précurseurs, le débit de la solution, la géométrie du dispositif, etc.

II Élaboration des couches minces de ZnO

II. 1 Préparation de couches

II. 1. 1 Etude de la solution à pulvériser

Le procédé pyrosol étant une technique de dépôt intermédiaire entre la pulvérisation pneumatique (dite "spray") et le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), le choix des produits à utiliser est primordial, puisqu'il contribue pour une grande part à fixer les conditions de la réaction chimique (qui déterminent elles mêmes le processus réactionnel suivi pendant la pyrolyse). C'est pourquoi à l'emploi toujours possible de composés sources minéraux (notamment les chlorures) on préfère généralement l'usage des composés organométalliques (acétates, acétylacétonates, alcoxydes). Nous avons donc été amené à explorer diverses possibilités, en vue de l'obtention d'une solution nous permettant, d'abord, d'élaborer des couches minces de ZnO non dopées. Dans ce but, nous avons essayé l'acetate de zinc dihydrate $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$.

En tant que solvant, nous avons essayé l'éthanol absolu, divers mélanges éthanol-eau, et le méthanol. Parmi tous ceux-ci, seul l'acétate de zinc dihydrate dilué dans du méthanol, éthanol et l'eau, avec des proportions bien déterminés, nous a permis d'obtenir des couches minces de ZnO non dopées de bonne qualité. Dans d'autres cas (solvant: éthanol-eau), on obtient aussi des couches minces adhérentes, mais présentant un voile blanc à la surface du film, ce qui nuit à leur qualité optique. Ce n'est qu'après divers essais que nous sommes enfin arrivés à l'obtention de couches minces de ZnO, en utilisant le mélange de solutions suivantes: 2.2 g de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (pureté 99,9%); x ml H_2O (désionisée), ($x = 6-100$ ml); 40ml de méthanol (CH_3OH) (pureté 99,5%), 60 ml d'éthanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) (pureté 99,5%). Quelques gouttes de l'acide acétique (CH_3COOH) sont ajoutées à la solution de départ pour empêcher la formation de l'hydroxyde.

II. 1. 2 Conditions expérimentales de dépôt

Les caractéristiques d'un dépôt dépendent des interactions entre la surface du substrat et la couche. On comprend donc que les forces d'adhérence puissent être réduites par la présence d'agents contaminants adhérents à la surface, qui empêchent le contact entre la couche et le substrat. Le processus de dépôt est directement influencé par la rugosité, les propriétés chimiques et l'énergie de surface. 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 : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier, à l'oeil, 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. Les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant. Les étapes du nettoyage de la surface des substrats sont: dégraissage dans un bain de trichloréthylène; rinçage à l'eau distillée et puis à l'acétone pendant 10 min; rinçage à l'eau distillée; lavage dans le méthanol à température ambiante dans un bain à l'ultrason

pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat ensuite ils sont nettoyer dans un bain d'eau distillée à l'ultrason et enfin le séchage. Le dégraissage est à la base de tous les traitements de surface. Son objectif est d'éliminer les matières grasses et également les poussières et autres agents formant une couche intermédiaire de faible cohésion.

Dans tous les cas, les dépôts ont été obtenus à l'air libre. Tous les dépôts ont été réalisés sur des substrats en verre sodocalcique (couvre-objets pour microscope), nettoyés au préalable. Une centaine de films minces de ZnO ont été déposés sur des substrats de verre de microscope (dimensions, la longueur \times largeur \times épaisseur: 30 mm \times 12 mm \times 1,2 mm) dans la plage de température: 96 - 434 ° C et le temps de dépôt a été fixée à 30 min pour tous les films. La température du substrat a été suivie par un thermocouple et contrôlée électroniquement.

À noter qu'un préchauffage de la solution n'est pas nécessaire, afin d'éviter la formation de la poudre de ZnO dans l'atmosphère entre la buse et le substrat pendant le dépôt. De ce fait, le débit de la solution doit rester toujours inchangé. Dans ces conditions, nous n'avons eu qu'à étudier l'influence de la température du substrat et la quantité d'eau dans la solution de départ sur les caractéristiques structurales, morphologiques, optiques et électriques de nos couches.

II. 1. 3 Montage expérimental utilisé

Il s'agit d'un bâti réalisé au laboratoire des Structures, Propriétés et Interactions Inter Atomiques (LASPI²A) du centre universitaire de Khenchela. Ce dernier est construit à partir de dispositifs simples auxquels nous avons apporté certaines modifications de façon à réaliser des films homogènes d'oxyde de zinc. Le schéma de principe du système de dépôt que nous avons contribué à sa mise au point est montré sur la figure II. 2.

Les principaux éléments du montage sont :

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

Le système de pulvérisation à ultrasons utilisés dans le présent travail se compose d'un atomiseur à ultrasons commerciales VCX 134 AT et un porte substrat, chauffé par effet joule, dont la température peut être régulée à l'aide d'un régulateur de température qui

est relié à un thermocouple de type K (chromel-alumel). Cette température peut être réglée de la température ambiante jusqu'à 500 °C. La fréquence de vibration ultrasonique est de 40 kHz et la puissance utilisée est de 130 W. La taille médiane de la goutte à 40 kHz est de 45 microns. La distance entre le bec de pulvérisation et le substrat est égale à 5 cm et pendant le dépôt, la solution s'est tenue à un débit constant de 0,1 ml / min.

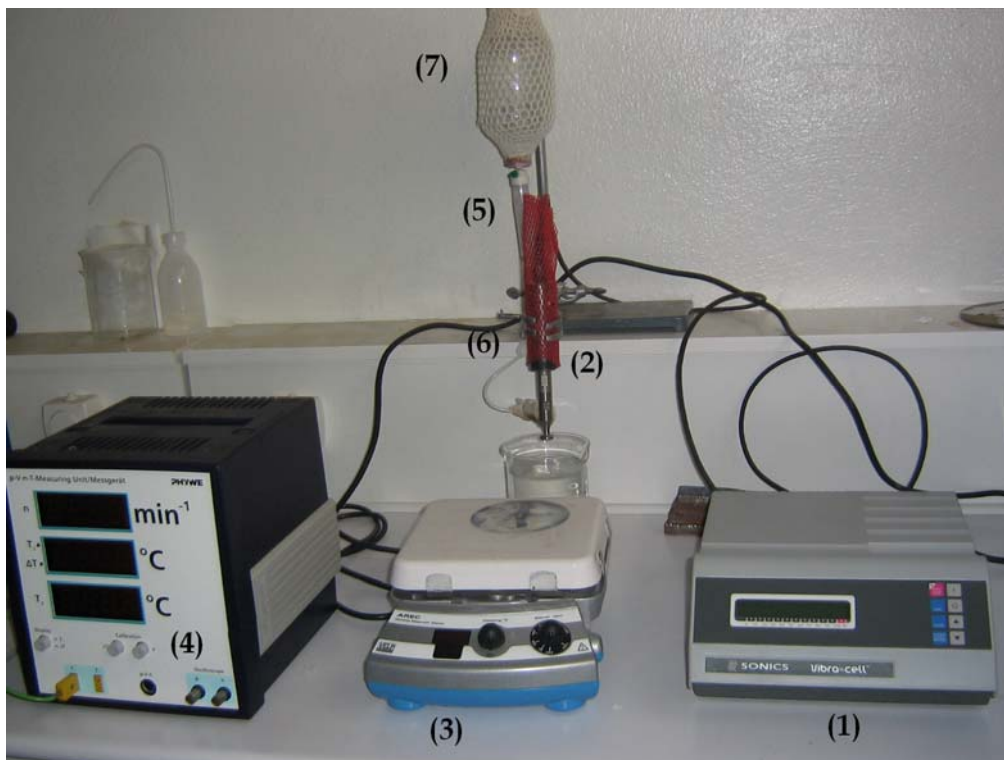


Figure II. 2 : Le dispositif complet de dépôt de couches minces par la technique de pulvérisation pyrolytique par ultrasons (USP).

Nos équipements peuvent être divisés en trois parties reliées entre elles. Une bouteille contenant la solution d'acétate de zinc, d'un système de perfusion (une chambre à compte-gouttes et une rampe à molette qui régule le débit), et enfin un atomiseur à ultrasons (alimentation électrique, transducteurs piézo-électrique et sonde d'atomisation (bec)), situé à 0.5 mètre sous le niveau de la bouteille. La chambre compte-gouttes permet d'amorcer la perfusion, de piéger les bulles d'air et filtrer les particules du soluté. Sa transparence offre un contrôle visuel du débit par comptage des gouttes. Le système de réglage du débit, matérialisé par une rampe à molette est situé sur la tubulure, entre la chambre compte-gouttes et la sonde d'atomisation. Le débit de la perfusion est assuré par écrasement progressif voire complet de la lumière de la tubulure. La solution d'acétate de zinc est dispensée vers la sonde par effet de la gravité. Pour conserver le débit de pulvérisation, la hauteur du liquide a été maintenue constante en ajoutant des quantités

de la solution, à tout moment, au cours du dépôt. La solution de départ traverse la sonde, et s'étale comme une fine couche sur la surface de l'atomiseur. Les oscillations à l'extrémité désintègrent le liquide en microgouttelettes, puis les éjecter pour former un nuage dense de petites gouttelettes de la solution de départ. Parce que la vitesse des gouttelettes produites est très faible, la sonde est montée avec la pointe vers le bas en direction du substrat, et les perturbations de l'air réduites au minimum. La décomposition thermique commence après l'impact des gouttelettes, réparties en une structure en forme de disque, sur la surface du substrat chauffé. La forme et la taille du disque dépendent du volume de la goutte, ainsi que la température du substrat.

La Figure II. 3 montre des couches minces de ZnO déposées sur substrat de verre par la technique USP à la température du substrat de 400 °C. La quantité d'eau dans la solution de départ est de 50 ml et le temps de dépôt est de 30 et 10 min.

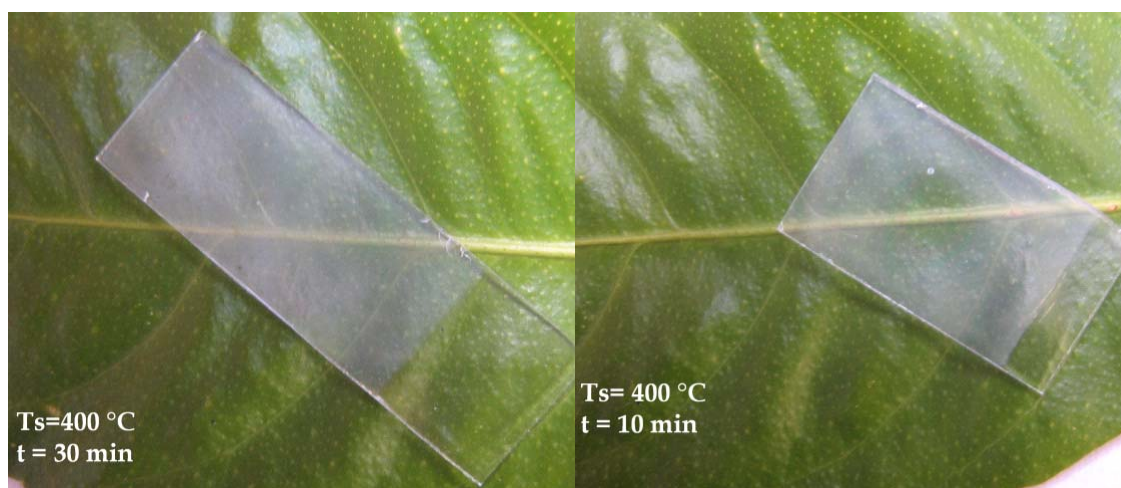


Figure II. 3 : Photos montrant des couches minces de ZnO déposées sur substrat de verre par la technique USP.

L'USP est en effet une technique complexe. Elle fait appel à des notions de chimie, de génie chimique et de science des matériaux. L'objectif pour le scientifique est de réussir à comprendre les effets des différents paramètres du procédé sur le matériau obtenu. La caractérisation du matériau et l'étude de la réaction de dépôt, permettant l'élucidation des mécanismes intervenant lors son élaboration, sont les moyens qui doivent lui permettre de proposer des solutions pour optimiser les propriétés du matériau recherché et son procédé d'élaboration.

II. 2 Techniques de caractérisations

II. 2. 1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet de déterminer la nature des phases cristallisées présentes dans un échantillon. La comparaison des diagrammes expérimentaux avec ceux de références répertoriés dans les bases de données (dans ce travail nous avons utilisé le fichier JCPDS) ou dans la littérature permet de confirmer ou d'infirmier la formation de telle ou telle phase.

Les diffractogrammes ont été enregistrés à l'université de Ouargla, sur un diffractomètre SEIFERT XRD 3000 TT, équipé d'un monochromateur en graphite, placé entre l'échantillon et le détecteur (montage arrière). Ce diffractomètre offre deux configurations d'enregistrement, dans lesquelles l'échantillon plan est immobile en position horizontale :

- θ - θ : les bras de la source et du détecteur se déplacent l'un vers l'autre, en tournant du même angle par rapport à la surface de l'échantillon. Cette configuration est utilisée pour des dépôts suffisamment épais pour que la pénétration dans le substrat ne soit pas gênante. Elle permet de repérer l'éventuelle orientation préférentielle d'une famille de plans réticulaires parallèlement à la surface du dépôt.

- incidence rasante : le faisceau incident reste fixe en faisant un angle très petit (de quelques dixièmes de degrés à quelques degrés) avec la surface de l'échantillon. Seul le détecteur se déplace pour balayer angulairement les cônes de diffraction. Cette configuration est utilisée pour des films peu épais, car elle permet au faisceau incident de parcourir un chemin important dans le dépôt et minimise sa pénétration dans le substrat.

La source de rayons X est une anticathode de cuivre ($\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1.5406 \text{ \AA}$, $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.5418 \text{ \AA}$). La divergence du faisceau est limitée à 0.4° . Les diffractogrammes ont été enregistrés entre 10° et 50° (voire 90° dans certains cas) en θ .

Le spectre de diffraction des rayons-X (XRD) d'une poudre de ZnO stoechiométrique standard, selon la table ASTM 36-1451, est présenté à la Figure II. 4. C'est sur ce spectre de diffraction, propre au ZnO, que nous nous sommes basés pour identifier les différents pics de diffraction mesurés sur nos échantillons de ZnO.

II. 2. 2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie des dépôts a été examinée avec un microscope électronique à balayage un TS5130MM au Laboratoire de microstructures et défauts dans les matériaux de université de Constantine. La tension d'accélération utilisée pour les observations en électrons secondaires était jusqu'à 25 kV, et le courant de sonde 99 pA, la distance de travail variant entre 15 et 19 mm. La préparation et l'observation de coupes en section transversale a également permis de mesurer l'épaisseur des dépôts. Le microscope électronique à balayage permet de distinguer des détails de l'ordre du dixième de

micromètre et, grâce à la profondeur du champ des instruments de MEB, les images qui résultent ont une qualité de définition tridimensionnelle.

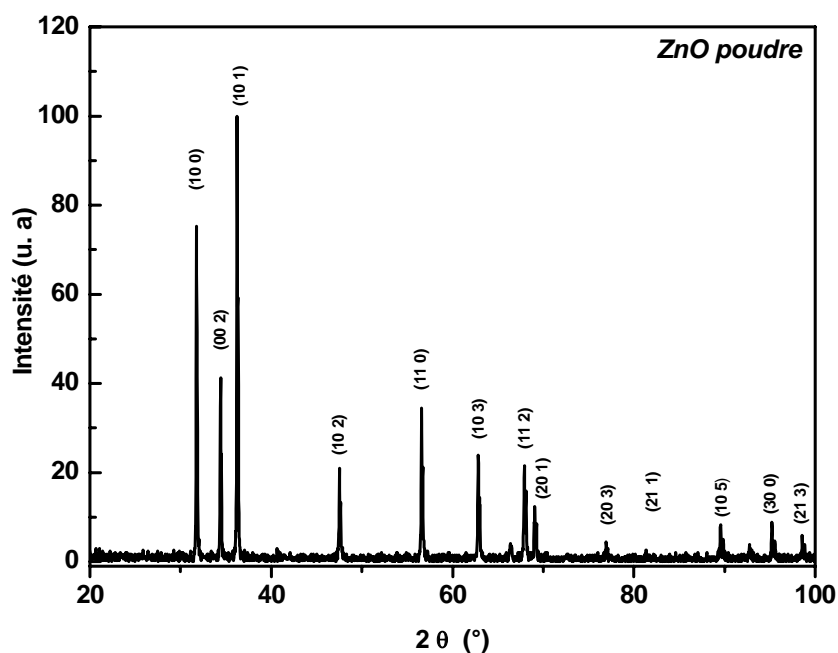


Figure II. 4 : Spectre de diffraction des rayons-X (XRD) par une poudre de ZnO stoechiométrique (ASTM 36-1451).

La zone de focalisation des électrons sur la surface de l'échantillon a un diamètre de 50 à 100 Å. Sous l'impact des électrons, cette zone émet des rayons X, des électrons rétrodiffusés (énergie élevée) et des électrons secondaires (énergie faible). Les électrons rétrodiffusés et les électrons secondaires sont utilisés pour élaborer des images de la surface de l'échantillon. Les électrons rétrodiffusés permettent de visualiser le contraste chimique de l'échantillon et les électrons secondaires le contraste topographique de la surface. La limite de résolution d'un microscope à balayage peut atteindre 2 à 5 nm.

Pour les mesures d'épaisseur des couches minces de ZnO, les échantillons sont découpés afin d'accéder par micrographie MEB au profil latéral (Figure II. 5). La vitesse de croissance peut alors être calculée, en faisant l'hypothèse qu'elle est constante durant le processus, en connaissant la durée totale du dépôt.

II. 2. 3 Spectroscopie de rayons X dispersive en énergie (EDS)

La spectroscopie dispersive des rayons X en énergie est une technique de microanalyse qui utilise les rayons X émis par l'échantillon sous l'impact du faisceau d'électrons et permet de déterminer la composition élémentaire du volume irradié. Le microscope électronique à balayage est équipé d'un analyseur EDX. Les conditions d'utilisation sont

en général une tension d'accélération de 15 kV pour 1.6 nA de courant de sonde, avec une distance de travail fixé à 19 mm.

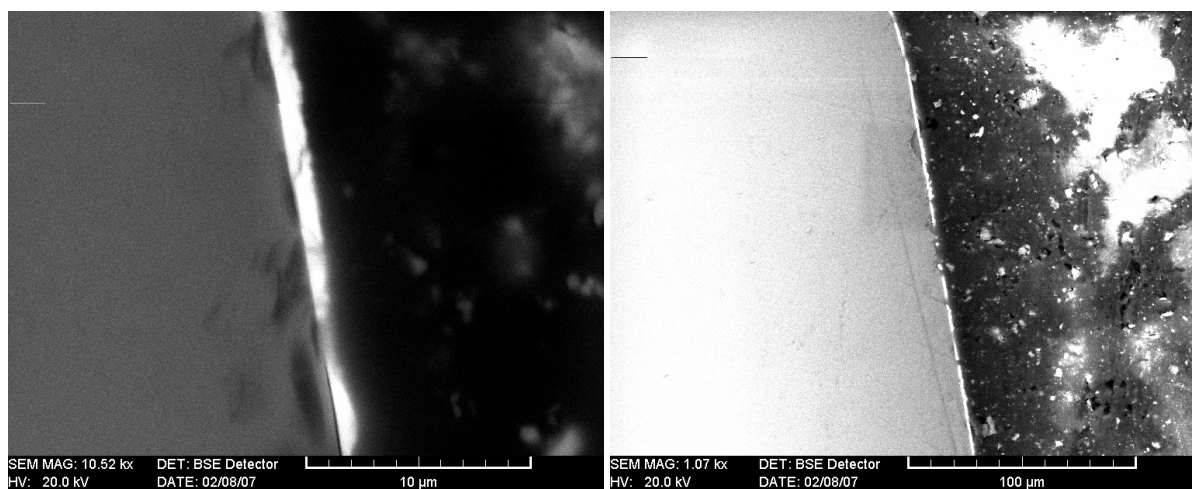


Figure II. 5: Micrographie MEB des couches minces ZnO déposées par la technique USP montrant le profil latéral pour mesurer l'épaisseur.

II. 2. 4 Spectroscopie d'absorption infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie d'absorption a été utilisée pour les dépôts de ZnO et pour le précurseur (acétate de zinc). Les spectres du précurseur ont été enregistrés à l'université de Constantine, sur un spectromètre infrarouge. Ceux des dépôts ont été enregistrés à l'Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers de Paris, sur un spectromètre à transformée de Fourier, PERKIN ELMER. Les spectres ont été enregistrés en absorbance. Les échantillons de précurseur ont été inclus dans des pastilles de KBr. Pour les couches minces, on a utilisé des dépôts récupérés par grattage inclus dans des pastilles de CsBr.

La spectrométrie d'absorption infrarouge a connu un regain d'intérêt avec l'apparition des spectromètres à transformée de Fourier. Mais son usage s'est souvent limité à l'étude des substances organiques, alors qu'elle est nettement sous-utilisée pour l'analyse des produits inorganiques. De nos jours, l'obtention de spectres complets est beaucoup plus rapide, fournissant des informations sur l'hydratation des produits, les différentes matières organiques et les divers types de composés inorganiques présents. Cependant la recherche de produits inorganiques peut se faire de manière très efficace, sur de faibles quantités par micro prélèvement, à condition d'avoir des produits soigneusement broyés. Les pastilles de diamètre 5 mm analysent en routine de 10 à 100 µg de produit ; en dessous, on travaille en 3 mm (ou moins). L'utilisation d'un support en bromure de césium et d'un spectromètre allant dans l'infrarouge lointain jusqu'à 200 cm^{-1} , permet d'identifier la plupart des produits inorganiques, que ceux-ci soient amorphes, mal ou bien

crystallisés. La spectrométrie infrarouge ne fait, elle, aucune différence entre composés organiques et inorganiques. Elle voit seulement les mouvements (vibrations par exemple) des atomes les uns par rapport aux autres. L'important est que les informations concernant les divers types de composés se trouvent être séparées, la fréquence dépendant de la masse des atomes aussi bien que de la longueur des liaisons. Ces informations peuvent être traitées indépendamment. De manière générale, la masse des groupements d'atomes à l'origine d'une bande augmente de l'infrarouge proche à l'infrarouge lointain, c'est-à-dire de $\lambda = 2,5\mu\text{m}$ à $50\mu\text{m}$ en longueur d'onde, ou encore, en prenant $1/\lambda$, de $4\ 000$ à $200\ \text{cm}^{-1}$ en nombre d'ondes (ν^*). Schématiquement, les groupements O-H sont les premiers à apparaître entre 4000 et $3000\ \text{cm}^{-1}$, suivis des liaisons organiques (surtout entre 3000 et $1000\ \text{cm}^{-1}$), puis les groupements CO_3 , SO_4 , SiO_4 , de 1550 à $600\ \text{cm}^{-1}$, et enfin les oxydes métalliques entre 600 et $200\ \text{cm}^{-1}$. Par ailleurs, cette technique prend en compte la symétrie des groupements d'atomes et de la maille cristalline, ce qui permet de distinguer les variétés allotropiques d'un même composé chimique. La spectroscopie infrarouge complète ainsi les informations obtenues à partir de méthodes d'analyse dites classiques telles que la diffraction de rayon X ou la microscopie électronique à balayage. C'est la conjugaison de toutes les données qui permet de comprendre, d'analyser et d'affiner au mieux la structure des films.

L'infrarouge (IR) concerne le nombre et le type de liaisons chimiques. Chaque liaison d'une molécule vibre en permanence à une fréquence qui dépend du type d'atomes de la liaison et du type de la liaison. Seules les vibrations qui font varier le moment dipolaire de la molécule absorbent les radiations infrarouges. Et donc les molécules qui n'absorbent pas dans l'IR sont celles qui n'ont pas de moment dipolaire permanent. Par ailleurs, dans la zone du proche infrarouge, les absorptions ne sont pas dues aux vibrations fondamentales des molécules, mais aux vibrations harmoniques et aux vibrations de combinaisons.

Chaque pic d'absorption est donc caractéristique d'un certain type de liaison et on distingue

- les vibrations de stretching, généralement intenses de $4000\text{-}2000\text{cm}^{-1}$
- les vibrations de bending de $2000\text{-}1500\ \text{cm}^{-1}$
- la région de $1500\text{-}600\ \text{cm}^{-1}$ étant en général qualifiée d'empreinte digitale (fingerprint region).

La position de la bande d'absorption dépend de;

- la masse des atomes attachés à la liaison (plus les atomes sont gros plus faible est la fréquence)

- la force de cette liaison (plus forte est la constante plus élevée est la fréquence).

Il faut plus d'énergie pour étirer une liaison que de la déformer, donc les bandes dues au stretching ont lieu à des fréquences plus élevées que celles dues au bending.

L'intensité de la bande dépend de l'existence de plusieurs groupes du même type, de la valeur du moment dipolaire du groupe fonctionnel et de la variation du moment dipolaire. Plus il y a de groupes du même type et plus la liaison est polarisée, plus forte sera l'intensité.

Elaboration des pastilles

On procède au pesage (en routine, une pesée de 10 à 100 μg) à l'aide d'une balance automatique au μg . Le broyage doit être soigné, d'une durée standardisée (10 minutes par exemple). Il se fait en présence de bromure de césium (23 ± 2 mg pour une pastille de 5 mm de diamètre). Ce dernier est indispensable pour obtenir des spectres dans l'infrarouge lointain (jusqu'à 200 cm^{-1}). L'opération se fait dans un mini-mortier en alumine monocristalline ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), incolore, saphir ou rubis suivant la couleur de l'échantillon. Après broyage, on procède immédiatement au pastillage à l'aide d'un moule approprié (5 ou 3 mm de diamètre) placé sous une presse hydraulique.

L'élaboration des pastilles se décompose en 3 étapes.

La pesée: Pour respecter la loi de Beer-Lambert, la masse de produit à analyser doit se situer entre: 40 et 150 μg pour les pastilles de \varnothing 5mm, 5 et 40 μg pour les pastilles de \varnothing 3mm. On ajoute au produit une masse de bromure de césium (20-25 mg pour le \varnothing 5mm, 10 mg pour le \varnothing 3mm), transparent à l'infrarouge jusqu'à 200 cm^{-1} , qui sert à agglomérer. Les pesées s'effectuent dans la salle des balances, avec la microbalance de précision METTLER et dans une coupelle en or.

Le broyage: Il a pour but de bien répartir le produit dans la pastille afin que la surface de produit traversée par le rayon soit maximale. Le temps de broyage optimum est de 10 minutes. Un pilon en saphir monocristallin est utilisé lors du broyage du mélange. Mettre en place le piston et le miroir inférieur de telle sorte que les surfaces mirées doivent être en contact avec l'échantillon.

Après broyage, la poudre obtenue est transférée dans la presse appropriée. Ensuite, on met une très faible quantité de CsBr dans le mortier, le broyer et l'ajouter dans la presse à pastiller, ceci lave le mortier et permet de récupérer un maximum de produit. Après mise en place du miroir supérieur, du socle et du joint, la presse est prête.

La mise en presse: Après la mise en place de la presse et le raccordement à la pompe à vide, la pression est de 0.4 tonnes pour le \varnothing 3mm pendant 4 minutes et de 1.2 tonnes pour le \varnothing 5mm pendant 5 minutes.

II. 2. 5 La spectrométrie UV/visible

La spectrométrie UV/visible a été utilisée pour les dépôts de ZnO et pour les substrats. Les spectres de transmission optique UV/visible ont été enregistrés au Laboratoire des Structures, Propriétés et Interactions Inter Atomiques (LASPI²A) du centre universitaire de Khenchela, sur un SpectroScan 80D spectrophotomètre UV-vis dans la gamme spectrale 190-1100 nm.

Tableaux récapitulatifs

	Rayonnement UV-Visible	Infra Rouge proche et moyen - lointain	
Longueur d'onde en nm	10 → 400 – 400 → 800	800 → 50000	50000 → 10 ⁶
Transitions énergétiques	transitions électroniques + vibrationnelles + rotationnelles	transitions vibrationnelles + rotationnelles	transitions rotationnelles
Energie ΔE en eV	quelques eV	≈ 0.1	≈ 0.05

Rayonnement	Longueur d'onde en nm	Sources	Détecteurs (exemples)
UV	10 à 400	lampe à hydrogène lampe à deutérium	cellule photoémissive à Cs ₃ Sb ou CsI
Visible	400 à 800	lampe à incandescence tungstène ou halogène tungstène (lampe à iode)	photodiode au Si , Ge cellule photoémissive à AgOCs
Infra rouge	800 à 10 ⁶	lampe à incandescence aux oxydes de zirconium et terres rares	photodiode à InAs thermopile à Bi-Sn/Bi- Sb

II. 2. 6 Mesure de l'épaisseur (Profilométrie)

L'épaisseur (d) des couches de ZnO a été systématiquement mesurée, dans la salle blanche au laboratoire LPMIA de l'UHP de Nancy, avec un profilomètre Dektak³ ST. La pointe utilisée est en diamant et présente un rayon de courbure de 2.5 μm .

II. 2. 7 Mesure de la résistivité par la méthode 4 pointes

Dans le cas des couches minces, le banc de caractérisation sous pointes typique est représenté sur la Figure II. 6. Il s'agit de système de connexion sous microscope composé de:

- un système d'aspiration de l'échantillon à tester

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



Figure II. 6 : Station de mesure et de caractérisation sous pointes

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

Principe de mesure :

Essentiellement, la mesure de résistivité consiste à forcer une densité de courant constante et uniforme à circuler dans le matériau. En fait, durant l'expérience, nous appliquerons un courant I et nous mesurerons une différence de potentielle V .

En supposant le système isotrope, le courant I parvenant dans le semiconducteur par l'une des pointes se répartit uniformément dans toutes les directions de l'espace: les lignes de champs du vecteur j densité de courant sont donc perpendiculaires à toute demi sphère centrée sur le point d'entrée du courant I dans le semiconducteur (Figure 2).

L'expression donnant la résistance dR d'un élément conducteur de résistivité ρ de longueur dl dans le sens des lignes de champ et de section A perpendiculaire aux lignes

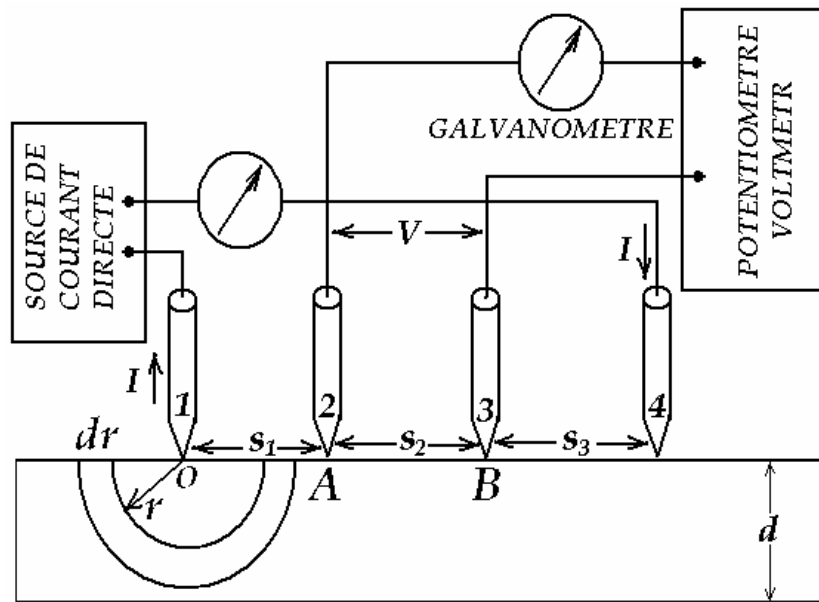


Figure II. 7: Model pour la mesure de la résistivité par la méthode des 4 pointes.

de champ est : $dR = \rho \cdot dl / A$. En appliquant cette relation à un élément de volume formé d'une couche hémisphérique de rayon r et d'épaisseur dr , on obtient:

$$dR = \frac{\rho \cdot dr}{2\pi r^2}.$$

Dans le modèle présenté sur la figure 1, il existe deux courants transporté par les électrodes, numérotés 1 et 4, et le potentiel flottant V_f , en tout point du semiconducteur est égale la différence entre le potentiel induit par chacune des électrodes, car ils transportent des courants de la même valeur absolue, mais dans des directions opposées. Ainsi:

$$V_f = \frac{\rho I}{2\pi} \int \frac{dr}{r^2} = \frac{\rho I}{2\pi} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_4} \right) \quad (1),$$

où

r_1 = distance à partir de la sonde (contact) numéro 1.

r_4 = distance à partir de la sonde (contact) numéro 4.

Le potentiel flottant à partir de la sonde (2) V_{f2} et de la sonde (3) V_{f3} peut être calculé à partir de (1) en substituant la distance approprié:

$$V_{f2} = \frac{\rho I}{2\pi} \left(\frac{1}{s_1} - \frac{1}{s_2 + s_3} \right)$$

$$V_{f3} = \frac{\rho I}{2\pi} \left(\frac{1}{s_1 + s_2} - \frac{1}{s_3} \right).$$

La différence de potentiel V entre les sondes est

$$V = V_{f2} - V_{f3} = \frac{\rho I}{2\pi} \left(\frac{1}{s_1} + \frac{1}{s_3} - \frac{1}{s_2 + s_3} - \frac{1}{s_1 + s_2} \right).$$

Et la résistivité est calculable par

$$\rho = \frac{V}{I} \frac{2\pi}{\left(\frac{1}{s_1} + \frac{1}{s_3} - \frac{1}{s_2 + s_3} - \frac{1}{s_1 + s_2} \right)}.$$

Dans notre cas les 4 pointes étant équidistantes, c'est-à-dire $s_1 = s_2 = s_3 = s$, en remplaçant ces valeurs dans l'équation précédente on obtient dans le cas d'un échantillon de très grandes dimensions :

$$\rho = \frac{V}{I} 2\pi s.$$

Pour la résistivité d'une couche semiconductrice de faible épaisseur sur un support non conducteur on aura :

$$\rho = \frac{\rho_a}{F\left(\frac{d}{s}\right)}, \text{ où } \rho_0 = \frac{V}{I} 2\pi s.$$

La fonction F est de la forme [50]:

$$F\left(\frac{d}{s}\right) = 1 + 4 \frac{s}{d} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{\sqrt{\left(\frac{s}{d}\right)^2 + (2n)^2}} - \frac{1}{\sqrt{\left(2\frac{s}{d}\right)^2 + (2n)^2}} \right).$$

Lorsque l'épaisseur d de la couche tend vers 0, $F\left(\frac{d}{s}\right) \rightarrow \frac{2s}{d} \ln 2$; en effet la couche devient équivalente à un disque, et les lignes de champ n'auront qu'une direction parallèle à la surface, ce qui donne :

$$\rho = \frac{V\pi d}{I \ln 2} = \frac{\rho_a d}{2s \ln 2} = 4.532 \times d \times \frac{V}{I}.$$

V est la différence de potentiel entre les 2 électrodes internes en Volts

I est le courant injecté par les électrodes externes en Ampères

s l'écart entre les pointes en cm, $s = 0.1$ cm

ρ la résistivité en Ω .cm.

Chapitre III

Etude

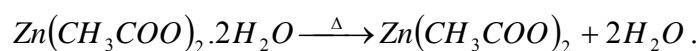
Thermochimique

Le but de ce chapitre est d'apporter une contribution dans le domaine de la thermochimie de la réaction basé sur nos résultats expérimentaux dont certains aspects spécifique des processus de croissance peuvent être extraits et discutés.

L'acétate de zinc $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ a été proposé comme source potentiel unique, par Tammenmaa et al. [51], pour la croissance des couches minces de ZnO par la technique d'épithaxie par couche atomique (ALE).

Les couches minces de ZnO nettement orientées ont été obtenues en utilisant l'acétate de zinc et de l'eau par la méthode MOCVD (à basse pression) sur substrat de verre [52]. Seul l'eau a entièrement oxydé l'acétate de zinc aux températures de substrat inférieures à 500 °C et a donné naissance à des couches minces de ZnO orientées préférentiellement selon l'axe c .

N. Koga *et al.* [53] ont étudié la cinétique globale de la déshydratation thermique de l'acétate de zinc dihydraté par de mesures de changement de masses complétées par observations microscopiques de la géométrie de la réaction et le changement morphologique pendant la réaction dans les conditions isothermes. La conclusion des auteurs [53] est que l'acétate de zinc dihydrate perd son eau de cristallisation en une seule étape:



L'acétate de zinc anhydre apparaît aux environs de 130 °C [54].

III. 1 Décomposition thermique de d'acétate de zinc dihydrate

T. Arii et al. [55] ont étudié avec succès la décomposition thermique de l'acétate de zinc dihydrate $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans des atmosphères humides contrôlées par les analyses thermiques, qui sont la thermogravimétrie d'échantillon-programmée (SCTG), thermogravimétrie combinées avec l'analyse des gaz en utilisant la spectrométrie de masse (TG-MS), mesure simultanée de calorimétrie à balayage différentiel et diffractométrie rayon X (XRD-DSC).

Les processus thermiques de l'acétate de zinc anhydre en atmosphère de gaz sec par l'expérience linéaire conventionnelle de chauffage commencent avec la sublimation autour du 180 °C, suivi de la fusion et de la décomposition au delà de 250 °C. SCTG étaient utiles pour interpréter clairement la successivité de la réaction parce que les décompositions parallèles à hautes températures ont été efficacement empêchées. Le comportement thermique a nettement changé en présence de la vapeur d'eau dans l'atmosphère et le processus thermique était tout à fait différent de celui en atmosphère de gaz sec. L'oxyde de zinc (ZnO) a été formé seulement dans une atmosphère humide contrôlée, et pourrait être facilement synthétisé aux températures en dessous de 300 °C. XRD-DSC équipée

d'un générateur d'humidité a directement indiqué le changement cristallin du $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ en ZnO . Un processus thermique détaillé du $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et l'effet de la vapeur d'eau seront discutés.

TGA (Analyse ThermoGravimétrique)

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

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

DSC (Calorimétrie Différentielle à Balayage)

L'analyse enthalpique différentielle est une technique déterminant la variation de flux thermique émis ou reçu par un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée. Lors d'une chauffe ou d'un refroidissement, toute transformation intervenant dans un matériau est accompagnée d'un échange de chaleur : la DSC permet de déterminer la température de cette transformation et dans quantifier la chaleur.

La technique est la même que pour la DTA si ce n'est que les températures sont mesurées à partir de plateaux de grande surface sur lesquels repose le creuset de référence (vide) et le creuset contenant l'échantillon. C'est la DSC par flux de chaleur. Cette technique permet, par exemple, de mesurer la chaleur spécifique.

DTA et DSC (analyse thermique différentielle)

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

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

1. L'échantillon et la référence sont soumis à la montée en température

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

III. 1. 1 Appareillage

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

L'analyse thermique de thermogravimétrie différentiel, TG-DTA, a été réalisée en utilisant le système Rigaku thermo plus 8120D équipé du mode de SCTG comme décrit en détail ailleurs [56, 57]. L'enchaînement des expériences a été effectué avec un système de SCTG entièrement automatisé, et le taux de perte de masse a été maintenu à une valeur constante arbitraire. Les spécimens (approximativement 5 mg) ont été pesés dans un creuset d'alumine, et ont été chauffés jusqu'à 500 °C en hélium sec de grande pureté (99.99%) et en atmosphère contrôlée de gaz humide, avec un débit de 200 ml/min. Les spectres des produits gazeux émanant du spécimen dans TG-DTA sont simultanément enregistrés par un spectromètre de masse quadripolaire (Q-MS; Model Thermo Mass, Rigaku).

Le système de thermo masse est relié à TG-DTA par l'intermédiaire d'un tube de transfert de gaz avec 1100 mm long capillaire de la silice fondue d'un diamètre interne de 0.075 mm. Toutes les voies de transfert ont été maintenues à 250 °C pour réduire au minimum la condensation des produits gazeux émanant du spécimen. La tension d'accélération de l'ionisation est fixée au potentiel 70 eV. Un prototype spécial de TG-DTA équipé d'un four électrique entouré par une chemise d'eau particulièrement conçue, au lieu de four conventionnel, a été utilisé afin d'empêcher la condensation de la vapeur d'eau. L'eau contrôlée isothermiquement dans la chemise d'eau a été fournie par un circulateur de chauffage (Model F25-MV, JULABO LABORTECHNIK GMBH, Seelbach, Germany). Ce type d'appareillage modifié de TG-DTA a été couplé à un générateur d'humidité (Model HUM-1, Rigaku Co., Tokyo, Japan). Le contrôleur de flux de masse dans le générateur d'humidité est employé pour commander le débit du gaz inerte sec, de sorte que la sonde d'humidité/température située dans l'orifice d'injection de gaz du tube de protection de four indique des valeurs constantes présélectionnées. Ce générateur d'humidité peut fournir des gaz humides dans l'intervalle de 25 °C-5%RH à 60 °C-90%RH. Le calibrage de la température de TG-DTA et de DSC a été effectué en utilisant les métaux purs de In, Sn et Pb.

III. 1. 2 Processus thermique dans une atmosphère contrôlée de gaz sec

Les courbes typiques de TG-DTA de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à une vitesse de chauffage de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ dans l'écoulement d'hélium sec sont montrées sur la figure III. 8. Le processus thermique a montré plusieurs étapes ; on n'a observé aucun résidu dans le creuset après l'analyse thermique. La première perte de la masse est de 16.2% jusqu'à $150\text{ }^\circ\text{C}$ a été accompagnée d'une crête endothermique de DTA à $76\text{ }^\circ\text{C}$. Sa perte de masse était conforme approximativement à la valeur théorique correspondant à la déshydratation thermique de deux molécules d'eau (16.41%). Après déshydratation, la perte de masse a été divisée en 18.8 et 65.0% par un point d'inflexion ($240\text{ }^\circ\text{C}$) produit par le minimum entre deux crêtes de DTG. Les pertes totales de masse est plus de 99.9% à son point final ($310\text{ }^\circ\text{C}$) et donc aucune formation d'oxyde de zinc n'a été trouvée comme résidu. D'autre part, la courbe de DTA a indiqué trois crêtes endothermiques de 223, 253 et $292\text{ }^\circ\text{C}$, respectivement. La première et la troisième crête de DTA ont montré ce qui semble être accompagnées avec la perte de masse dans chaque étape, tandis que, le deuxième DTA a la crête très pointue et est apparu pendant la troisième large crête de DTA. La forme de la deuxième crête de DTA semble être typique de la fusion du spécimen, mais le début de température extrapolée ($251.2\text{ }^\circ\text{C}$) était plus haut que celle du point de fusion rapporté ($242\text{ }^\circ\text{C}$) [58] de l'acétate de zinc anhydre.

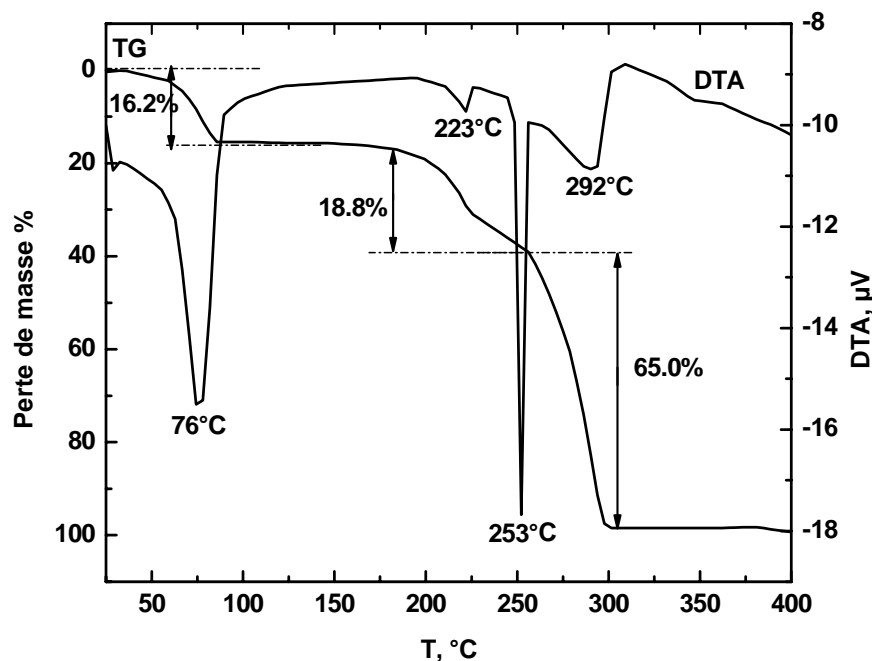
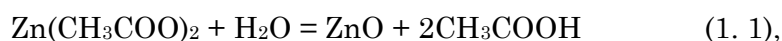


Figure III. 8: Les courbes typiques de TG-DTA de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à une vitesse de chauffage de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ dans un écoulement d'hélium sec.

III. 1. 3 Processus thermique dans une atmosphère humide contrôlée

La Figure III. 9 illustre la comparaison de courbes TG–DTA de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ à $10^\circ\text{C}/\text{min}$ sous pression partielle de la vapeur d'eau ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 6, 12$ et 18 kPa) dans une atmosphère contrôlée d'azote humide, où les échantillons utilisés ont été préparés par extinction immédiate de TG-DTA à 150°C . Le processus thermique était tout à fait différent de celui en atmosphère de gaz sec. La perte de masse était une étape simple accompagnée d'une courbe endothermique de DTA. La crête pointue endothermique, montrant la fusion du spécimen, a été observée uniquement dans l'atmosphère humide en utilisant la plus basse pression partielle de la vapeur d'eau (6 kPa). Il était remarquable que les processus thermiques dans l'atmosphères humide contrôlée aient été presque terminés avant le processus de fonte de l'acétate de zinc anhydre. La perte de masse bien définie 55.3% était conforme d'une manière satisfaisante à la perte de masse théorique pour former l'oxyde de zinc (55.3%). Ces résultats suggèrent que l'humidité en atmosphère contrôlée est capable d'empêcher efficacement la sublimation de l'acétate de zinc anhydre. La similitude des courbes apparentes de TG est évidente, excepté les températures de réaction ; les courbes de TG ont décalé aux côtés de basse température avec l'augmentation de la pression partielle de la vapeur. Le processus thermique a été remarquablement influencé par la présence de la vapeur d'eau et la formation de ZnO a été efficacement favorisée par l'augmentation de la pression partielle de la vapeur. Vraisemblablement, la formation de ZnO a été spéculée en permettant à l'acétate de zinc anhydre de réagir avec de la vapeur d'eau selon la réaction



où CH_3COOH représente les produits gazeux non identifiés.

III. 2 Etude thermochimique de la réaction (1. 1)

Les spectres de transmission optique de ZnO films déposés sur des substrats de verre ont été enregistré en fonction de longueur d'onde dans la gamme 190-1100 nm et sont présenté sur la Figure III. 10. On a remarqué que, à 600 nm, la valeur de transmission augmente de 33 % à 90 % avec l'augmentation de la température de dépôt de 140 à 330°C . Au-dessus de 330°C , la valeur de la transmission diminue progressivement avec une augmentation de la température du substrat. La transmission du film déposé à 350°C et 434°C était de 85% et 46%, respectivement. Selon les spectres de transmission, ZnO commence à apparaître à la température du substrat de 140°C , ce qui est en bon accord avec les résultats obtenus par les mesures de Arii et al [56].

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



La réaction se produit à pression (P_t) et température (T_s) constantes. Dans une technique

USP, où seul le substrat est chauffé, la vapeur d'eau est produite à la surface du substrat. Afin de comprendre les mécanismes de croissance de ZnO, il est essentiel de déterminer la faisabilité de la réaction (1. 1) à partir du calcul de l'équilibre thermodynamique. Toutefois, en raison du manque de données thermodynamiques (entropie de l'acétate de zinc solide), les calculs ne peuvent être obtenus directement par l'utilisation de logiciels commerciaux. Ainsi, il est presque impossible de calculer les changements de l'énergie libre de Gibbs pour cette réaction sans les données thermodynamiques ci-dessus, qui sont les critères les plus importants pour évaluer la possibilité que la réaction déroulera. Pour résoudre ce problème, l'intégrale de l'équation de Van't Hoff sera utilisé et par le biais des résultats des spectres de

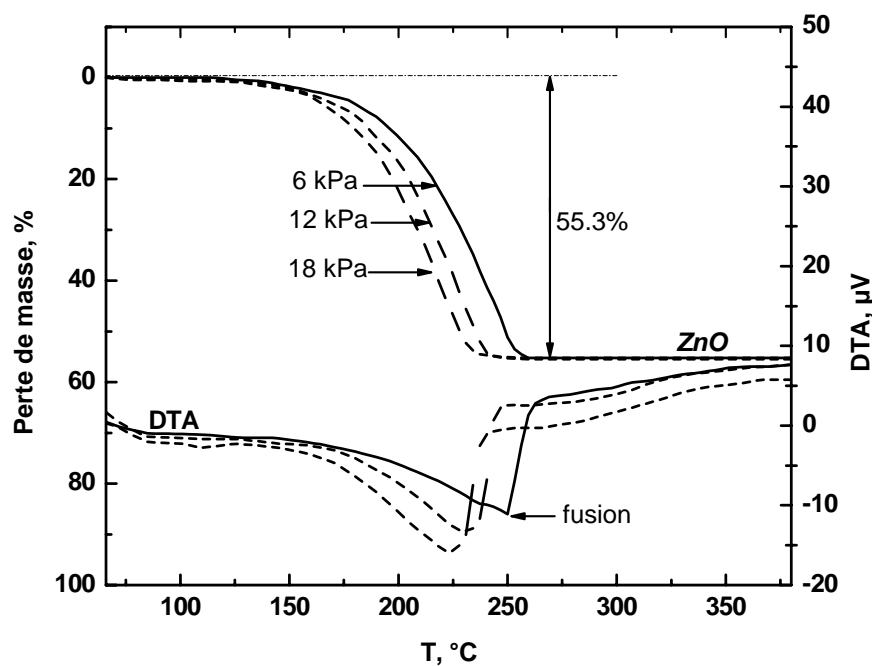


Figure III. 9: Comparaison de courbes TG-DTA de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ à 10 °C/min sous pression partielle de vapeur ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 6, 12$ et 18 kPa) dans l'atmosphère contrôlée d'azote humide.

transmission des films minces ZnO, déposés par la technique USP sur des substrats de verre à des températures différentes, la constante d'intégration sera calculée.

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

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

où R est la constante des gaz, T la température absolue et ΔH est la variation d'enthalpie de la réaction. Il est question d'expérience que l'enthalpie ne varie pas de façon appréciable avec la pression des substances concernées, et ainsi ΔH° est remplacé par ΔH sans préciser les conditions [59]. Pour les calculs exacts la correction doit être faite pour la variation possible de

la chaleur de la réaction avec la température. La première étape est l'évaluation de $\Delta_r H$ de la réaction (1. 1). Les données thermochimiques pour presque toutes les espèces réactives qui nous intéressent sont trouvées dans la littérature [60-63] et sont résumés dans le tableau 2.

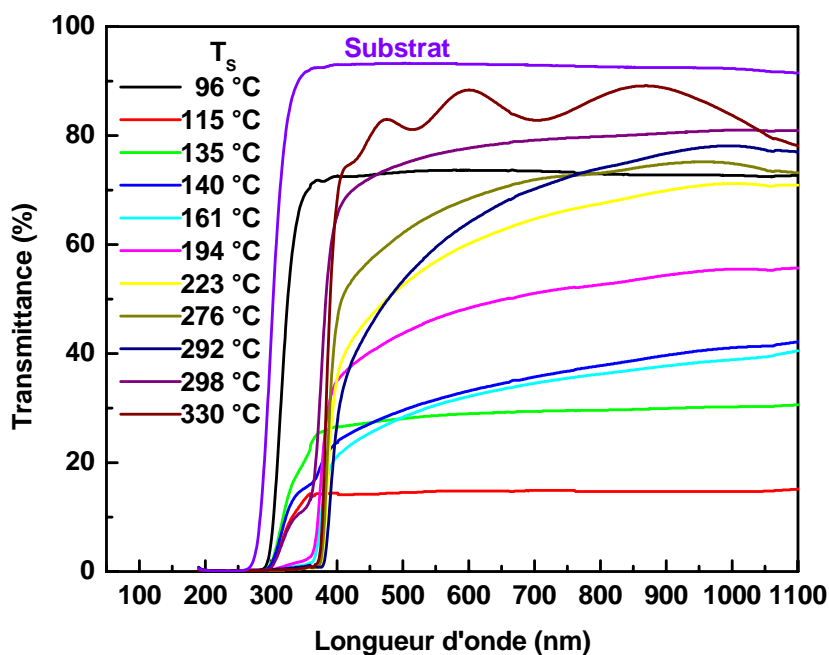
L'enthalpie en fonction de la température est calculée à partir de la formule suivante:

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

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

$$\Delta C_p = \sum_i (\Delta C_p)_{prod} - \sum_i (\Delta C_p)_{dép} ;$$

$$\sum_i \Delta H_i = \Delta H_{fus} - \Delta H_{vap} .$$



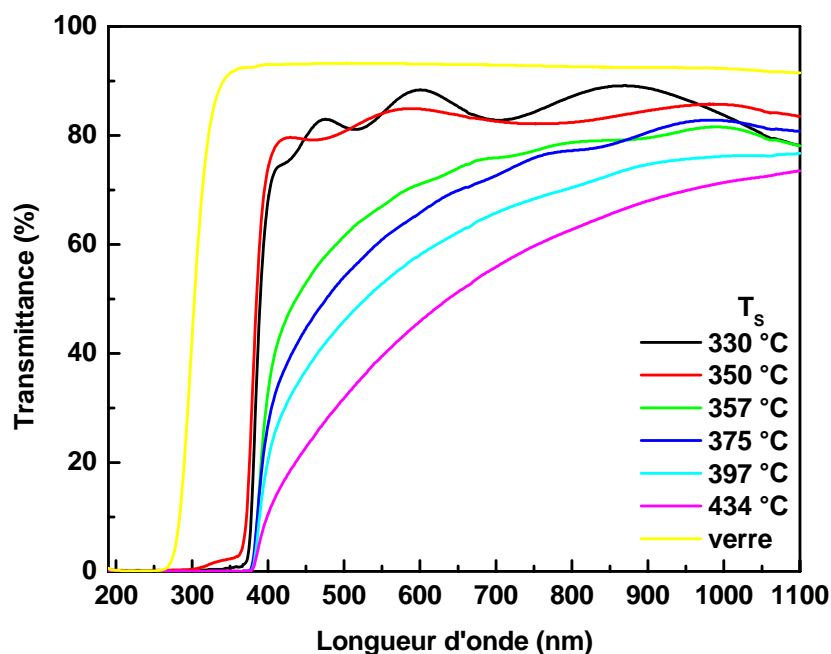


Figure III. 10: Les spectres de transmission des couches minces ZnO déposées par la technique USP sur des substrats de verre à différents T_s .

Tableau 2. Propriétés thermodynamiques des produits prenant part dans la réaction (1. 1).

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

Dans le cas de la réaction (1. 1), il n'existe pas de transformation de phase, $\sum_i \Delta H_i = 0$. Les valeurs thermodynamiques de l'enthalpie $\Delta_f H_T$ en fonction de la température sont les suivantes:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Ainsi, la connaissance de K_p permet la prédiction de la proportion relative des produits et des réactifs dans une réaction. Dans le calcul, les conditions de la réaction sont spécifiées par T_s , la pression partielle de H_2O et de l'acide acétique (Acac). Les pressions partielles des espèces gazeuses à l'équilibre peuvent être obtenues par

$$p_{Acac} = \sqrt{K_p p_{H_2O}}$$

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

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

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

La loi d'action des masses (2^{ème} loi de Guldberg et Waage) stipule qu'à une température donnée, la vitesse d'une réaction est égale à une constante de proportionnalité multipliée par le produit des concentrations des réactifs, dont les coefficients deviennent exposants. Selon la théorie d'équilibre entre phases ; la relation entre les concentrations des constituants de la réaction à l'état d'équilibre chimique, est donnée par la loi d'action des masses [64]:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Pour la réaction (1. 1)

$$\sum_i \nu_i = 1, \quad ,$$

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

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

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

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

Les réactions chimiques sont réversibles. Or, dans l'étude de la décomposition de l'acétate de zinc, on ne s'est intéressé jusqu'à présent qu'à la réaction directe, bien que la réaction inverse puisse également se produire. En effet, au fur et à mesure que la vapeur de l'acide acétique s'accumule, l'oxyde de zinc fraîchement formé et l'acide acétique peuvent réagir pour reformer l'acétate de zinc à des températures inférieures à 140 °C. Pour contourner une telle difficulté, on étudie toujours la vitesse d'une réaction dans des conditions pour lesquelles la contribution de la réaction inverse est négligeable. Pour la technique USP utilisé, on n'a pas de moyen pratique à empêcher l'accumulation de la vapeur de l'acide acétique. Donc la seule condition dans laquelle la réaction inverse est négligeable est que la température du substrat, en n'aucun moment, ne doit être inférieure à 140 °C.

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

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

La Figure III. 11 montre l'évolution de l'énergie libre de Gibbs, l'enthalpie et $T\Delta_r S$ de la réaction (1. 1) en fonction de la température. L'énergie libre de Gibbs diminue progressivement avec l'augmentation de la température de la réaction et deviendra zéro à 413 K. Elle deviendra négative au-dessus de 413 K, ce qui suggère que la réaction peut maintenant procéder normalement. La constante d'équilibre de la réaction est de 431.26 à 621 K, ce qui signifie qu'une partie importante de la conversion réactive sera prévu. Toutefois, l'énergie libre de Gibbs positives donne à penser que la réaction ne peut procéder à $T_s < 413$ K dans le sens direct bien sur. On peut en conclure que la réaction de la croissance de films minces de ZnO à partir de l'acétate de zinc et de la vapeur d'eau est thermodynamiquement possible à une température supérieure à 140 °C. La Figure III. 12 montre les fractions molaires en fonction de la température de la vapeur de l'acide acétique et de la vapeur d'eau. A pression total fixe; avec l'augmentation de T_s , X_{Acac}

augmente tandis que X_{H_2O} diminue, ce qui reflète le fait que la réaction (1. 1) est endothermique. Lorsque T_S est au-dessus de $350\text{ }^\circ\text{C}$, le gaz principal est l'acide acétique et sa fraction molaire approche une valeur égale approximativement à 1 (ligne continue). Ces données confirment clairement que la vapeur d'eau est complètement consommé et l'acide acétique est entièrement entrée en phase vapeur à la fin de la réaction au cours du processus de croissance.

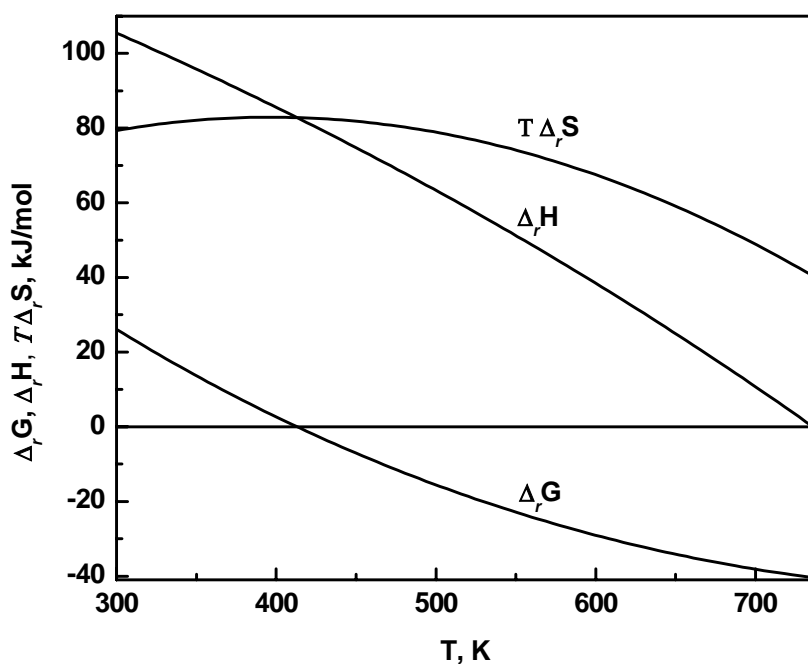


Figure III. 11: Variation de l'énergie libre de Gibbs, enthalpie et $T\Delta_r S$ de la réaction (1. 1) en fonction de la température.

Dans la Figure III. 13 nous avons reporté les micrographies des surfaces typiques obtenues par microscope optique des films déposés sur substrat de verre à différentes températures, T_S : (a) $135\text{ }^\circ\text{C}$, (b) $194\text{ }^\circ\text{C}$, (c) $350\text{ }^\circ\text{C}$, (d) $400\text{ }^\circ\text{C}$. La Figure III. 13(a) montre la formation de la couche d'acétate de zinc amorphe à $T_S = 135\text{ }^\circ\text{C}$. La figure III. 13(b) montre la forme de la goutte à l'impacte avec la surface du substrat à $T_S = 194\text{ }^\circ\text{C}$. La forme de la goutte est parfaitement circulaire et devient très compliquée à l'intérieure où les processus réactionnels prennent place. A haute température cette forme de la goutte devient rare (Figure III. 13(c), (d)).

III. 3 La vitesse de croissance des couches minces ZnO

Le taux de croissance et l'épaisseur des couches minces de ZnO déposé sur substrat de verre à des températures différentes sont résumés dans le tableau 3. La quantité d'eau dans la solution de départ est de 50 ml et le débit de la solution est 0.1 ml/min.

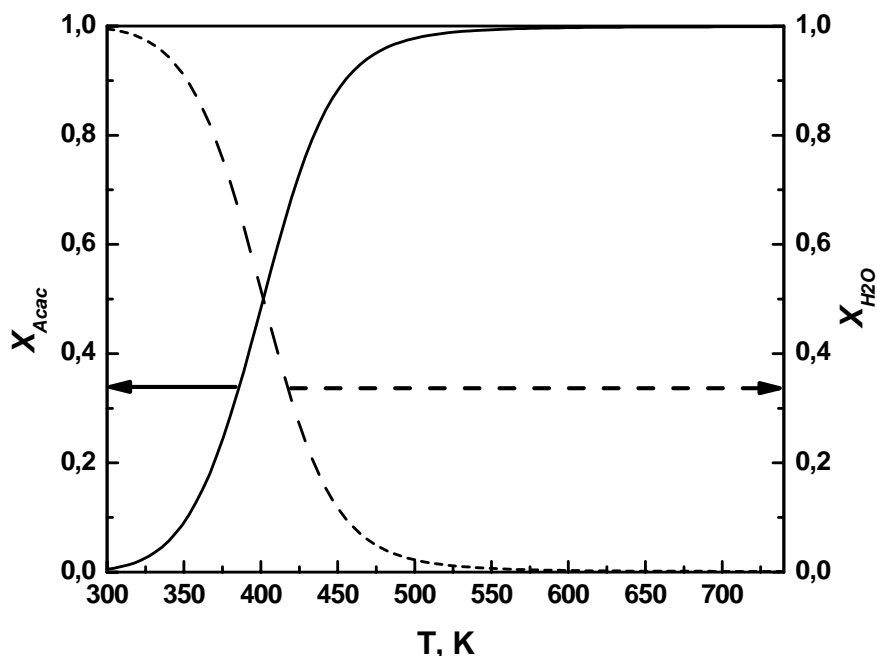


Figure III. 12: Evolutions de la fraction molaire de la vapeur de l'acide acétique et de la vapeur d'eau en fonction de la température.

Les épaisseurs des films déposés à 397 ° C et au-dessus sont de l'ordre de ≥ 367 nm, tandis que les films élaborés à 350 °C et au-dessous sont de l'ordre de ≤ 250 nm. La Figure III. 14 montre l'évolution du taux de croissance des couches de ZnO non dopées obtenues par procédé pulvérisation ultrasonique en fonction de l'inverse de la température du substrat dans le domaine 300-500 °C. On constate une augmentation du taux de dépôt à mesure que l'épaisseur de la couche augmente. En fait, la cinétique de croissance des films de ZnO élaborés par procédé pulvérisation ultrasonique diffère de celles rapportées pour des couches élaborées par pulvérisation pneumatique, employant le même composé source et obtenues sur le même type de substrat. Ici, nous nous devons de dire que, contrairement à ce qui est préconisé par d'autres auteurs, c'est-à-dire que le schéma de réaction passe par réaction primaire et réaction secondaire, la décomposition thermique de l'acétate de zinc dihydrate produisant le ZnO, procède suivant une réaction à une seule étape. Les études conduisant à la détermination du schéma ci-dessus montrent que, lorsqu'on chauffe l'acétate de zinc dihydrate dans une atmosphère humide, des quantités détectables de ZnO sont présentes

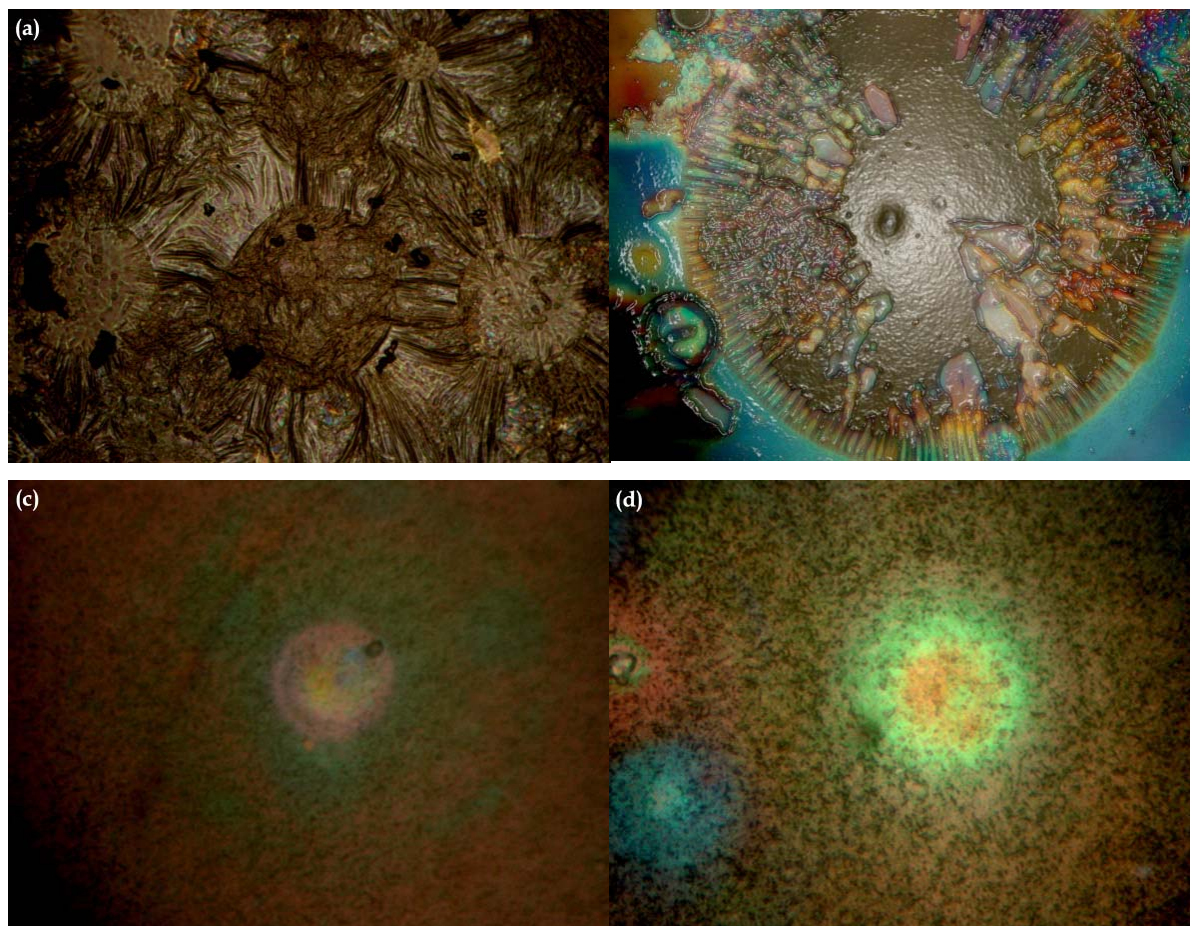


Figure III. 13: Micrographies optiques d'une série représentant la croissance de couches minces à différentes températures; quantité d'eau dans l'SD est 50 ml: (a) $T_s = 135\text{ °C}$ (magnification $\times 100$); (b) $T_s = 194\text{ °C}$ (magnification $\times 400$); (c) $T_s = 350\text{ °C}$ (magnification $\times 400$); (d) $T_s = 400\text{ °C}$ (magnification $\times 400$).

à 140 °C . Vers 300 °C le produit est essentiellement de l'oxyde de zinc avec des traces d'acétate.

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

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

Tableau 3. Le taux de croissance et l'épaisseur des couches minces de ZnO déposé sur substrat de verre à des températures différentes. Quantité d'eau dans la solution de départ est de 50 ml et le débit de la solution est 0.1 ml/min.

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

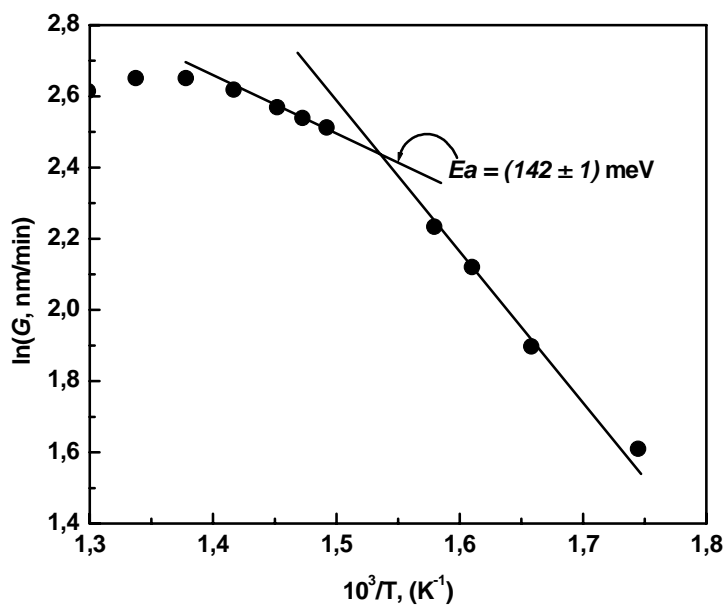


Figure III. 14: Evolution du taux de croissance des couches minces ZnO obtenues par procédé pulvérisation ultrasonique, en fonction de la température de dépôt.

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

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

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

Les mesures effectuées de la vitesse de croissance des couches minces ZnO dans le domaine de température 300-500 °C ont permis d'établir l'expression de la vitesse de dépôt dans le domaine de température 390-436 °C sous la forme :

$$G = (144.18 \pm 1.02) \exp\left(-\frac{(13734 \pm 131) J/mol}{RT}\right), nm/min.$$

Plusieurs régions de températures de croissance sont présentes. Pour de basses températures (au-dessous de 703 K), le taux de croissance des couches augmente de façon exponentielle avec la température du substrat suivant un comportement d'Arrhenius dans lequel le taux de dépôt est contrôlée par un processus actif, tels que l'adsorption, la diffusion de surface, de réaction chimique et de la désorption. Le taux de croissance est donc contrôlé par le transfert de masse et la cinétique de la réaction. L'énergie d'activation pour le dépôt de couches minces ZnO dans cette région (663-703 K) est fixée à (0.142 ± 0.001) eV. Dans la zone intermédiaire (703-723 K), le taux de croissance a atteint son maximum et reste constant, ce qui indique que le taux de croissance est limitée par la diffusion, ce qui conduit à des surfaces très lisses. À des températures plus élevées (au-dessus de 723 K), la courbe logarithmique montre une pente négative.

Chapitre IV

Résultats et

Discussions

Dans ce chapitre nous présentons les résultats de notre travail portant sur la caractérisation de couches minces ZnO non dopées déposées par la technique de pulvérisation ultrasonique. L'influence de la température du substrat sur les différentes propriétés structurales, optiques et électriques a été étudiée ainsi que la composition de la solution de départ.

Les couches minces obtenues ont été caractérisées par différentes techniques. La transmission optique dans l'UV-visible pour la détermination des propriétés optiques fondamentales, en l'occurrence, le gap optique et l'indice de réfraction. La spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) pour avoir plus d'informations sur les divers types de composés présents. La diffraction des rayons X pour l'étude de la structure, la taille des grains. Les observations MEB et la caractérisation par EDS pour l'étude morphologique et le niveau de contamination. Enfin, la technique des quatre pointes pour la conductivité électrique. Notons que ces différentes techniques de caractérisation ont été développées dans le chapitre II.

IV. 1 Les propriétés optiques des couches minces de ZnO

Parmi les techniques de caractérisation qui permettent d'atteindre une connaissance approfondie des matériaux fonctionnels, et d'envisager leur optimisation en vue d'applications, les techniques de spectrométrie FTIR et UV/visible sont des méthodes éprouvées, simples et rapides, qui fournissent des informations sur la nature chimique, les propriétés physico-structurales, et les caractéristiques optiques des matériaux.

Les caractérisations optiques ont été basées sur la spectroscopie de transmission dans l'UV-Visible. Dans cette partie, nous allons décrire le traitement des spectres de transmission optique. Il est alors possible de déduire de ces spectres l'indice de réfraction et sa relation de dispersion $n(\lambda)$, l'épaisseur des films d , le coefficient d'absorption optique $\alpha(\lambda)$, et le gap optique E_{04} .

IV. 1. 1 Traitement des spectres de transmission UV/visible

La spectrométrie UV/visible permet également l'analyse de routine de films minces destinés à des applications en optiques ou en microélectronique (estimation du gap de films semiconducteurs, des pertes optiques par diffusion ou absorption d'un dépôt,...)

Exemples d'utilisation de la technique

- Mesure précise de l'épaisseur et des indices réel et complexe du dépôt de couches minces optiques déposées sur substrat transparent (mesure en transmission) ou non (mesure en réflexion) par l'exploitation des franges d'interférence produites par les réflexions multiples aux interfaces film/air et film/substrat.

- Obtention de la courbe de dispersion d'indice en fonction de la longueur d'onde pour des couches suffisamment épaisses et/ou présentant un indice suffisamment élevé grâce au nombre et à l'intensité des franges d'interférence.

La spectrométrie UV/visible est donc complémentaire d'autres méthodes de mesure optique de l'épaisseur et de l'indice de réfraction telles que l'ellipsométrie.

Si I_0 représente l'intensité du faisceau incident sur l'échantillon et I représente l'intensité transmise par l'échantillon alors le rapport I/I_0 est appelé la transmittance T de l'échantillon. Généralement, cette grandeur est multipliée par 100 ce qui donne donc le pourcentage de transmittance de l'échantillon. Si l'échantillon à caractériser est placé dans une cellule d'épaisseur L (exprimée en cm) et possède une concentration c (exprimée en g.l^{-1}), l'équation fondamentale gouvernant l'absorption du rayonnement incident s'écrit [65]:

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-aLc} \quad (1).$$

La grandeur a est une constante décrivant l'absorptivité de l'échantillon à une longueur d'onde donnée. La quantité aLc est appelé absorbance, A . L'équation 1 peut se réécrire sous la forme suivante :

$$\frac{I}{I_0} = \exp[-\alpha L] \quad (2),$$

où a (en cm^{-1}) est appelé coefficient d'absorption optique de l'échantillon. Les équations 1 et 2 sont généralement appelées loi de Beer-Lambert.

On va traiter le spectre de transmission des couches minces de ZnO déposées sur un substrat de verre par la technique USP à la température, $T_s = 330$ °C, le temps de dépôt est de 30 min et pendant le dépôt, la solution s'est tenue à un débit constant de 0.5 ml / min. Pour traiter ce spectre, nous nous basons sur les expressions de la transmission obtenues par Swanepoel [66]. La Figure IV. 1 montre le spectre de transmission d'une couche mince poreuse d'oxyde de zinc ($d = 595$ nm) déposée sur un substrat de verre par la technique USP. Sur ce spectre, on observe deux régions bien distinctes :

- Une région présentant des franges d'interférences où les extrema gardent des valeurs sensiblement constantes (région de transparence) dont l'exploitation nous permet de déterminer à la fois l'indice de réfraction de la couche et son épaisseur.
- Une région où l'absorption devient de plus en plus grande, ce qui se traduit par un amortissement progressif des franges d'interférences et une forte décroissance de la transmittance.

L'exploitation du spectre permet de remonter précisément à l'épaisseur du dépôt (595 nm) et à son indice $n = 1.75$ à 600 nm. La position des extrema permet également de remonter à la courbe de dispersion d'indice du dépôt.

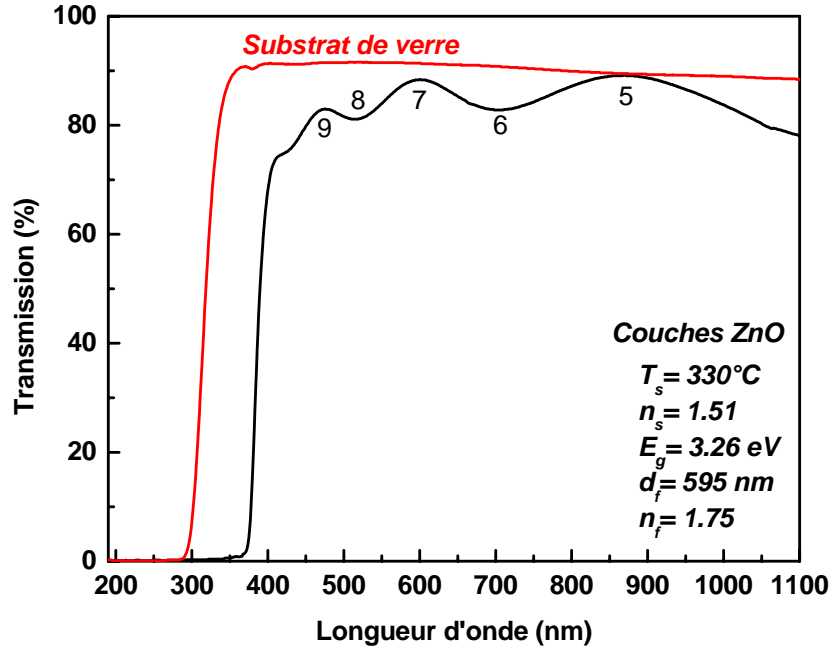


Figure IV. 1 : Spectre de transmission UV-visible d'un film de ZnO déposé par la technique USP. L'ordre de chacun des extrema du spectre est indiqué, le spectre de transmission en rouge représente le substrat.

Notre situation expérimentale est celle d'une couche mince semi transparente (supposée "idéale") d'épaisseur d déposée sur un substrat épais transparent d'épaisseur D , l'ensemble étant baigné dans l'air (Figure IV. 2). Sachant que les propriétés optiques d'un matériau homogène et isotrope sont entièrement décrites par son indice de réfraction complexe $\tilde{n} = n + ik$ où n est l'indice de réfraction réel et k l'indice d'extinction, ce dernier étant relié au coefficient d'absorption optique par la relation $\alpha = 4\pi k/\lambda$, l'expression de la transmission de l'ensemble film+substrat dans la région de faible absorption s'écrit:

$$T_{film} = \frac{A e^{-\alpha d}}{B - C \cos \phi e^{-\alpha d} + D e^{-2\alpha d}} \quad (4)$$

où

$$A = 16n_1^2 n_2, \quad B = (1 + n_1)^3 (n_1 + n_2^2), \quad C = 2(1 - n_1^2)(n_2^2 - n_1^2), \quad D = (n_1 - 1)^3 (n_1 - n_2^2), \quad \phi = \frac{4\pi n_1 d}{\lambda}$$

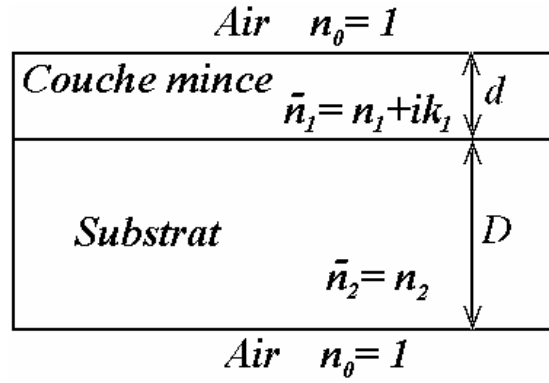


Figure IV. 2 : Modélisation de l'ensemble film+substrat baignant dans l'air.

L'indice de réfraction du substrat, n_2 peut être calculé à partir de la relation

$$n_2 = \frac{1}{T_s} + \left(\frac{1}{T_s^2} - 1 \right)^{\frac{1}{2}},$$

où $T_s=92\%$ est la transmission du substrat, qui donne un indice de réfraction $n_2=1.51$.

L'équation 4 se réduit alors dans la région de plus forte absorption à :

$$T_{film} = \frac{A}{B} e^{-\alpha d} \quad (5).$$

Cette dernière relation est valable à condition que l'indice d'extinction k_1 soit très faible devant l'indice de réfraction n_1 , ce qui est justifié pour nos couches dans le domaine spectral considéré. Ces deux expressions de la transmission nous permettent de traiter avec des approximations convenables la zone de transparence et la zone de forte absorption des spectres obtenus.

IV. 1. 2 Détermination de l'indice de réfraction et de l'épaisseur

Les extrema des franges d'interférences apparaissent à des longueurs d'onde telles que :

$$n_1 d = \frac{m \lambda_M}{4} \quad \text{pour un maximum}$$

$$n_1 d = (m+1) \frac{\lambda_m}{4} \quad \text{pour un minimum} \quad (6)$$

où m représente l'ordre d'interférence. Pour déterminer l'ordre du premier maximum, on repère les positions de deux extrema successifs en supposant le produit $n_1 d$ sensiblement constant (ce qui est vrai, la dispersion de l'indice étant faible dans cette zone).

Le rapport, $\frac{\lambda_M}{\lambda_m} = \frac{m+1}{m}$, nous permet de remonter à l'ordre m du maximum pris en compte et de déterminer ainsi l'ordre de chacun des extrema du spectre. En reprenant l'expression de la transmission établie pour la zone de transparence, on remarque que cette transmission oscille entre deux enveloppes correspondant aux extrema des franges d'interférences (obtenus lorsque $\cos\phi = \pm 1$). En prenant une valeur sur chacune de ces enveloppes pour une même longueur d'onde (notées T_M et T_m) il vient :

$$(n_1^2)^2 - n_1^2 \left(1 + n_2^2 + \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_M} \right) 4n_2 \right) + n_2^2 = 0 \quad (7).$$

Il suffit de résoudre cette équation du second degré pour connaître l'indice de la couche. On peut ainsi déterminer les valeurs de l'indice pour tous les extrema. Résoudre l'équation (7) par rapport à n_1 donne

$$n_1 = \left[N + (N^2 - n_2^2)^{\frac{1}{2}} \right]^{\frac{1}{2}}$$

où

$$N = 2n_2 \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{n_2^2 + 1}{2}$$

En utilisant une méthode des moindres carrés, on peut alors ajuster les résultats expérimentaux à l'aide de la relation de dispersion de Cauchy (sans signification physique) :

$$n(\hbar\omega) = a_0 + a_1(\hbar\omega - E_0) + a_2(\hbar\omega - E_0)^2$$

ou bien l'approximation de Cauchy pour n [$k=0$] en visible

$$n = a_0 + \frac{a_1}{\lambda^2} + \frac{a_2}{\lambda^4}, \quad (8)$$

où E_0 est l'énergie correspondant à une longueur d'onde λ_0 choisie arbitrairement dans la région où la transmission moyenne est constante. Le premier ajustement nous donne alors l'indice a_0 correspondant à λ_0 ainsi que les paramètres a_1 et a_2 . Comme les indices des milieux entourant la couche sont connus, on calcule la valeur de la transmission moyenne de l'ensemble film + substrat pour λ_0 (Transmission correspondant à des réflexions multiples incohérentes dans le film) [66] :

$$T_\alpha = \frac{Ae^{-\alpha d}}{\left[(B - Ce^{-\alpha d} + De^{-2\alpha d})(B + Ce^{-\alpha d} + De^{-2\alpha d}) \right]^{\frac{1}{2}}}, \quad (9)$$

valeur qui sera ajustée sur celle déterminée expérimentalement en prenant la moyenne géométrique des enveloppes inférieure et supérieure des extrema (figure IV. 3) :

$$T_\alpha = \sqrt{T_m T_M} \quad (10)$$

$$T_M = \frac{Ae^{-\alpha d}}{(B - Ce^{-\alpha d} + De^{-2\alpha d})}$$

$$T_m = \frac{Ae^{-\alpha d}}{(B + Ce^{-\alpha d} + De^{-2\alpha d})}$$

Cet ajustement donne une nouvelle valeur de a_0 et on procède ainsi de suite par itérations successives. Le produit $n_1 d$ devant rester constant, on impose ainsi aux paramètres a_1 et a_2 de varier dans le même sens que a_0 , et à l'épaisseur de varier dans le sens inverse :

$$\frac{a_0'}{a_0} = \frac{a_1'}{a_1} = \frac{a_2'}{a_2} = \frac{d_0'}{d} \quad (11).$$

De cette manière, l'indice de la couche et son épaisseur est déterminé avec une précision avoisinant le pour cent (Figure IV. 4 et Tableau IV. 1).

L'addition de l'inverse des équations (10) donne

$$\frac{2T_M T_m}{T_M + T_m} = \frac{Ax}{B + Dx^2} \text{ avec } x = e^{-\alpha d} \quad (12).$$

Résoudre (12) par rapport à x

$$x = \frac{F - \left[F^2 - (n_1^2 - 1)^3 (n_1^2 - n_2^2) \right]^{\frac{1}{2}}}{(n_1 - 1)^3 (n_1 - n_2^2)} \quad \text{où } F = \frac{4n_1^2 n_2 (T_M + T_m)}{T_M T_m}$$

Le coefficient d'absorption $\alpha(\lambda)$ peut être calculer à partir de x on utilisant la relation suivante:

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{d} \ln x$$

Tableau IV. 1: Données de transmittance correspondant aux extrema de la courbe

Ordre des extrema	λ , nm	T_M	T_m	ns	n_{film}
5	869.12	0.8921	0.8095	1.529	1.826
6	704.66	0.8881	0.8181	1.517	1.776
7	599.47	0.8839	0.8194	1.508	1.752
8	516.78	0.8517	0.8064	1.504	1.707
9	471.05	0.8297	0.7844	1.509	1.707

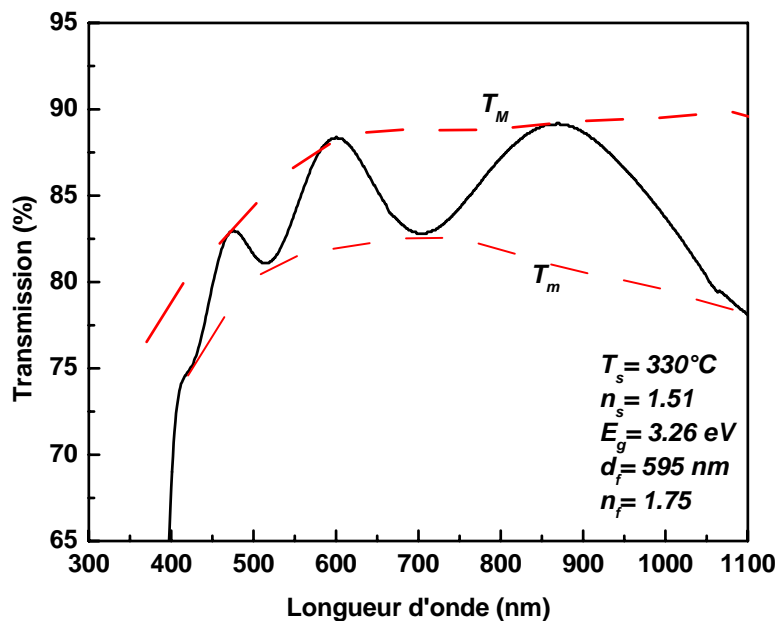


Figure IV. 3: Spectre de transmission UV-visible d'un film de ZnO déposé par la technique USP d'épaisseur 595 nm, indiquant des enveloppes inférieure T_m et supérieure T_M des extrema en rouge.

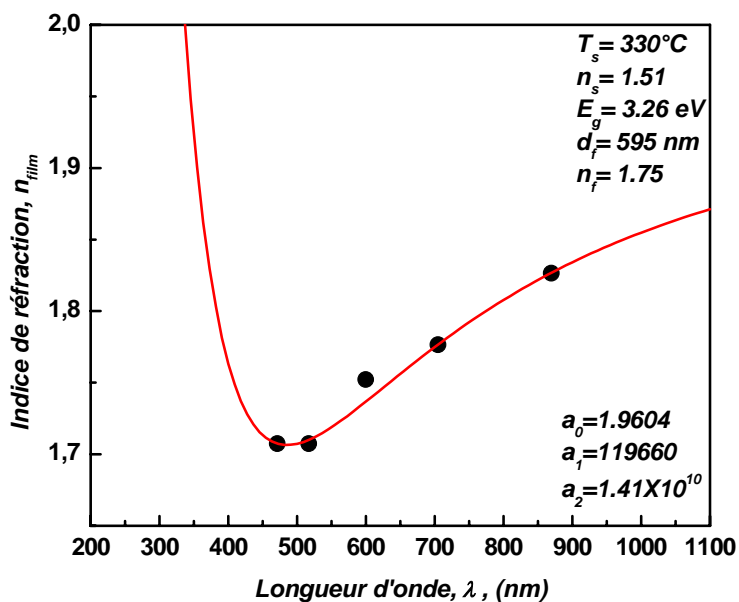


Figure IV. 4: Comparaison entre les valeurs expérimentales de la partie réelle de l'indice de réfraction et celles déduites de l'ajustement théorique utilisant l'équation 8 (rouge, Cauchy fit) pour une couche de ZnO déposé par la technique USP.

IV. 1. 3 Détermination du coefficient d'absorption optique α

La transmission dans la zone de plus forte absorption est de la forme $Ke^{-\alpha d}$ où K dépend des indices de réfraction de la couche et du substrat. L'épaisseur de la couche et la dispersion de l'indice ont été déterminées lors de l'analyse de la zone de transparence. L'utilisation de l'extrapolation de l'indice dans la zone de plus forte absorption s'avère justifiée par le fait que la détermination du coefficient d'absorption est peu sensible à la valeur exacte de l'indice de réfraction. On calcule alors K et on tire α par l'expression :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{K}{T_{film}} \right) \quad (12).$$

Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, si l'on connaît l'épaisseur d de la couche, on peut déterminer la variation du coefficient d'absorption α en fonction de la longueur d'onde, à partir de la transmittance T , en utilisant la loi $\alpha = (1/d) \ln (1/T)$.

Pour un gap direct tel que celui du ZnO, α s'exprime en fonction du gap E_g selon l'équation suivante : $(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$. Le gap optique de ZnO a été évalué par extrapolation de la partie linéaire de la courbe $(\alpha h\nu)^2 = 0$, comme indiqué dans la Figure IV. 5. La valeur de l'énergie de la bande interdite E_g est de 3.26 eV. Cette valeur est en bon accord avec celle déjà publiée par d'autres auteurs ($E_g = 3.24 \pm 0.10$ eV) [67, 68].

Selon la règle d'Urbach (F. Urbach, Phys. Rev. 92 (1953) 1324), la queue de la courbe d'absorption exponentielle observée dans la plupart des matériaux est interprétée en termes de fluctuations thermiques dans la bande interdite. A basse énergie, l'absorption résulte de transitions entre états localisés de la bande interdite. Elle est très peu intense et la région spectrale correspondante est considérée comme transparente. A moyenne énergie, l'absorption résulte de transitions entre états localisés en bord de bande de valence et de conduction, qui résultent de la structure partiellement désordonnée du matériau, et états étendus de la bande opposée. La forme expérimentale du coefficient d'absorption dans cette zone appelée "queue d'Urbach" semble bien décrite par une loi du type [69]:

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

E_{Urb} mesure l'extension de la queue d'Urbach et constitue une mesure indirecte du désordre de structure. On peut déduire de nos mesures (Figure IV. 6) une valeur d'environ 77 meV pour E_{Urb} . Cette valeur est essentiellement indépendante de la température de dépôt pour nos échantillons déposés par la technique USP. Cette énergie vaut environ 30 meV [70] pour le ZnO monocristallin (après un recuit à l'air). Ce paramètre étant lié au

désordre dans le matériau, cela indique que notre dépôt est peu désordonné par rapport au monocristal.

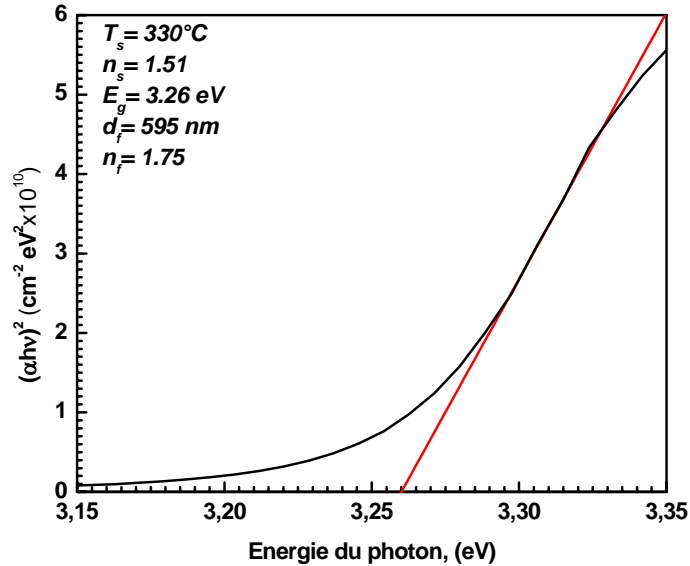


Figure IV. 5: $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ avec un ajustement de la région linéaire.

L'interception est le gap optique du film ZnO déposé par la technique USP.

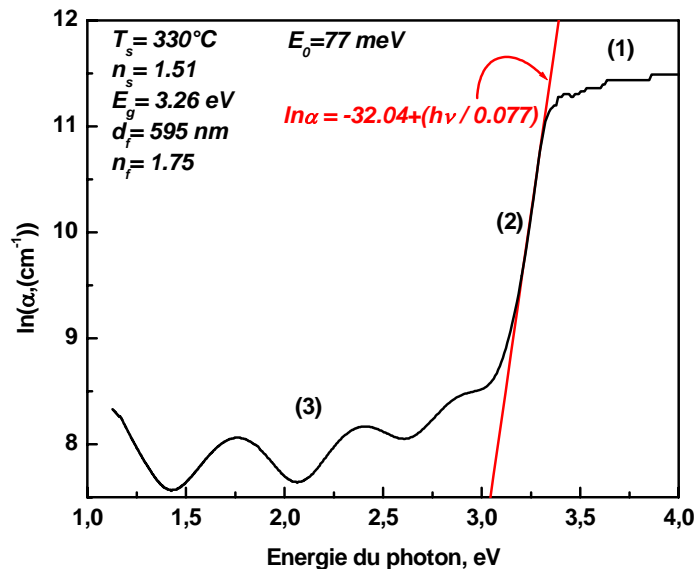


Figure IV. 6: $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$ avec un ajustement de la région linéaire. La pente est l'inverse du paramètre de désordre d'Urbach pour le film ZnO déposé par la technique USP. Régions où se produisent différents types de phénomènes d'absorption optiques : (1)

absorption par les excitons, (2) absorption fondamentale (transition de la bande de valence vers la bande de conduction et queue d'Urbach) et (3) absorption d'impureté.

IV. 2 Interprétation des spectres infrarouges des couches minces ZnO

Les pastilles sont analysées avec un spectromètre Perkin-Elmer à transformée de Fourier, avec une résolution de 8 cm^{-1} , en accumulant 120 spectres (conditions de routine). Tous les spectres sont enregistrés en mode absorbance, donnant ainsi une échelle linéaire pour les mesures quantitatives. L'appareil est équipé d'un système de réduction du trajet optique dans l'air afin de minimiser les perturbations liées à l'air ambiant (humidité, CO_2). La figure IV. 7 donne un exemple de spectre de ZnO ainsi obtenu.

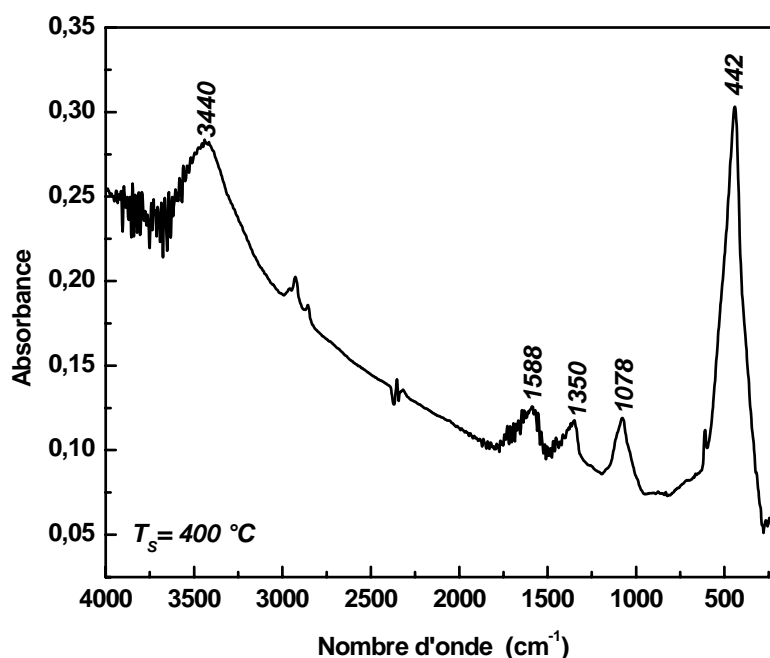


Figure IV. 7: Spectres infrarouges à transformée de Fourier du produit gratté de couches minces ZnO déposées sur substrat en verre par la technique USP.

IV. 2. 1 L'anion carboxylate

L'anion carboxylate à deux liaisons $\text{C} \equiv \text{O}$ fortement couplée avec une force de liaison intermédiaire entre $\text{C} = \text{O}$ et $\text{C} - \text{O}$. L'anion carboxylate donne naissance à deux bandes: une forte bande d'élongation asymétrique de 1650 cm^{-1} à 1550 cm^{-1} et une bande d'élongation symétrique plus faible dans la région $1400 - 1300 \text{ cm}^{-1}$. Ces absorptions correspondent aux vibrations asymétrique et symétrique du groupe R-COO^- . Parmi ces deux bandes, la bande autour de 1600 cm^{-1} est la plus indicative puisque l'absorption symétrique se trouve dans la région d'empreinte digitale (fingerprint region).

Les groupements acétates présentent plusieurs types de coordination : unidentate, bidentate pontant ou chélatant, symétrique ou asymétrique [71] (Tableau IV. 2). Le type de coordination des groupements acétates est déterminé par une analyse fine des modifications observées dans les spectres infrarouges. Le type de coordination unidentate ou bidentate est déduit de la mesure des fréquences des bandes relatives aux vibrations d'élongation des liaisons carbone - oxygène. En effet, les fréquences correspondantes et la différence $\Delta\nu$, entre les fréquences des vibrations anti-symétrique $\nu_{anti-sym COO}$ et symétrique $\nu_{sym COO}$ pour les acétates de type bidentate et entre $\nu_{C=O}$ et ν_{C-O} pour ceux de type unidentate, dépendent fortement de la nature complexante du groupement acétate lié à un atome donné [72].

Tableau IV. 2: Différents types de coordination possibles des groupements acétates.

Coordination	Structure proposée
Unidentate	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{O} - \text{Zn} \end{array}$
Bidentate chélatant	
Bidentate pontant	

Les bandes correspondant aux vibrations $\nu_{C=O}$ des groupements unidentates, sont principalement situées entre 1625 et 1771 cm^{-1} tandis que celles associées aux groupements bidentates sont situées entre 1537 et 1639 cm^{-1} [73, 74] (Tableau IV. 3). La valeur de $\Delta\nu$ la plus élevée, généralement supérieure à 200 cm^{-1} , correspond aux groupements acétates unidentates [75] et les valeurs les plus faibles sont observées pour les groupements acétates bidentates chélatants.

IV. 2. 2 Etude des spectres infrarouges à transformée de Fourier

La Figure IV. 8 montre des spectres infrarouges à transformée de Fourier de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, et couches minces ZnO ($T_s = 400^\circ\text{C}$). La bande à 518 cm^{-1} , typique de l'acétate de zinc, indique une augmentation en intensité avec la déshydratation, puis reste constante, et enfin dropé avec la décomposition au moment où le groupe acétate devait disparaître. Concomitante avec les autres bandes, la bande à 442 cm^{-1} caractéristique de ZnO montre une augmentation en intensité et croit en douceur après la décomposition (Figure IV. 9), ce qui indique la formation de ZnO.

Les spectres FT-IR (Figure IV. 9) des couches minces ZnO ont été étudiés dans le mode d'absorbance. D'après la Figure IV. 9 qu'outre les bandes d'absorptions de Zn-O à

Tableau IV. 3: Valeurs des fréquences de vibration $\nu_{anti-sym COO}$ et $\nu_{sym COO}$ et de

$$\Delta\nu = \nu_{anti-sym COO} - \nu_{sym COO} \text{ (Me = CH}_3 \text{ et Et = CH}_3\text{CH}_2\text{) [74].}$$

Vibration Type de coordination	Composé	$\nu_{anti-sym COO}$ ou $\nu_{C=O}$ (cm ⁻¹)	$\nu_{sym COO}$ ou ν_{C-O} (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)
Unidentate	CH ₃ COOCH ₃	1771	1248	523
	Me ₃ Si(O ₂ CCH ₃)	1725	1267	458
	Me ₃ Ge(O ₂ CCH ₃)	1698	1267	431
	Et ₃ Sn(O ₂ CCH ₃)	1655	1302	353
	Pb ₃ Pb(O ₂ CCH ₃)	1625	1311	314
Bidentate pontant	Zn ₄ O(O ₂ CCH ₃) ₆	1600	1441	159
	Be ₄ O(O ₂ CCH ₃) ₆	1639	1483	156
	(Cu ₂ (O ₂ CCH ₃) ₄).2H ₂ O	1603	1418	185
	(Cr ₂ (O ₂ CCH ₃) ₄).2H ₂ O	1591	1420	171
Bidentate chélatant	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂ .2H ₂ O	1550	1456	94
	Na(UO ₂ (O ₂ CCH ₃) ₃)	1537	1472	65

environ 442 cm⁻¹ et 1078 cm⁻¹ [76, 77], deux bandes à 1588 et 1350 cm⁻¹ sont observées, lesquelles ont coïncidé avec celles typiquement observées pour le groupe acétate complexé avec du métal comme le zinc et correspondent à C = O et C-O stretching, respectivement [75]. Cela indique qu'une petite quantité d'acétate de zinc qui n'est pas décomposée dans le temps a été restée à la surface du film ZnO.

La valeur de $\Delta\nu$ est de 238 cm⁻¹, pour les couches minces déposées à des températures de substrats comprises entre 300 et 410 °C et qui est supérieure à 200 cm⁻¹, correspond aux groupements acétates unidentates.

$$\Delta\nu = \nu_{anti-sym COO} - \nu_{sym COO} = 1588 - 1350 = 238 \text{ cm}^{-1}$$

La valeur de $\Delta\nu$ est de 108 cm⁻¹, pour l'acétate de zinc, correspond aux groupements acétates bidentates.

$$\Delta\nu = \nu_{anti-sym COO} - \nu_{sym COO} = 1558 - 1450 = 108 \text{ cm}^{-1}$$

Selon les positions des pics des liaisons C=O et C-O et la différence de fréquence entre eux, on peut estimer que le type de coordination pour le résiduelle CH₃COO⁻ complexés avec du zinc métallique à la surface des couches minces ZnO est unidentate.

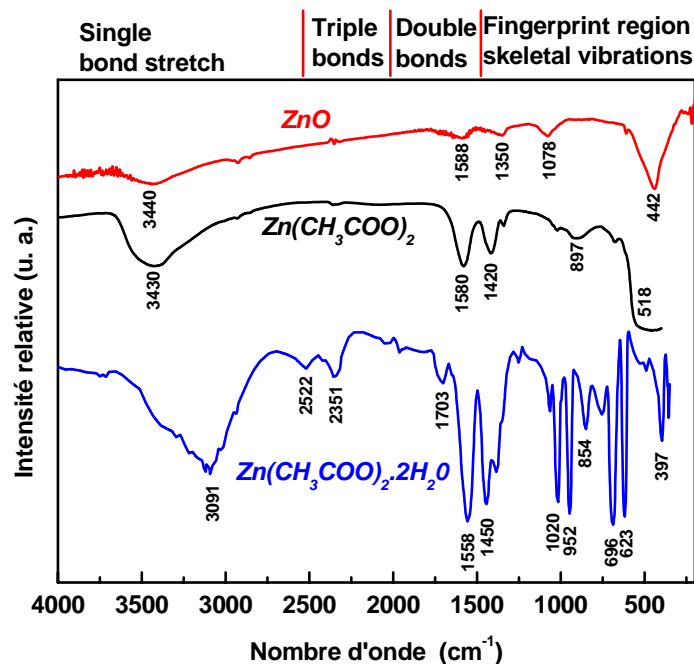


Figure IV. 8: Spectres infrarouges à transformée de Fourier de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, et couches minces ZnO ($T_s = 400^\circ\text{C}$). A. Elongation asymétrique de l'anion carboxylate $\text{C}(\equiv\text{O})_2$, 1558 cm^{-1} . B. Elongation symétrique de l'anion carboxylate $\text{C}(\equiv\text{O})_2$, 1450 cm^{-1} .

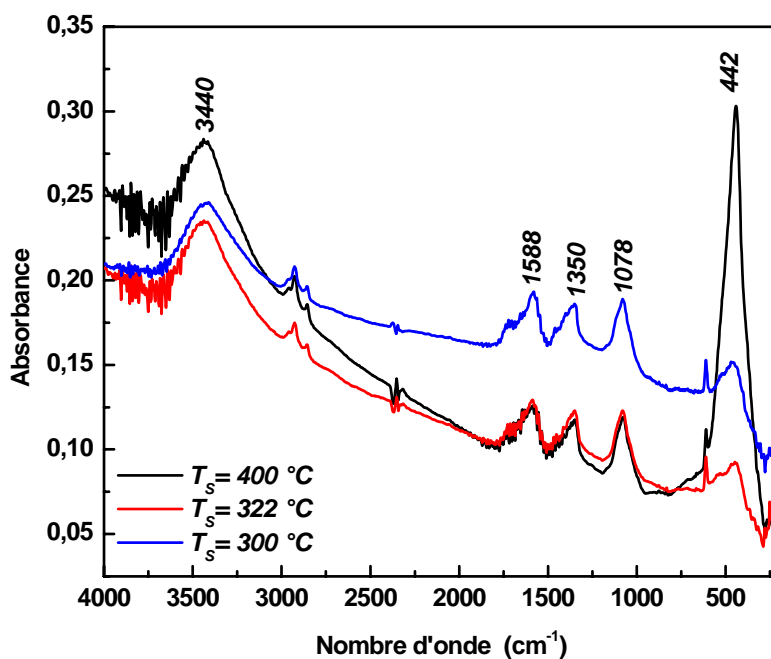


Figure IV. 9: Spectres infrarouges à transformée de Fourier du produit gratté de couches minces ZnO déposées sur substrat en verre par la technique USP.

IV. 3 Propriétés structurales des couches minces ZnO

Durant la croissance des couches minces de ZnO il est d'importance primaire de contrôler l'orientation préférentielle pour chaque application. ZnO ayant l'orientation (0 0 2) perpendiculaire au substrat est spécialement intéressant pour les applications piézoélectriques tandis que l'orientation (1 0 0) est particulièrement bénéfique pour l'application comme contacte ohmique transparent (TCO).

La morphologie des couches minces a été examinée en utilisant un (TS5130MM) microscope électronique à balayage (MEB). L'analyse de la composition des domaines choisis a été déterminée par un système attaché de spectroscopie X à énergie dispersive (EDS). L'analyse structurale des couches minces ZnO est faite par la diffraction de rayons X (XRD) où les données sont recueillies sur un diffractomètre Seifert XRD 3003-TT utilisant la radiation $\text{CuK}\alpha$.

IV. 3. 1 Orientation cristallographique des couches minces ZnO

A partir des analyses aux rayons X réalisées sur nos films, nous avons examiné l'orientation cristallographique et déterminé la taille moyenne des grains pour les couches que nous avons élaborées.

Pour mieux comprendre le processus de décomposition au cours de l'USP, une série d'échantillons ont été déposés sur des substrats de verre et la quantité d'eau dans la solution de départ est de 50 ml à des températures comprises entre 194 et 415 ° C. La quantité d'eau dans la solution de départ est de 50 ml.

L'analyse par diffraction de rayons X, obtenu pour 2θ scans entre 20° et 70°, a confirmé que les films minces de ZnO déposés sur des substrats de verre sont polycristallins et ont conservé une structure hexagonale de type wurtzite. Les pics de diffraction sont facilement indexés sur la base de la structure hexagonale de ZnO (P63/mc, $a = 3,249 \text{ \AA}$, et $c = 5,206 \text{ \AA}$, JCPDS 36-1451).

La Figure IV. 10 montre les diagrammes de diffraction des couches de ZnO non dopées, élaborées à différentes températures du substrat. On remarquera l'évolution des intensités des différents pics de diffraction. Cela indique que l'orientation des grains est modifiée par la température de dépôt.

Les films montrant une forte orientation [1 0 0] quand la température du substrat est inférieure ou égale à 350 °C. Quand T_s dépasse les 350 °C, d'autres pics des plans tels que (1 0 0); (0 0 2) et (1 0 1) se développent également. L'élévation de la température du substrat change l'orientation préférentielle de [1 0 0] à [0 0 2] avec une phase intermédiaire semblable à la structure de la poudre. Il est clair, d'après la Figure IV. 10,

que l'augmentation de la température, T_s , permet aux films d'adapter une orientation préférentielle avec l'axe c (0 0 2) perpendiculaire au substrat.

Afin d'examiner le degré d'orientation préférentielle des grains, nous avons tout d'abord normalisé l'intensité des pics de chaque diagramme de diffraction. Pour normaliser l'intensité des pics d'un diffractogramme, nous avons pris comme unité de référence le pic le plus intense de ce diagramme. De cette manière, les intensités des autres pics de ce même diagramme peuvent être exprimées comme une fraction de l'amplitude du pic le plus intense. Puis, nous avons comparé ce diagramme normalisé à celui des poudres de ZnO (d'après la fiche ASTM-JCPDS). Les rapports d'intensités entre les pics du diagramme normalisé et les pics du diagramme de poudres sont finalement normalisés à leur tour, ceci afin de pouvoir comparer entre eux les différents diagrammes. On peut, de cette manière, suivre l'évolution du degré d'orientation des grains dans les différents films.

Or, le ZnO cristallise dans la structure de la wurtzite, dont l'axe c est perpendiculaire au plan de base (le plan (0 0 2) de la structure). Une méthode pour déterminer la position relative de l'axe c par rapport au substrat consiste, donc, à calculer le rapport entre l'intensité normalisée de chaque pic et l'intensité normalisée du pic correspondant à la direction (0 0 2). La Figure IV. 11 montre l'évolution de ces rapports en fonction de la température du substrat pour quelques directions particulières (celles ayant les intensités normalisées les plus élevées). Il est évident que la direction préférentielle de croissance des grains est sensiblement affectée par la température de dépôt. En dessous de $T_s = 370$ °C, les couches poussent avec l'axe c des grains parallèle au substrat; au dessus cette température, les films poussent avec l'axe c des grains perpendiculaire au substrat. Ce comportement est semblable à celui observé par d'autres auteurs [78, 79] pour des films de ZnO non dopés élaborés par spray sur des substrats en verre.

IV. 3. 2 Effet de l'eau sur les propriétés structurales des couches minces ZnO

Pour étudier l'effet de la quantité d'eau, dans la solution de départ (SD), sur la structure cristalline des couches minces, plusieurs dépôts ont été effectués à partir de solution contenant 6; 30; 50 et 100 ml à 330 °C. La Figure IV. 12 montre les spectres de diffraction de rayon X des couches minces déposées à 330 °C et à quantité d'eau variable dans la solution de départ. Tous les films étudiés sont polycristallins avec [1 0 0] comme orientation préférentielle excepté l'échantillon déposé à partir de la solution contenant 100 ml d'eau. Les résultats montrent que les couches minces sont polycristallines puisque le pic intense de diffraction apparaît dans le spectre (sauf l'échantillon déposé à partir de la solution contenant 100 ml d'eau) correspondant au plan (1 0 0), d'autres faibles pics de

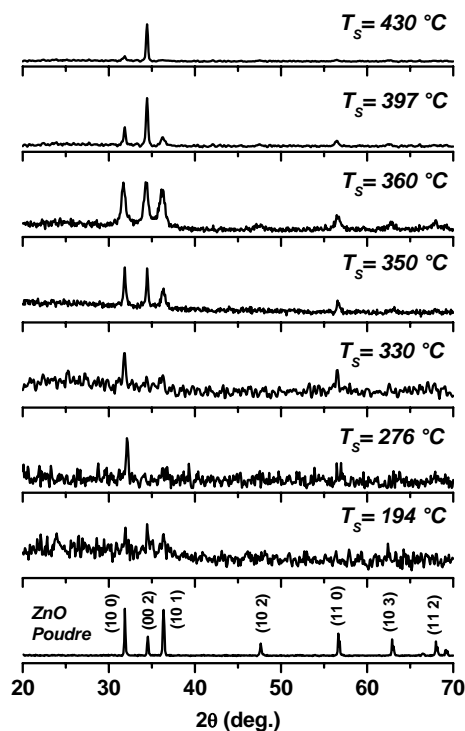


Figure IV. 10: Diagrammes de diffraction de rayons X des couches de ZnO non dopées.

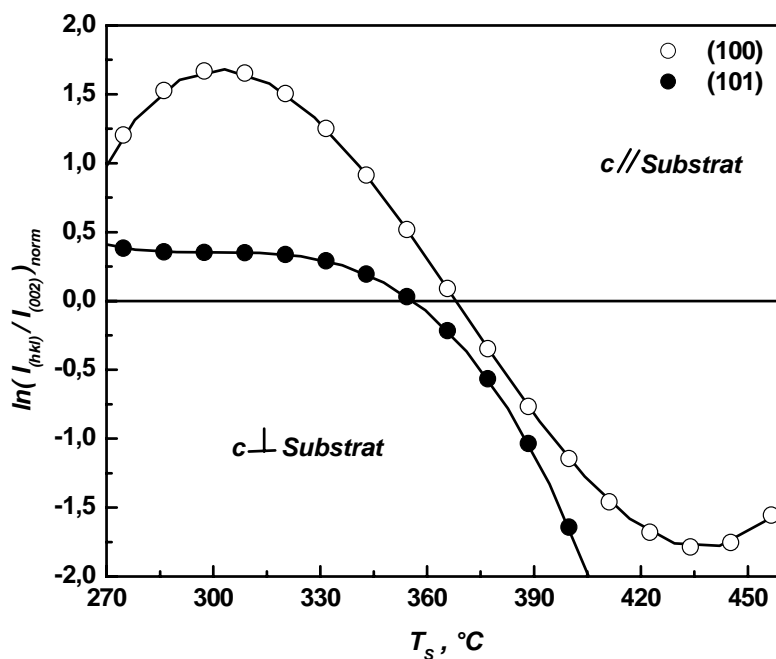


Figure IV. 11: Orientation cristallographique des grains dans les couches de ZnO non dopées: influence de la température du substrat.

la phase de ZnO et trois pics supplémentaires qui provient peut-être de la présence de composés organiques résiduels. Ces couches minces contiennent généralement de grandes quantités de composés organiques résultant de la décomposition incomplète de la source métal organique (acétate de zinc) [80]. Avec une augmentation de la quantité d'eau dans l'SD, les pics de diffractions relatifs des couches minces de ZnO émergent correspondant aux plans (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1) et (1 1 0) de la phase hexagonale de ZnO. Ceci signifie que les couches minces peuvent cristalliser et la contamination par les composés résiduels, contenant du carbone, disparaissent presque complètement quand la quantité d'eau atteint 100 ml. Cette disparition des pics liés à la contamination n'est pas totalement complète mais devient imperceptibles due peut être aux fortes intensités des pics relatifs à ZnO ou bien la quantité contaminante est indétectable par les rayons X. Ainsi on peut suggérer que l'augmentation d'eau dans la solution de départ est efficace pour l'amélioration de la cristallinité des couches minces de ZnO.

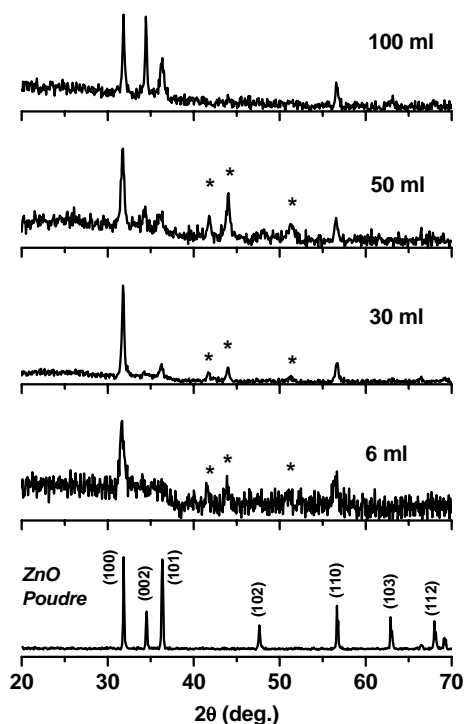


Figure IV. 12: Spectres de diffraction de rayon X des couches minces ZnO déposées à 330 °C et à quantité d'eau variable dans la solution de départ.

IV. 3. 3 Evolution des caractéristiques structurales

Afin d'explorer la dépendance de propriétés structurales sur la température du substrat, nous avons étudié l'évolution des caractéristiques structurales telles que la structure cristalline et la morphologie de la surface à l'aide d'XRD et MEB. Les Figures IV. 13-16 affichent quatre spectres XRD et micrographies MEB des films déposés à 320, 350, 400 et 430 °C pour illustrer la morphologie de la surface et la structure cristalline des films déposés à des températures différentes par pulvérisation ultrasonique. Ces films montrent différentes morphologies de la surface des grains, qui sont tributaires de la température de dépôt.

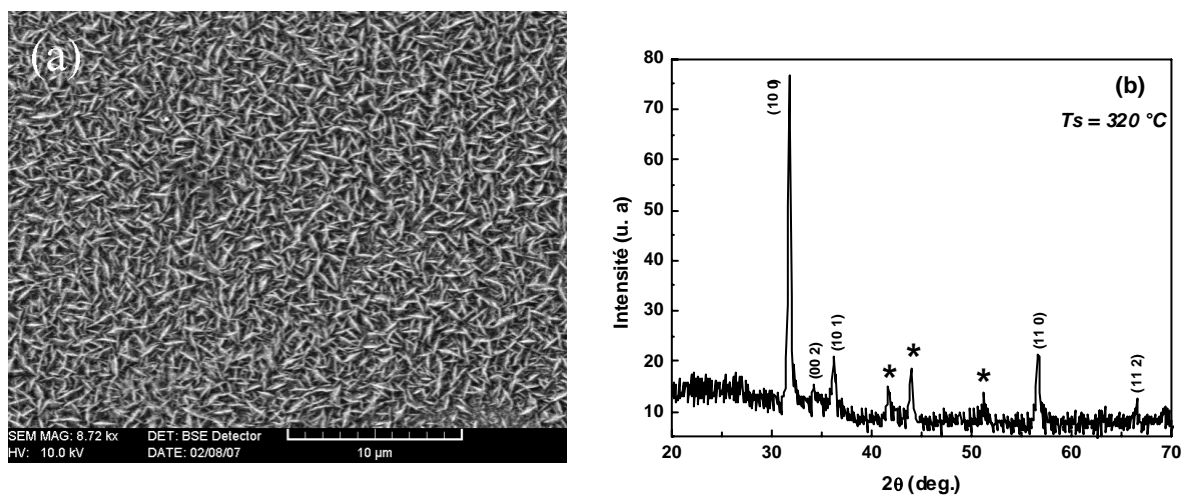


Figure IV. 13: Spectre XRD (a) et micrographie MEB (b) des couches minces de ZnO déposées à $T_s = 320$ °C.

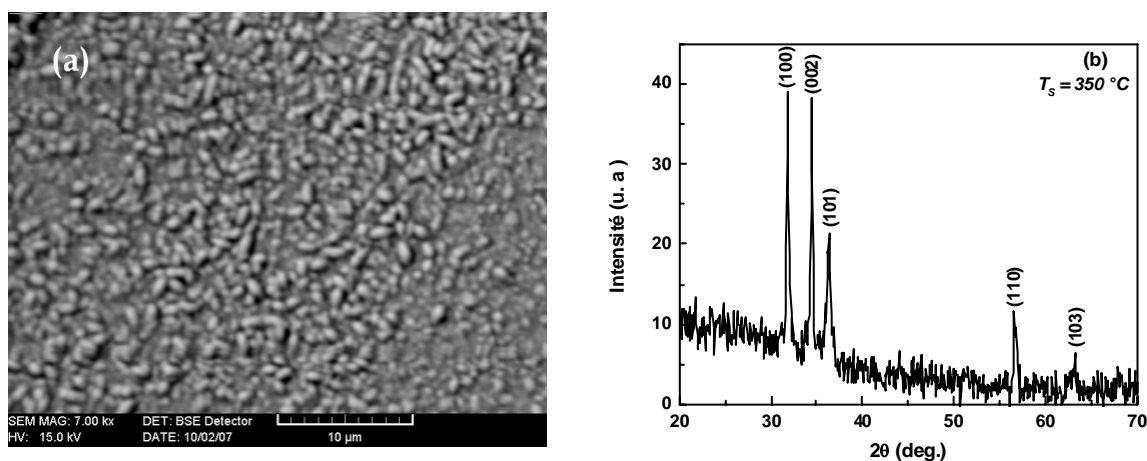


Figure IV. 14: Spectre XRD (a) et micrographie MEB (b) des couches minces de ZnO déposées à $T_s = 350$ °C.

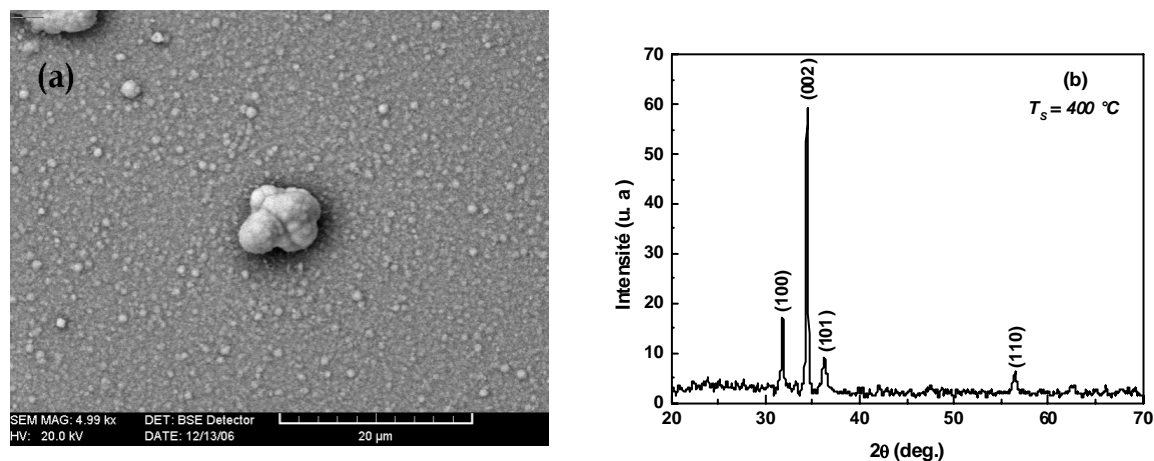


Figure IV. 15: Spectre XRD (a) et micrographie MEB (b) des couches minces de ZnO déposées à $T_s = 400$ °C.

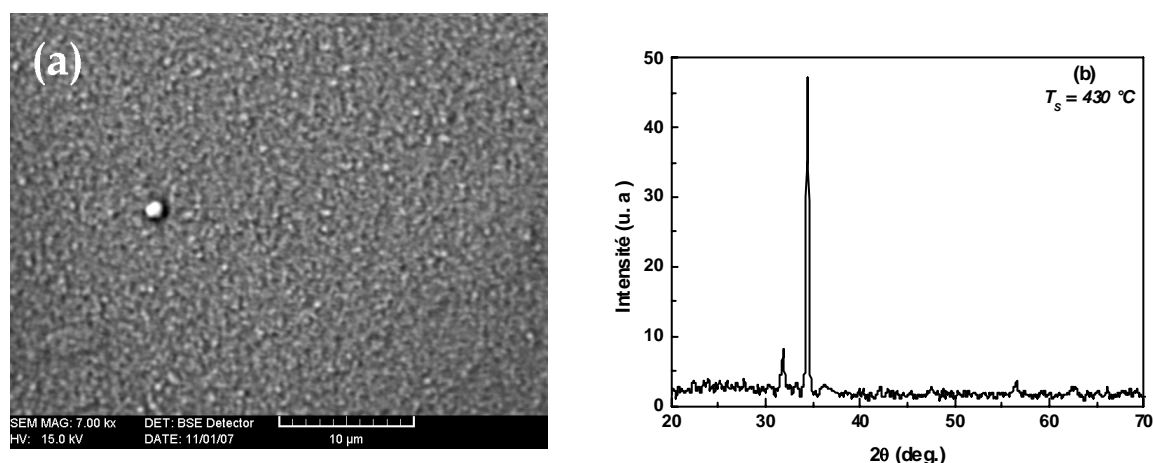


Figure IV. 16: Spectre XRD (a) et micrographie MEB (b) des couches minces de ZnO déposées à $T_s = 430$ °C.

Bien que toutes les couches minces soient visuellement semblables, c'est-à-dire miroir lisse, la nature de leur morphologie est très différente. À savoir, la géométrie des grains déposés à des températures basses (< 350 °C) semble être de forme lenticulaire, alors que celles élaborées à des températures plus élevées (> 390 °C), sont circulaire. L'augmentation de la température du substrat est de nature à conduire à la modification de la configuration des grains au cours de la croissance, qui accompagne l'apparition de nouveaux grains. La Figure IV. 13 montre le spectre XRD (a) et micrographie MEB (b) des couches minces de ZnO déposées à $T_s = 320$ °C. Les résultats montrent que les couches sont cristallines préférentiellement orientées puisque le pic de diffraction le plus intense

apparaît dans le spectre correspond au plan (1 0 0). Ces résultats sont compatibles avec ceux de la microscopie électronique à balayage utilisé pour examiner la morphologie des couches minces de ZnO. La Figure IV. 13(b), illustre la morphologie de la surface des grains qui est dépendante de la température de dépôts. Les grains de formes lenticulaires d'orientations [1 0 0] perpendiculaire au substrat sont préférentielles aux températures $T_s = 300\text{ °C} - 350\text{ °C}$ (Figure IV. 13). La plupart des grains de formes lenticulaires sont remplacés par des grains d'orientations aléatoirement mélangées à des températures entre 350 °C et 390 °C (Figure IV. 14). Les orientations semblable a ceux de la poudre ZnO sont remplacées par l'orientation cristalline préférentielle [0 0 2] à $T_s = 390\text{ °C} - 434\text{ °C}$ (Figures IV. 15, 16). La formation des assemblages de poudre blanche de ZnO sur le substrat a donné l'évidence indirecte de la nucléation homogène, dans l'atmosphère, dans les conditions où la température de dépôt est très élevée ($>400\text{ °C}$) et la sonde (bec) est très proche de la surface du substrat (Figure IV. 15a). Sur les spectres XRD on remarque que lorsque l'épaisseur des couches minces diminue, le bruit de fond augmente en raison de l'interaction des rayons X avec le substrat amorphe sous-jacent.

La Figure IV. 17 montre l'analyse EDX des films minces ZnO déposé au $T_s = 394\text{ °C}$. EDX indique que le produit se compose des éléments de zinc et de l'oxygène. Le niveau de contamination en carbone détecté dans les films déposés à 394 °C est très faible.

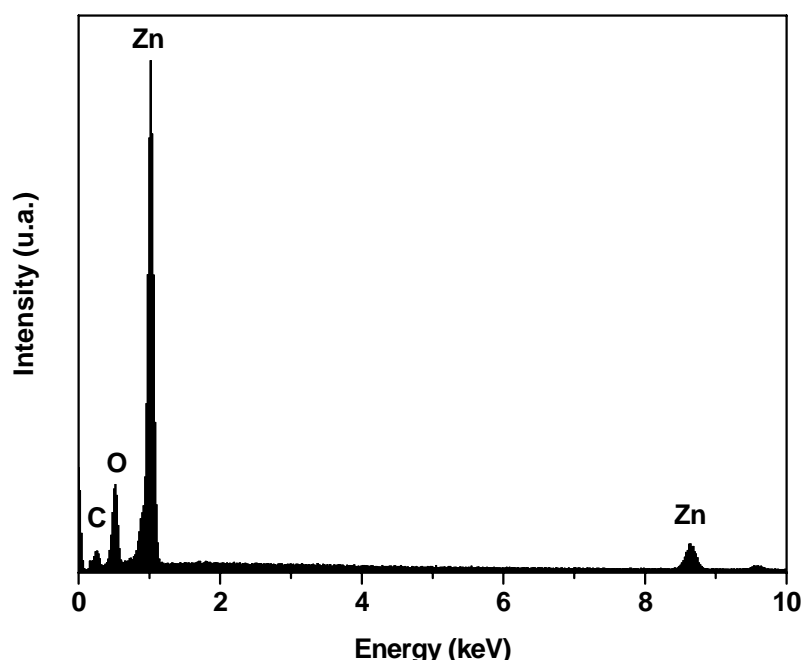


Figure IV. 17: Spectroscopie X à énergie dispersive (EDS) des couches minces ZnO déposées à $T_s = 394\text{ °C}$.

Les Figures IV. 18 récapitulent quelques défauts en surface qui se forment durant le processus de dépôt des couches minces par la technique de pulvérisation ultrasonique.

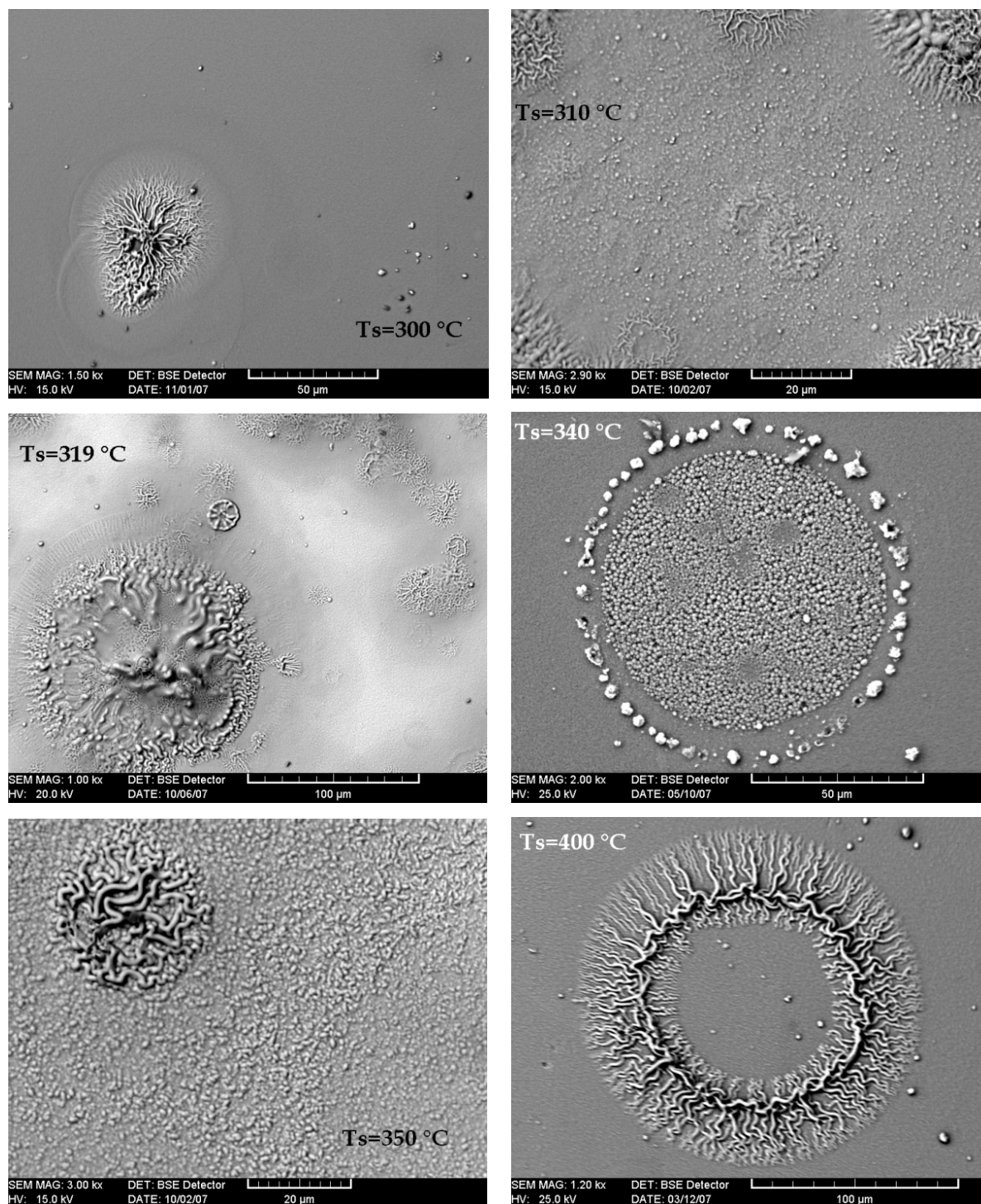


Figure IV. 18: Micrographies MEB de quelques défauts de surface qui sont formes pendant le processus de dépôt des couches minces ZnO par la technique USP, la quantité d'eau dans l'SD est 50 ml.

La taille de cristallite (D) des échantillons a été estimée en utilisant la formule de Scherrer [81]

$$D = \frac{0.94 \lambda}{B \cos \theta_B},$$

où λ , θ_B et B sont la longueur d'onde des rayons X (1.54056 Å), l'angle de diffraction de Bragg et la largeur à mi-hauteur résiduelle du pic, respectivement. La taille de la cristallite des films déposés sur substrat de verre au $T_s = 300, 330, 360, 397$ et 430 °C est de 28, 31, 34, 37, 40 nm, respectivement. La taille des grains des couches minces de ZnO non dopées augmente linéairement avec la température du substrat, étant d'environ 28 nm pour $T_s = 300$ °C et atteignant 40 nm environ pour $T_s = 430$ °C.

IV. 3. 4 Evolution de la largeur de la bande interdite

Les gaps optiques de ces films sont déterminés au moyen d'une méthode graphique du coefficient d'absorption provenant de données de la transmission. Le coefficient d'absorption (α), peut être calculée à partir de la relation [82]

$$\alpha(\lambda) = t^{-1} \ln\left(\frac{1}{T}\right)$$

où T est la transmission, t est l'épaisseur des films minces et λ la longueur d'onde.

A haute énergie enfin, l'absorption résulte de transitions électroniques entre états étendus de bande à bande. Elle est couramment décrite par la loi de Tauc [83]:

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

Le paramètre A est représentatif de la "vitesse de variation" de α à haute énergie, tandis que E_g définit le seuil en énergie du photon (largeur de bande interdite optique ("gap" optique)), au-delà duquel le matériau peut être considéré comme totalement opaque, h est la constante de Planck, ν est la fréquence de photons et n est 0.5 pour les semiconducteurs à bande directe. La largeur de la bande interdite optique de films ZnO a été évalué par extrapolation de la partie linéaire de la courbe $(\alpha h\nu)^2 = 0$, comme indiqué dans la Figure IV. 19. La variation de l'énergie du gap optique pour les couches ZnO non dopées est présentée dans la figure IV. 19. Les valeurs calculées de la bande interdite E_g sont estimées à 3.261, 3.242, 3.216 et 3.212 eV pour les films déposés à 330, 360, 397 et 430 °C, respectivement. Ces valeurs de l'énergie de la bande interdite sont en bon accord avec celles déjà publiées par d'autres auteurs [67-68, 80, 84, 85]. Les couches minces ZnO déposées à des températures plus élevées de substrat ont la plus petite largeur de la bande interdite. Il est bien connu que le gap de la bande interdite de ZnO est particulièrement sensible aux petits changements dans la concentration des porteurs de charges, à la configuration de la frontière du grain, et à la contrainte du film [23, 24].

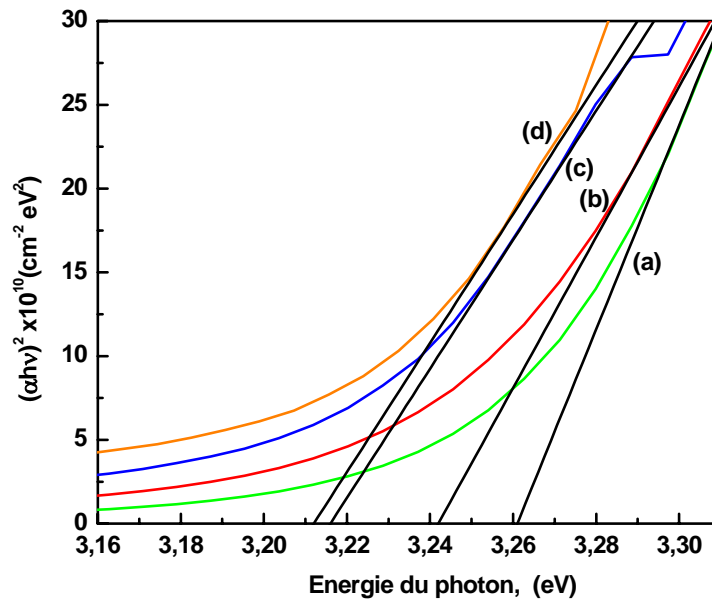


Figure IV. 19: Largeur de la bande interdite optique des couches minces de ZnO déposées sur verre à (a) $T_s = 330\text{ °C}$, (b) $T_s = 360\text{ °C}$, (c) $T_s = 397\text{ °C}$ et (d) $T_s = 430\text{ °C}$.

La diminution de la bande interdite avec l'augmentation de la température du substrat est susceptible d'être attribuée à l'augmentation de la taille de cristallite et à la modification de la configuration des grains au cours de la croissance.

IV. 3. 5 Relations entre les caractéristiques structurales et le comportement électriques

La question est de comprendre les raisons de la modification considérable de la résistivité électrique lorsque la température du substrat est augmentée. La température du substrat conduira également à des modifications drastiques des caractéristiques microstructurales dans les films déposés, comme la texturation, la taille des grains, la densité, et la morphologie. En conséquence, il n'est pas facile de savoir comment chaque paramètre influe sur les propriétés électriques des couches minces. Pour faciliter cette analyse, en premier lieu les couches minces non dopées seront focalisées. La Figure IV. 20 montre l'évolution de la résistivité en fonction de la température du substrat des couches minces ZnO déposées par la technique USP. La réduction de la résistivité de 0.23×10^6 à $10\ \Omega\text{ cm}$ pendant que la température de dépôt des échantillons augmente de 300 à 430 °C est suivie par un changement d'orientation des grains, de parallèle qui devient perpendiculaire au substrat. Donc, nous proposons que la misorientation de grains, de forme lenticulaire, soit bord à bord ou bord à face délimitée, observée pour les films déposés à 320 °C (Figure IV. 13) est la raison principale et responsable de sa haute

résistivité. La grande séparation entre les grains et la réduction de la surface de frontière du grain conduit à peu de chemins continus conducteur d'électricité, d'où une faible conductivité macroscopique. La diminution de la résistivité électrique de couches minces déposées à 430 °C peut être associée à l'augmentation des surfaces frontalières des grains, qui sont favorisés par la cristallite et la texturation des grains (Figure IV. 16). En fait, la morphologie colonnaire hexagonale permet la formation de face-à-face et bord à bord des frontières de grain intra et inter colonnes, respectivement. La plus faible résistivité électrique a été observée pour les films déposés à 430 °C qui à la plus isotrope forme et le et la plus forte densité. Outre l'augmentation de la densité, la complète pyrolyse à partir de précurseurs est atteinte à la plus haute température de dépôt, et cela donnerait un film dans lequel la teneur en carbone est minime en favorisant relativement une plus grande conductivité électrique.

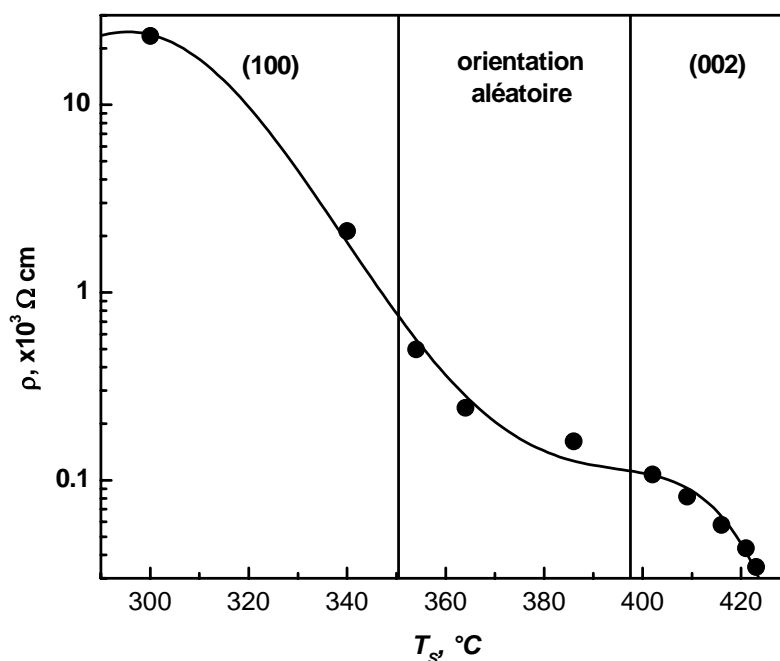


Figure IV. 20: Résistivité en fonction de la température du substrat des couches minces ZnO déposées par la technique USP.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'appareillage de dépôt employé à ces fins diffère de ceux couramment décrits dans des travaux précédents. Dans le souci d'améliorer l'homogénéité des dépôts, on a notamment modifié la configuration géométrique, afin de permettre au flux d'aérosol d'arriver perpendiculairement (et non plus parallèlement) au substrat. La sonde (bec) et la plaque céramique chauffante ont donc été adaptées aux nouvelles caractéristiques requises par la configuration adoptée. Une plaque céramique chauffante a été utilisée à la place des plaques métalliques chauffantes employées d'habitude dans ce type d'appareillages. Cela permet, notamment, d'améliorer le contact thermique entre la source de chaleur et le substrat, donc de favoriser une répartition plus uniforme de la température sur toute la surface de dépôt. Le nouvel appareillage se caractérise par sa simplicité, ce qui lui confère une grande souplesse, adaptée surtout pour des dépôts à taux de croissance élevés.

Une étude thermochimique théorique et expérimentale de la réaction principale supposée être à l'origine de dépôt des couches minces ZnO par la technique USP a été accomplie. Cette analyse thermochimique de la réaction d'obtention des couches minces ZnO, a conduit à l'établissement de la forme analytique de la variation de la constante d'équilibre en fonction de la température. Il est établi que la cause de la contamination des couches minces de ZnO par des composés organiques est la décomposition incomplète du produit de départ ainsi que le produit de la réaction inverse. Donc on peut conclure avec certitude que cette contamination est inhérente à cette technique.

L'étude des spectres FT-IR des couches minces ZnO dans le mode d'absorbance a montré qu'outre les bandes d'absorptions de Zn-O à environ 442 cm^{-1} et 1078 cm^{-1} deux bandes à 1588 cm^{-1} et 1350 cm^{-1} sont observées, lesquelles ont coïncidé avec celles typiquement observées pour le groupe acétate complexé avec du métal comme le zinc et correspondent à C = O et C-O stretching, respectivement. Cela indique qu'une petite quantité d'acétate de zinc qui n'est pas décomposée dans le temps a été restée à la surface du film ZnO. La valeur de $\Delta\nu$ est de 238 cm^{-1} , pour les couches minces déposées à des températures de substrats comprises entre 300 et 410 °C et qui est supérieure à 200 cm^{-1} , correspond aux groupements acétates unidentates.

Cette étude en température a révélé une forte dépendance des couches de ZnO à la température du substrat lors du processus de dépôt. En effet, deux changements de régime de dépôt ont lieu en deux températures qui, de plus, varie en fonction de la quantité d'eau dans la solution de départ. Ces changements abrupts de régime provoquent des modifications profondes de la structure des couches de ZnO, qui induit de fortes variations des propriétés optoélectroniques de ces couches. L'augmentation de la température du substrat est de nature à conduire à la modification de la configuration des grains au cours de la croissance, qui accompagne l'apparition de nouveaux grains. Les grains de formes lenticulaires d'orientations $[1\ 0\ 0]$ perpendiculaire au substrat sont préférentielles aux températures $T_s = 300\text{ °C} - 350\text{ °C}$. La plupart des grains de formes lenticulaires sont remplacés par des grains d'orientations aléatoirement mélangées à des températures entre 350 °C et 390 °C . Les orientations semblable a ceux de la poudre ZnO sont remplacées par l'orientation cristalline préférentielle $[0\ 0\ 2]$ à $T_s = 390\text{ °C} - 434\text{ °C}$.

Nous proposons que la misorientation de grains, de forme lenticulaire, soit bord à bord ou bord à face délimitée, observée pour les films déposés à $T_s \leq 350\text{ °C}$ est la raison principale et responsable de la haute résistivité des couches minces ZnO. La grande séparation entre les grains et la réduction de la surface de frontière du grain conduit à peu de chemins continus conducteur d'électricité, d'où une faible conductivité macroscopique.

Références

Références

- [1] T.J. Bukowski, K. McCarthy, F. McCarthy, G. Teowee, T.P. Alexandre, D.R. Uhlmann, J.T. Dawley, and B.J.J Zelinski, *Intergrated Ferroelectrics*, 17, 339 (1997)
 - [2] C.R. Gorla, N.W. Emanetoglu, S. Liang, W.E. Mayo, Y. Lu, M. Wraback and H. Shen, *J. App. Phys.*, 85, 2595 (1999)
 - [3] H. Kitaboyashi, and P.M. Smith, *IEEE. Trans. Ultrason. Ferroelectr. Feq. Control*, 48, 1, 249 (2001)
 - [4] J. Muller, S. Weissenrieder, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 349, 380 (1994)
 - [5] H. Nanto, S. Tsubakino, T. Kawai, M. Ikeda, S. Kitagawa, M. Harara, *J. Mater. Sc.*, 29, 6529 (1994)
 - [6] F.M. Hossain, J. Nishii, S. Takagi, A. Ohtomo, T. Fukumura, H. Fujioka, H. Ohmo, H. Koinuma and M. Kawasaki, *J. App. Phys.*, 94, 7768 (2003)
 - [7] J.F. Guillemoles, A. Lusso, P. Cowache, S. Massaccesi, J. Vedel, D. Lincot, *Advanced Material*, 6, 379(1994)
 - [8] Y. Chen, D.M. Bagnall, and T. Yao, *Mat. Sci. Eng.*, B75, 190 (2000)
 - [9] S. Shirakata, T. Sakemi, K. Awai and T. Yamamoto, *Thin Solid Films*, 212, 451 (2004)
 - [10] M. Addou, A. Mounim, B. Idrissi, M. Regragui, A. Bougrine and A. Kachouane, *J. Chim. Phys.*, 96, 232, (1999)
 - [11] S. Matnuzzi, F. Cabane, *Int. Conf. Solar Energy. Ed* (1997)
 - [12] C.X. Qui and I. Shih, *Solar Energy Materials*, 13, 75 (1986)
 - [13] N. Ho kim, H. Woo kim, *Materials Letters*, 58, 938 (2004)
 - [14] H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain, C. Jagadish, *Semiconducting Transparent Thin Films*. Bristol and Philadelphia : Institute of Physics Publishing (1995)
 - [15] A. Rivaton, B. Mailhot, J. Soulestin, H. Varghese, J.L. Gardette, *Euro. Polym. J.*, 38, 1349 (2002)
-

- [16] H. F. McMurdie, Powder Diffraction, 1, 76, (1986)
- [17] J. C. Phillips, “ Bonds and bands in semiconductors”, Academic Press (New York), (1973), p.42.
- [18] Kittel Charles, “ Physique de l'état solide”, Dunod, Paris, (1998), p. 71
- [19] J. S., Blakemore “ Solid State Physics ”, Cambridge University Press, (1985), p. 423
- [20] K. J. Hagemark and L. C. Chaacka, J. Solid state chem., Vol.15, (1975), p. 261.
- [21] A. R. Hutson, Phys. Rev., Vol. 108, N.2, (1957), p.222.
- [22] J. M. Gil, Alberto H. V., Vilão R. C., Piroto Duarte J., Mendes P. J., Foreira L. P., Ayres de Campos N., Weidinger A., Krause J. Niedermayer Ch., and Cox S. F. J., Phys. Rev. Lett., Vol. 83, (1999), p. 5294
- [23] V. Srikant, D.R. Clarke, J. App. Phys., 83, 5447 (1998)
- [24] K.I. Chopra, S. Major and D.K. Pandya, Thin solid films 1, 102 (1986)
- [25] T. Aoki, Y. Shimizu, A. Miyake, A. Nakamura, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka, p-Type ZnO Layer Formation by Excimer Laser Doping, physica status solidi b, 229, 2, 911 (2001)
- [26] A. Djelloul, "Propriétés électriques des couches minces d'oxyde de zinc", Sciences et Technologie A- N°21, Juin (2004), pp. 41-47
- [27] Handbook of Chemistry and Physics, 56th Edition, Ed. R.C. Weast, CRS Press, (1975)
- [28] E. M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, Thin Solid Films, 348, 165 (1999)
- [29] T. K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, Cryst. Res. Technol., 35, 1193 (2000)
- [30] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, C.H. Fischer, App. Phys. Lett., 80, 3518 (2002)
- [31] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, J. Phys. D : Appl. Phys., 31, L71 (1998)
- [32] W. Li, D. Mao, F. Zhang, X. Wang, X. Liu, S. Zou, Q. Li and J. Xu, Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B169, 59 (2000)
-

- [33] A. Djelloul, R. A. Rabadanov, Turk. J. Phys., 28 (2004), 309-323.
- [34] A. Dal-corso, M. Posternak, R. Resta, A. Baldereschi, Phys.Rev., **B 50** (1994), 10715.
- [35] 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.
- [36] C.R. Gorla, N.W. Emanetoglu, S. Liang, W.E. Mayo, Y. Lu, M. Wraback and H. Shen, J.App.Phys., **85** (1999) 2595.
- [37] H. Kitaboyashi, and P.M. Smith, IEEE. Trans. Ultrason. Ferroelectr. Feq. Control, **48** 1 (2001) 249.
- [38] J. Muller, S. Weissenrieder, Fresenius J. Anal. Chem., **349** (1994) 380.
- [39] H. Nanto, S. Tsubakino, T. Kawai, M. Ikeda, S. Kitagawa, M. Harara, J. Mater. Sc., **29** (1994) 6529.
- [40] F.M. Hossain, J. Nishii, S. Takagi, A. Ohtomo, T. Fukumura, H. Fujioka, H. O. Koinuma, and M. Kawasaki. J. App. Phys., **94** (2003) 7768.
- [41] J.F. Guillemoles, A. Lusson, P. Cowache, S. Massaccesi, J. Vedel, D. Lincot, Advanced Material, **6** (1994) 379.
- [42] F. Ding, Z. Fu, and Q. Qin, Electrochemical and Solid-State Letters, **2** (1999) 418.
- [43] Y. Chen, D.M. Bagnall, and T. Yao, Mat. Sci. Eng., **B75** (2000) 190.
- [44] S. Shirakata, T. Sakemi, K. Awai and T. Yamamoto, Thin Solid Films, **451-452** (2004) 212.
- [45] E.M. Bachari, S. Ben Amor, G. Baud, M. Jacquet, Mat. Sci. Eng., **B79** (2001) 165.
- [46] S. Giancaterina, S. Ben Amor, G. Baud, J.L. Gardette, M. Jacquet, C. Perrin, A. Rivaton, Polymer, **43** (2002) 6397.
-

- [47] H. Anma, Y. Yoshimoto, M. Tanaka, H. Takatsuka. Y. Hatanaka, *Jpn. J. App. Phys.*, **40** (2001) 6099.
- [48] E. Fortunato, P. Nunes, D. Costa, D. Brida, I. Ferreira and R. Martins, *Vacuum*, **64** (2002) 233.
- [49] E. Fortunato, A. Gonçalves, V. Assunção, A. Marques, H. Águas, L. Pereira, I. Ferreira, R. Martins, *Thin Solid Films*, **442** (2003) 121.
- [50] L. B. Valdes, "Resistivity measurements on germanium for transistors", *Proceeding of the I.R.E*, T.42, (1954) 420.
- [51] M. Tammenmaa, T. Koskinen, L. Hiltunen, L. Ninisto, M. Leskela, *Thin Solid Films*, **24**, (1985), 125.
- [52] J. S. Kim, H. A. Marzouk, P. J. Reucroft and C. E. Hamrin Jr., *Thin Solid Films*, **217**, (1992), 133.
- [53] N. Koga, H. Tanaka, *Thermochimica Acta*, **303**, (1997), 69.
- [54] Hyo-Won Suh, Gil-Young Kim, Yeon-Sik Jung, Won-Kook Choi and Dongjin Byun, *J. Appl. Phys.*, **97**, (2005), 044305.
- [55] T. Aarii, A. Kishi, *Thermochimica Acta*, **400**, (2003), 175.
- [56] T. Aarii, N. Fujii, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **39** (1997) 129.
- [57] T. Aarii, H. Nakagawa, Y. Ichihara, N. Fujii, *Thermochim. Acta* **319** (1998) 139.
- [58] *ENCYCLOPAEDIA CHIMICA*, Kyoritsu Shuppan, pp. 812–813
- [59] S. Glasstone and D. Lewis, *Elements of Physical Chemistry* (2nd edition), The Macmillan Press Ltd., New Delhi (1983) pp. 316.
- [60] D. R. Lide (Ed.), *Handbook of Chemistry and Physics*, 87nd edition, CRC Press, Boca Raton, 2006/2007, pp. 5–2/5–3/5–13/5–16/5–22/5–50/ 5–57/58.
- [61] D. R. Lide (Ed.), *Handbook of Chemistry and Physics*, 61nd edition, CRC Press, Boca Raton, 1980/1981, p. D-77.
-

- [62] NIST database, <http://www.webbook.nist.gov/chemistry/>.
- [63] Z.N. Prozorovskaya, I.V. Arkhangel'skii, C.A. Castillo, *Zhur. Neorg. Khim.* **29**, (1984), 1042.
- [64] C. F. Powell, J. H. Oxley, J. M. Blocker (1966) Vapor déposition, New-York -U.S.A.
- [65] N.B. Colthup, L.H. Daly, and S.E. Wiberley, Introduction to infrared and Raman spectroscopy, second edition, Academic Press, New York, 1975.
- [66] R. Swanepoel, Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon, *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, **16**, 1214 (1983).
- [67] D. Zhang, Q. Wang, Z. Xue, *Appl. Surf. Sci.*, **207**, 20 (2003)
- [68] B. Lin, Z. Fu, Y. Jia, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 943 (2001)
- [69] J. I. Pankove, *Phys. Rev.* **140**, A2059 (1965).
- [70] [4] V. Strikant and D. R. Clarke, *J. Appl. Phys.* **81** (1997) 6357.
- [71] S. Sakohara, M. Ishida, M. A. Anderson, *J. Phys. Chem. B* **102** (1998)10169.
- [72] M. Kakihana, T. Nagumo, M. Okamoto et H. Kakihana, *J. Phys. Chem.*, **91** (1987) 6128-6136.
- [73] N. W. Alcock, V. M. Tracy et T. C. Waddington, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1976) 2243-2246.
- [74] R. C. Mehrotra et R. Bohra, *Metal Carboxylates*, Academic Press, London (1983).
- [75] G.B. Deacon et R.J. Phillips, *Coord. Chem. Rev.*, **33** (1980) 227-250.
- [76] F. Decremps, J. Pellicer-Porres, A.M. Saitta, J.C. Chervin, A. Polian, *Phys. Rev. B* **65** (2002) 92101.
- [77] M. Koyano, P. Quocbao, L.T. Thanhbinh, L. Hongha, N. Ngoclong, S. Katayama, *Phys. Status Solidi* **193** (2002) 125.
- [78] M. Janda et A. Kubovy, *Krist. Tech.*, **II** (1976) K53.
-

- [79] A. Tiburcio-Silver, J. C. Joubert et M. Labeau, *Thin Solid Films*, 197(1991)
- [80] G. L. Mar, P. Y. Timbrell, and R. N. Lamb, *Chem. Mater.*, **7**, (1995), 1890.
- [81] B. D. Cullity, "Elements of X-ray Diffraction", 2nd ed.; Addison-Wesley: Reading, MA; 1978, p. 102.
- [82] S. T. Tan, B. J. Chen, X. W. Sun, W. J. Fan, H. S. Kwok, X. H. Zhang and S. J. Chua, *J. Appl. Phys.*, **98**, (2005), 013505.
- [83] J. Pancove, "*Optical Processes in Semiconductors*" 1979 (Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall)
- [84] Kyu-Seog Hwang, Ju-Hyun Jeong, Young-Sun Jeon, Kyung-Ok Jeon and Byung-Hoon Kim, *Ceramics International*, **33**, (2007), 505.
- [85] D. Zaouk, Y. Zaatar, R. Asmar, J. Jabbour, *Microelectronics Journal*, **37**, (2006), 1276.
-

Abstract.

Zinc oxide (ZnO) thin films have been prepared by ultrasonic Spray Pyrolysis (USP) technique using zinc acetate dihydrate dissolved in methanol, ethanol and deionized water. A thermodynamic analysis for the growth of ZnO thin films from zinc acetate and water vapor has been made. The evolution of the preferred crystalline orientations in the ZnO films was investigated systematically. The optical measurements reveal that films have a maximum transmittance of about 90% and a direct band gap of 3.26 eV.

Résumé

Les couches minces de d'oxyde de zinc (ZnO) avec différentes orientations cristallines préférentielles (OCP) ont été préparées par la technique de pulvérisation ultrasonique utilisant l'acétate de zinc dihydraté dans du méthanol, de l'éthanol et l'eau désionisée. L'analyse thermochimique de la réaction d'obtention des couches minces ZnO, a conduit à l'établissement de la forme analytique de la variation de la constante d'équilibre en fonction de la température. L'évolution des orientations cristallines préférentielles des couches minces de ZnO a été étudiée systématiquement. L'augmentation de T_s fait changer l'OCP de (1 0 0) à (0 0 2) avec une étape intermédiaire semblable à la structure de la poudre de ZnO. Les mesures optiques révèlent que ces films ont un maximum de transmittance au environ de 90% et un gap optique direct large de 3.26 eV.