



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITÉ « abbès LAGHROUR » DE KHENCHELA  
FACULTÉ DES SCIENCES ET TECHNOLOGIE



*Département des Sciences de la Matière*

*N° de série :.....*

***Mémoire de fin d'études***

*Pour l'obtention du diplôme de Master (L.M.D)*

***Filière : chimie des matériaux***

***Spécialité : chimie des matériaux***

***Intitulé :***

**Elaboration des couches minces  
ZnO**

***Réalisé par :***

Hakima NEBILI  
Sabah ALIOUI

***Dirigé par :***

L. RADJEHI

**Membres du Jury :**

L. AISSANI	MCA	Université Abbès Laghrou -Khenchela	Président
S. ROGUAI	MCB	Université Abbès Laghrou -Khenchela	Examinateur

Soutenue le : 02/9/2020

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

# Remercîment :

Nous tenons au début de ce travail à remercier, **ALLAH** le tout puissant pour nous avoir donné le courage, la santé, la volonté ainsi que la conscience, et pour nous avoir permis de réaliser ce modeste travail.

Nos remerciements vont, en premier lieu, à nos très chers parents pour tous les sacrifices qu'ils ont consenti à notre égard.

Nos remerciements sincèrement Madame le docteur **RADJHI LAMIA** pour sa patience et surtout pour sa confiance, ses remarques et ses conseils, sa disponibilité et sa bienveillance.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements les membres du jury pour avoir accepté d'évaluer ce travail.....et pour toutes leurs remarques et critiques.

Ainsi Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à tous les personnes et les enseignants de l'université de Khenchela.

Merci à vous tous.... !!!

# *Dédicace :*

*Je dédie ce travail en signe de respect et de reconnaissance :  
A mon cher père et ma très chère mère pour leur affection et  
leur amour*

*Que dieu les garde et les protège*

*A mes frères et mes sœurs*

*A mon fiancé : Ramzi*

*Pour son encouragement et son soutien.*

SABAH

# *Dédicace :*

*Je Dédie Ce Travail :*

*À Mes Chère Parents*

*À Tous Mes Sœurs Et Frères*

*À Toute Ma Famille, Et Mes Amies*

*À Tous Les Enseignants et Les Chercheurs*

*À Mon fiancé seif Eddine*

*À Tous Ceux et Celles que j'aime de près comme de loin. Et à  
Tous Ceux qui m'ont soutenu.*

*HAKIMA*

# **Table de matière**

**Table de matière**

**Table de matière**

**Liste des figures**

**Liste des tableaux**

**Introduction générale**

**Chapitre I : étude bibliographique**

I.1	Introduction	1
I.2	Définition d'une couche mince :	2
I.3	Types de couches minces :	3
I.3.1	Monocouche	3
I.3.2	Multicouches	3
I.3.3	Multi-phases	3
I.4	Mécanisme de Formation d'une couche mince	4
I.5.1	Nucléation	4
I.5.2	Coalescence	5
I.5.3	Croissance	5
I.5	Formation des couches minces	6
I.6	Applications d'une couche mince	8
I.7	Méthodes d'élaboration des couches minces	8
I.7.1	Méthodes chimique	10
I.7.1.1	Spray pyrolyse	10
I.7.1.2	Méthode Sol-Gel	11
I.7.1.3	Dépôts chimiques en phase vapeur (CVD)	13
I.7.1.4	La technique SILAR	14
I.7.2	Méthodes physiques	15
I.7.2.1	Epitaxie par jet moléculaire (MBE)	16
I.7.2.2	pulvérisation cathodique	17

**Chapitre II : Propriétés et technique de caractérisation d'oxyde de zinc  
ZnO**

II.1.	Introduction	23
II.2.	Oxyde de zinc ZnO	24
II.3.	Propriétés générales de ZnO	25
II.4.	Propriétés chimiques :	25
II.5.	Propriétés physico-chimiques de ZNO	26
II.6.	Propriétés optiques et luminescences	27
II.7.	Propriétés structurelles	28
II.8.	Propriétés électriques	29
II.9.	Avantages de ZnO	29
II.10.	Applications de l'oxyde de zinc en couche mince	30
II.11.	Méthodes caractérisations	30
II.11.1.	Techniques de Caractérisation structurale	30
a)	Principe	31
b)	Montage	31

c) Détermination des propriétés structurales	32
II.11.2. Microscope électronique à balayage (MEB)	33
a) Définition	33
b) Principe	34
II.11.3. Spectrométrie Raman	34
a) Principe	34
b) Protocole expérimental	35
<b>Chapitre III : Étude des propriétés structurales de films ZnO</b>	
III.1. Introduction	39
III.2. Conditions de travail	39
III.3. Analyse par diffraction des rayons X des couches mince de ZnO	40
III.4. Morphologie	43
-MEB	
-Raman	
III.5. Conclusion	45
<b>Conclusion générale</b>	47

## **Liste des tableaux**

**Liste des tableaux**

Tableau II.1 : propriétés générales de ZnO	25
Tableau II.2: Caractéristiques physico-chimiques de ZnO	26
Tableau II.3: propriétés optiques de ZnO	27
Tableau II.4 : Caractéristiques de la structure cristalline du ZnO.	28
Tableau II.5: l'application d'oxyde de zinc en couches minces	30
Tableau III. 1 : Paramètres de dépôt des couches minces de ZnO	40
Tableau III. 2 : Paramètre de la maille (c), microdéformation de réseau et épaisseur des couches minces de ZnO.	42

## Liste des figures

**Liste des Figures**

Figure I. 1 : Représentation du système : couche mince/substrat	2
Figure I. 2 : Différentes type couches minces : a) monocouche b) multicouche c) Multi-phases	3
Figure. I. 3 : schéma de la nucléation des couches minces : a) l'arrivé des atomes sur un substrat, b) la morphologie du substrat	4
Figure. I. 4 : Schéma de la coalescence des couches mince.	5
Figure. I. 5 : La croissance des couches minces : a) étape après coalescence, b) la croissance	6
Figure I.6 : Les étapes de déposition de couches minces.	7
Figure I.7: Diagramme représentant les techniques de dépôt des couches minces.	9
Figure I.8: Schéma d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse	11
Figure I.9: Schéma représentant le principe de sol-gel a) de la centrifugation (spin-coating) et b) du trempage (dip-coating) pour la préparation de film mince.	12
Figure I.10: Les étapes d'une opération de CVD activée thermiquement.	13
Figure I.11 : Schéma représente la technique SILAR	15
Figure I.12 : Bâti d'épithaxie par jet moléculaire	16
Figure I.13 : Schéma de la méthode	17
Figure I.14 : Plassys MEP 450	18
Figure II.1: Oxyde de Zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a) et (b) et provenant de synthèse hydrothermal (c).	24
Figure II.2 : Représentation des structures cristallines du ZnO : (a) rocksalt cubique, (b) zinc blende, (c) hexagonale wurtzite. Atomes de zinc en gris et oxygène en noir.	28
Figure II.3 : Schéma de diffraction de Bragg.	31
Figure II. 4 : Diffractomètre D8-Discover de Bruker.	32
Figure II. 5 : Diagramme schématique d'un microscope FEMEB.	33
Figure II. 6 : Principe de l'effet Raman (retracé).	35
Figure II. 7 : Spectromètre Raman.	35
Figure III.1 : Spectres de DRX de couches minces ZnO à différents débits O <sub>2</sub>	41
Figure III. 2 : Images au FESEM des surfaces et des coupes transversales des couches de ZnO.	43
Figure III. 3 : Spectres Raman obtenus pour des couches minces de ZnO.	44

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

## Introduction générale :

L'étude de la matière sous forme de couches minces est le sujet d'un nombre croissant d'études depuis la seconde moitié du 20<sup>ème</sup> siècle, en raison des avancées technologiques dans l'élaboration et la caractérisation de ces couches [1]. L'oxyde de zinc ZnO est un composé chimique solide. Cet oxyde à son état solide se présente généralement sous la forme d'une poudre inodore de couleur blanche cassé à jaune pâle communément appelée « zinc blanc » ou « blanc de zinc » non soluble dans l'eau. L'oxyde de zinc (ZnO) est un oxyde conducteur transparent (TCO) qui a une large bande interdite d'énergie de 3,37 eV, une bonne conductivité électrique de l'ordre de  $10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , une forte absorption des rayonnements ultraviolets, une abondance dans la nature et une non-toxicité [2-3]. En raison de ses avantages, l'oxyde de zinc peut être utilisé dans plusieurs domaines d'application telles que les cellules solaires, les capteurs optiques et à gaz, les oscillateurs à ultrasons, les transducteurs, les conducteurs transparents et les revêtements photo-protecteurs [4-5]. Ces applications dépendent des propriétés du ZnO qui sont influencées par différents facteurs tels que les conditions de dépôt, la composition chimique et les propriétés structurales.

L'objectif principale de ce travail consiste à l'élaboration et la caractérisation des couches minces ZnO par la technique du spray pyrolyse et cela par l'étude de l'influence de la température du substrat sur les propriétés structurales et optiques. Ce mémoire de master est subdivisé en trois chapitres :

Le premier chapitre consiste essentiellement à présenter une recherche bibliographique sur les couches minces, les applications et les méthodes d'élaboration.

Le deuxième chapitre est consacré aux descriptions des propriétés structurales et microstructurales de l'oxyde de zinc, les applications de ZnO dans différents domaines.

Le troisième chapitre rassemble les résultats expérimentaux obtenus, les discussions de ces résultats et leurs interprétations. Une étude de l'influence de débit d'oxygène sur les propriétés structurales des couches minces d'oxyde zinc a été présentée.

Enfin nous terminons ce travail par une conclusion générale dans laquelle nous regroupons les différents résultats obtenus.

- [1] L. Baghriche, "Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc et sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique", thèse de doctorat, univ. Frères Mentouri constantine (2015).
- [2] A. Lachgueur, "Etude des couches minces de ZnO dopées. Simulation des dopages par TRIM (Transport of Ions in Matter)", mémoire de master, univ. Abou Bekr Belkaid Tlemcen (2015).
- [3] F. Kermiche, "Elaboration de couches minces ZnO par ablation laser et caractérisation physique", thèse de doctorat, univ. Frères Mentouri Constantine (2015).
- [4] M. Amuthasurabi, J. Chandradass, P. Seong-Ju, et al. Surf Eng: 34 (2018) 816-819.
- [5] D. Thomas, S.C. Vattappalam, S. Mathew, et al. Mater Sci Eng : 73 (2015) 1-5.

# Chapitre I : Étude bibliographique

## **I.1.Introduction :**

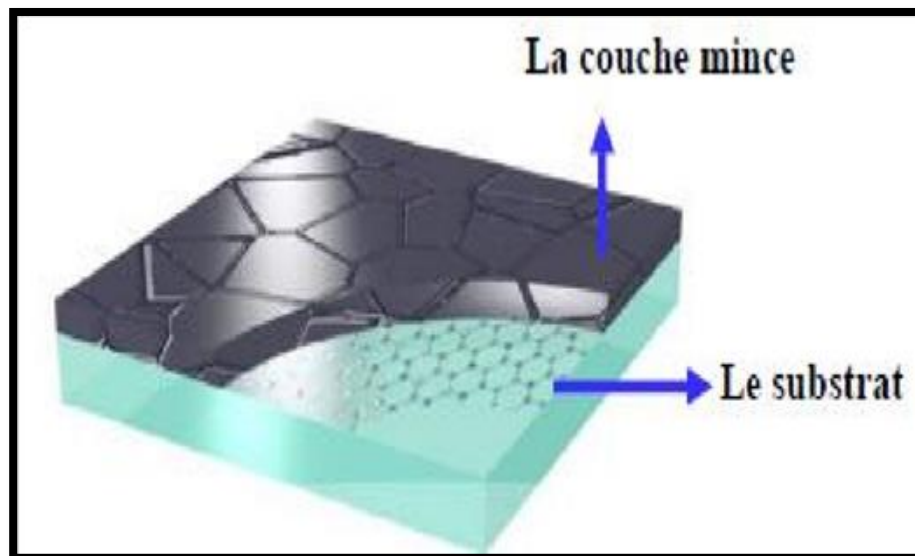
Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour préparer les couches minces et le choix de la technique est basé sur les applications envisagées. Cependant, ces techniques peuvent être classées en deux groupes : Les techniques des dépôts par voie sèche, comme le dépôt physique en phase vapeur (PVD : Physical Vapor Déposition) et le dépôt chimique en phase vapeur (CVD : Chemical Vapor Deposition).

Dans ce chapitre, premièrement nous donne une définition de couche mince puis les types des couches minces et le mécanisme de croissance. Puis nous présentons quelques méthodes de dépôt de la couche mince selon la voie physique et chimique.

### I.2. Définition d'une couche mince :

Une couche dit mince si l'une des dimensions géométriques est très faible de telle sorte qu'elle varie de quelques "nm" à quelques "µm". L'épaisseur influe fortement sur les propriétés des matériaux, très souvent un tel petit nombre de couches atomiques possède des propriétés très différentes. En revanche, lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil, l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [1]. Généralement elle est déposée sur un autre matériau, appelé "substrat" (**figure I.1**). Un substrat est un support sur lequel on peut construire une couche mince, ça peut être en plusieurs types tels que substrat isolant, amorphe ou monocristallin.

La différence essentielle entre le matériau massif et les couches minces est liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants [2]. Les propriétés physiques des couches minces diffèrent de manière significative de celles des corps massifs [3].



**Figure I. 1** : Représentation du système : couche mince/substrat.

### I.3. Types de couches minces :

Les couches minces peuvent être classées de différentes manières selon le nombre de couches qui les constituent (**monocouche ou multicouches**), selon le nombre de composés ou de phases (**multi-phases**), et selon la composition des phases et composés uniformes ou non. Dans ce qui suit, on présentera les définitions et classifications utilisées pour les couches minces :

### I.3.1.Monocouche :

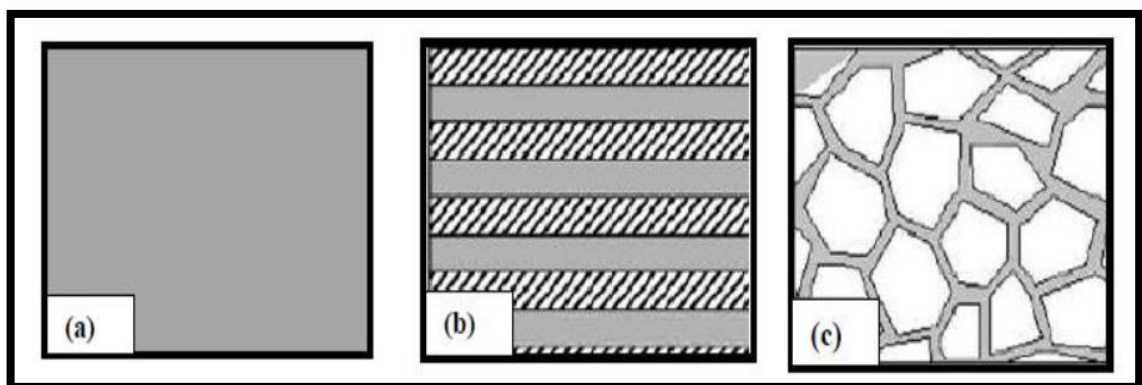
On appelle monocouche un dépôt constitué d'une couche unique homogène de composition bien définie et continue qui est déposée sur une surface(**Figure I.2.a**). Cette conception de revêtement a été étudiée de manière rigoureuse dans les années 1970[4]

### I.3.2.Multicouches :

Les multicouches sont une alternance de plusieurs couches de composition chimique différente superposées et parallèles (**Figure I.2.b**). Selon leur épaisseur on parle de multicouches si leur période est de l'ordre d'une dizaine de nanomètres, ou de super-réseaux si la période est inférieure à dix nanomètres [5].

### I.3.3.Multi-phases :

Dans le but d'innover et de créer de nouveaux matériaux présentant de meilleures propriétés, le contrôle de la composition des couches minces est effectué par l'ajout d'un élément supplémentaire à un matériau monophasé(**Figure I.2.c**). L'ajout de cet élément peut être sous forme d'une solution solide d'insertion ou de substitution. [6].



**Figure I. 2 :** Différentes type couches minces : a) monocouche b) multicouche c)Multi-phases

## I.4.Mécanisme de formation d'une couche mince

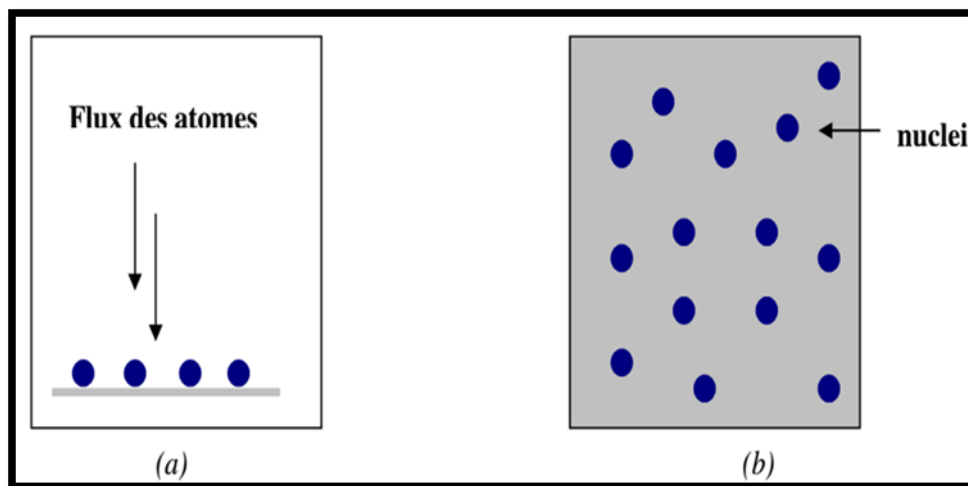
La formation d'une couche mince s'effectue par une combinaison du processus de nucléation de coalescence et de croissance.

### I.4.1.La nucléation :

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

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

Sous certaines conditions de dépôt, ils entrent en collision avec d'autres espèces adsorbées et commencent à croître. Après avoir atteint une taille critique, ces clusters deviennent thermodynamiquement stables et la barrière de nucléation est franchie.

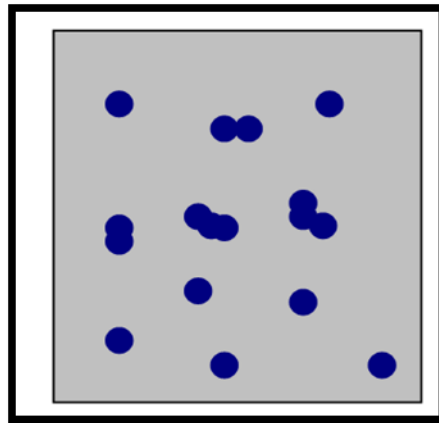


**Figure. I. 3 :** schéma de la nucléation des couches minces : a) l'arrivée des atomes sur un substrat, b) la morphologie du substrat.

### I.4.2.La Coalescence :

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

Un noyau peut croître parallèlement au substrat par un phénomène de diffusion surfacique des espèces pulvérisées. Il peut également croître perpendiculairement au substrat par apport d'espèces pulvérisées. En général la croissance latérale dans cette étape est beaucoup plus importante que la croissance perpendiculaire.

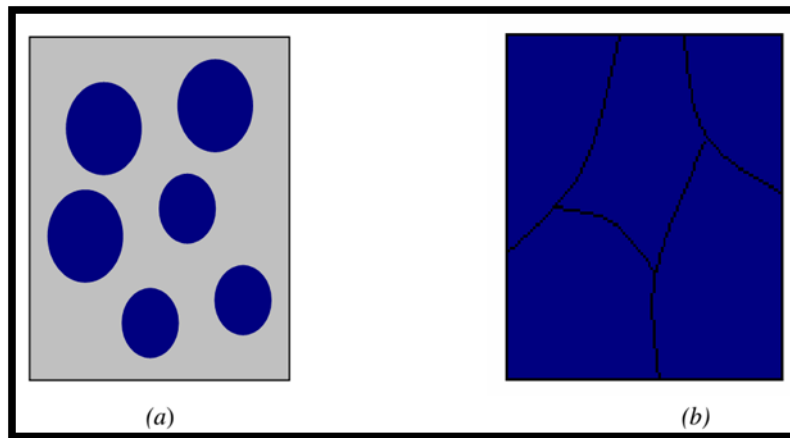


**Figure. I. 4 :** Schéma de la coalescence des couches mince.

#### **I.4.3. La croissance :**

La dernière étape dans le procédé de fabrication du film est l'étape de coalescence dans laquelle les îlots commencent à se regrouper (agglomération). Une amélioration par la croissance de la mobilité de surface des espèces adsorbées est due en augmentant la température du substrat.

Les îlots grands croissent encore, en laissant des canaux et des trous sur le substrat. La structure du film dans cette étape change passant d'un type d'îlots discontinus en un type de réseaux poreux. Un film continu est formé en remplissant les canaux et les trous [7].



**Figure. I. 5:** La croissance des couches minces : a) étape après coalescence, b) la croissance

### I.5. Formation d'une couche mince :

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

- ✚ La production des espèces ioniques, moléculaires, atomiques appropriées
- ✚ Le transport de ces espèces vers le substrat
- ✚ La condensation sur ce même substrat se fait soit directement soit par l'intermédiaire d'une réaction chimique ou électrochimique afin de former le dépôt solide [7].

Les procédés de déposition de couches minces sont illustrés dans la **figure I. 6.**

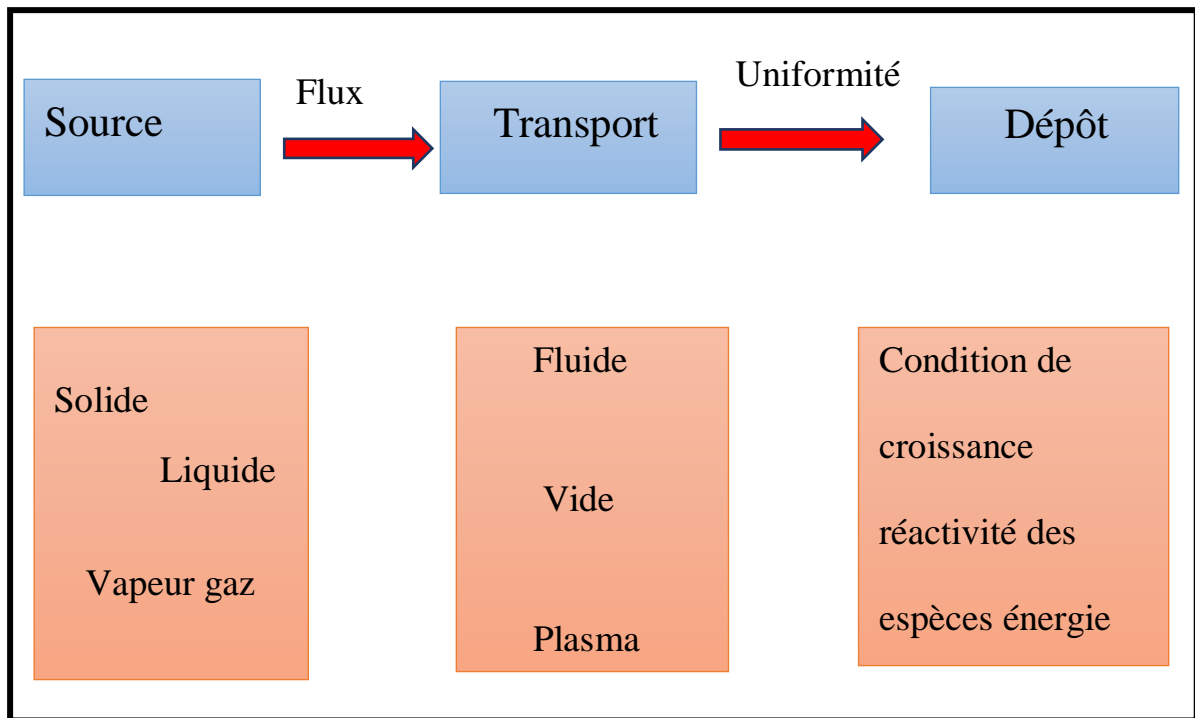


Figure I.6 : Les étapes de déposition de couches minces.

### I.6.Applications des couches minces :

Les applications plus pointues se sont diversifiées dans les domaines suivants [8-9] :

- ✚ **Microélectronique** : on peut les trouver sous types de couche passivant (contact électronique), jonction PN, diode, transistor, matériau piézoélectrique, lampe LED, supraconducteur.
- ✚ **Optique** : les applications optiques des couches ont permis de développer des capteurs de rayonnements plus efficaces, comme les couches anti-reflet dans les cellules solaires, tain du miroir, traitement anti-reflet des objectifs d'appareil-photo, photo-détection, affichage-écrans plats, applications ophtalmiques, guide optiques (contrôles d'énergie – architecture, véhicules, conversion d'énergie...).
- ✚ **Mécanique** : revêtements tribologiques (lubrification sèche; résistance à l'usure, l'érosion, l'abrasion; barrières de diffusion)...

- ✚ **Chimie** : les principales applications des revêtements de surface sont orientées vers une meilleure tenue à la corrosion par la création d'un film étanche (résistance à la corrosion) capteur à gaz, revêtements catalytiques, couches protectrices.
- ✚ **Thermique** : l'utilisation d'une couche barrière thermique diminue par exemple la température de surface du métal des ailettes des réacteurs permettant ainsi d'améliorer les performances des réacteurs (augmentation de la température interne).
- ✚ **Biologie** : micro capteurs biologiques, bio puces, matériaux biocompatibles ...  
Micro et nanotechnologies : capteurs mécaniques et chimiques, micro fluidique, actionneurs, détecteurs, optique adaptative, nano photonique...
- ✚ **Magnétique** : stockage d'information (mémoire d'ordinateur), dispositifs de sécurité, capteurs...
- ✚ **Décoration** : montres, lunettes, bijoux, équipements de maison...

### I.7.Méthodes d'élaboration des couches minces :

Les techniques utilisées pour le dépôt des couches minces peuvent être divisées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt **Figure. I. 7**. Les méthodes physiques incluent l'ablation laser, épitaxie par jet moléculaire "MBE", et la pulvérisation Cathodique. Les méthodes chimiques incluent la CVD, l'épitaxie à couche atomique (Atomic Layer Epitaxy ALE), les méthodes de spray pyrolyse, sol-gel, spin-coating et dipcoating emploient des solutions comme précurseurs [10].

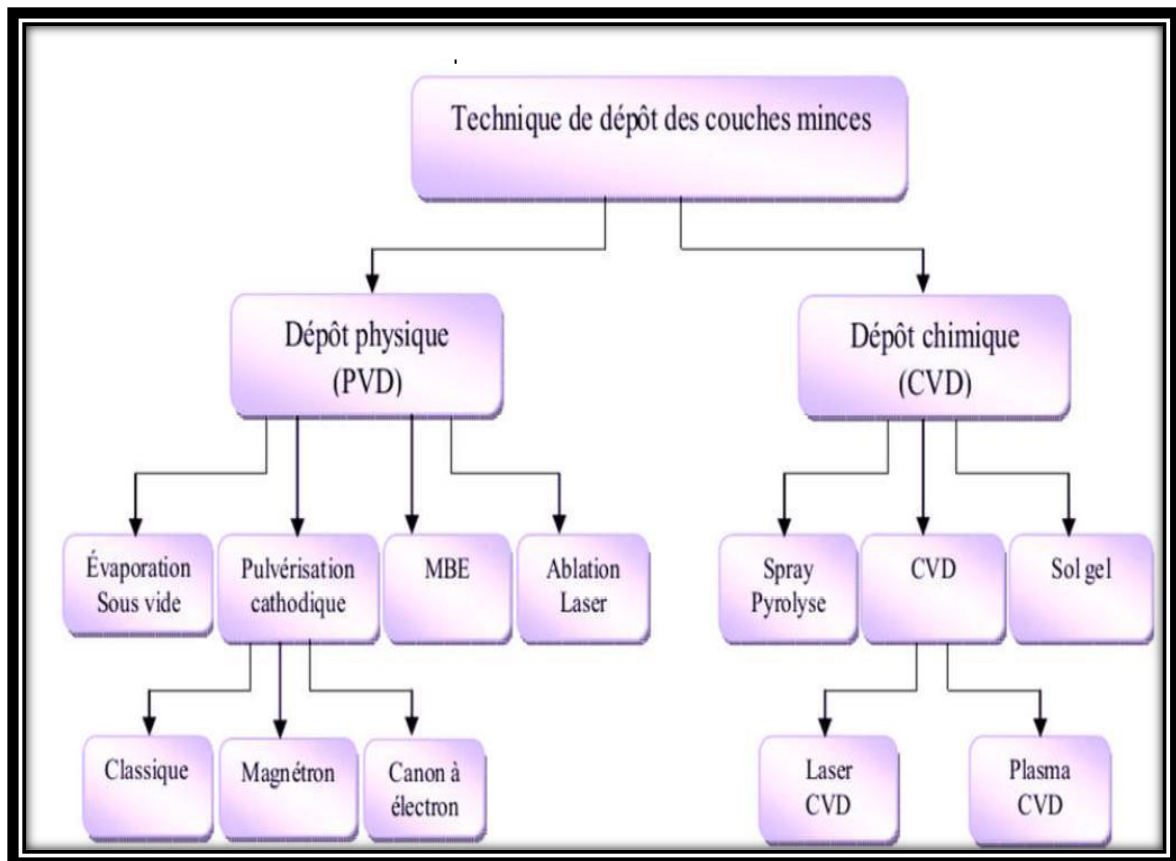


Figure. I. 7 : Diagramme représentant les techniques de dépôt des couches minces.

Un dépôt élaboré par PVD ou CVD est un revêtement mince (de quelques nanomètres), réalisé à basse pression dans une enceinte sous vide partiel, cette technologie fait appel à trois composantes :

- ✚ **Une source** : Il s'agit de l'endroit où le matériau à déposer.
- ✚ **Un substrat** : Il s'agit de la pièce à revêtir.
- ✚ **Un milieu** : Il s'agit de tout ce qui est compris entre la source et le substrat. C'est le siège du phénomène de transfert de matière. Cela peut être aussi le siège de réaction chimique intervenante entre les atomes du matériau à déposer et un gaz (dépôts réactifs). On différencie les dépôts chimiques en phase vapeur (CVD) des dépôts physiques en phase vapeur (PVD) par le moyen utilisé pour produire la vapeur [11].

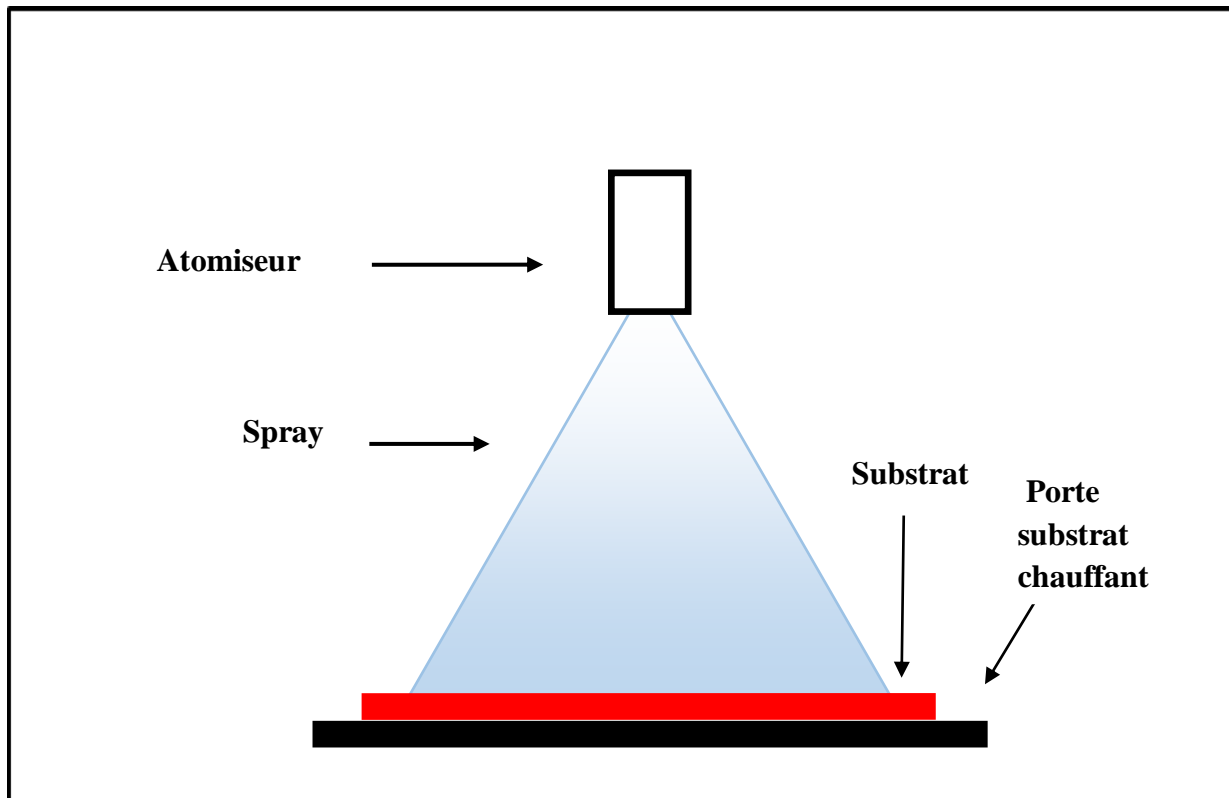
### I.7.1. Le dépôt chimique en phase vapeur :

### I.7.1.1.Spray pyrolyse :

Le spray pyrolyse est une technique de dépôt utilisée pour préparer des films minces et épais sous forme de céramique ou poudres. À la différence de beaucoup d'autres techniques de dépôt, la méthode spray pyrolyse représente une méthode très simple, relativement rentable, non couteuse et facile pour la préparation de couches de toute composition. La méthode pyrolyse n'exige pas de substrats ou de produits chimiques de haute qualité. La méthode a été utilisée pour des dépôts denses et poreux ainsi pour la production de poudres. En outre, les dépôts multicouches peuvent être facilement préparés en utilisant cette technique.

#### Principe :

L'équipement type du spray pyrolyse se compose d'un atomiseur, d'une solution de précurseur, d'un réchauffeur de substrat et d'un régulateur de température. Une solution contenant les différents constituants du matériau à déposer est pulvérisée, en fines gouttes, soit par un système pneumatique classique ou par un atomiseur utilisant un générateur à ultrasons. Ces systèmes permettent de transformer la solution en un jet de gouttelettes très fines de quelques dizaines de  $\mu\text{m}$  de diamètre. Le jet arrive sur la surface des substrats chauffés à une température suffisante pour permettre la décomposition des produits dissouts dans la solution et activer les réactions susceptibles de produire le matériau désiré. A ces températures, certains produits de réactions seront immédiatement éliminés (éléments volatiles), il ne restera donc que le composé à déposer sur le substrat.



**Figure I.8:** Schéma synoptique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse

**Applications :** Le spray pyrolyse a été employé pendant des décennies dans l'industrie et dans la production de piles solaires [12].

#### **I.7.1.2.Méthode de sol gel :**

Est un procédé d'élaboration de matériaux permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux, à partir de précurseurs en solution. Elle permet de réaliser des couches minces de nanoparticules d'oxydes métalliques.[13]

#### **Principe :**

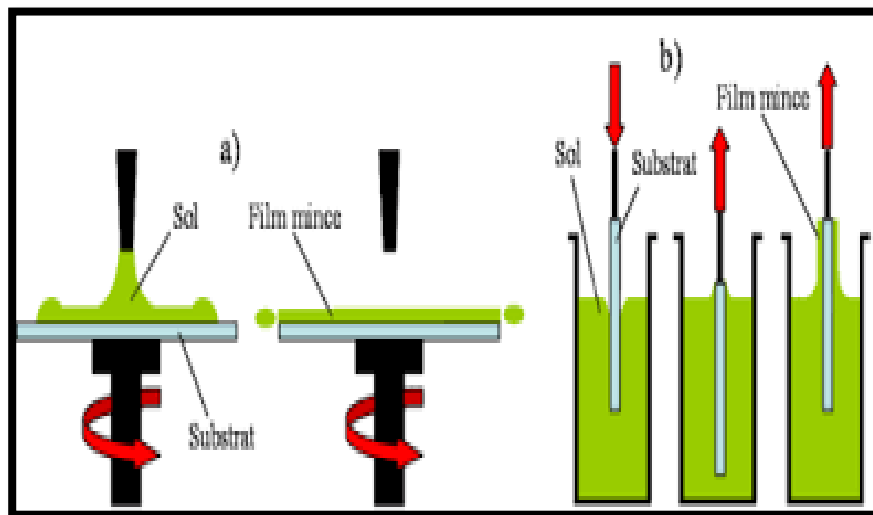
Le principe de base du procédé sol-gel (correspondant à l'abréviation de « solution-gélification » est le suivant : Une solution à base de précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante. Le processus sol-gel comprend trois étapes : premièrement la réparation de la solution de déposition. Ensuite, la formation des couches minces par la méthode de trempage ou bien par la méthode de tournette. Enfin, les dépôts ont été exposés à des traitements thermiques.

### ✚ La méthode de tournette ou "Spin coating"

La méthode est basée sur le même principe que la précédente, sauf que la solution contenant le précurseur tombe goutte à gouttes sur un substrat en rotation sur un support [14].

### ✚ La méthode de trempage ou "Dip coating"

Le principe est de plonger le substrat dans une solution contenant le précurseur. Après chaque trempage, le substrat est séché et recuit sous air ou sous atmosphère d'oxygène, ces deux opérations (trempage et recuit) sont répétées plusieurs fois afin d'obtenir des couches épaisses. Finalement, les échantillons sont recuits sous Argon à 550 °C ou sous hydrogène afin d'étudier l'effet de ce recuit sur les propriétés de photocatalyse [15].



**Figure I.9:** Schéma représentant le principe de sol-gel a) spin-coating

b) dip-coating.

**Application :** Les principales applications des revêtements sol-gel ont pour objet la modification des propriétés optiques : coloration, antireflet, absorption des UV, pouvoir réfléchissant, contraste des écrans. Le procédé sol-gel permet de réaliser des films colorés transparents ou opaques qui trouvent des applications dans les lampes halogènes, les verres automobiles ou encore les bouteilles.

### I.7.1.3. Dépôts chimiques en phase vapeur (CVD) :

Le principe du dépôt chimique en phase vapeur consiste à mettre le substrat en présence de précurseurs volatils contenant les éléments à déposer qui, à la suite d'une ou plusieurs réactions chimiques, vont créer la phase solide recherchée sur le substrat.

Une opération de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) activée thermiquement comporte schématiquement sept étapes :

- ✚ Transfert de matière dans la phase gazeuse, de l'entrée du réacteur jusqu'à la surface du dépôt, apport par convection (forcée, naturelle) des espèces gazeuses jusqu'au voisinage du substrat.
- ✚ Réactions en phase gazeuse pendant le transfert.
- ✚ Adsorption (dissociative ou non) du gaz précurseur sur la surface du solide. 4- Diffusion des molécules adsorbées en surface jusqu'aux sites de croissance.
- ✚ Réactions chimiques éventuelles en surface : incorporation des atomes du dépôt (nucléation - croissance).
- ✚ Désorption des produits de réaction.
- ✚ Transfert de matière des produits de réaction depuis la zone de dépôt jusqu'à la sortie du réacteur, diffusion éventuelle d'atomes du dépôt vers le substrat (et vice versa) [16].

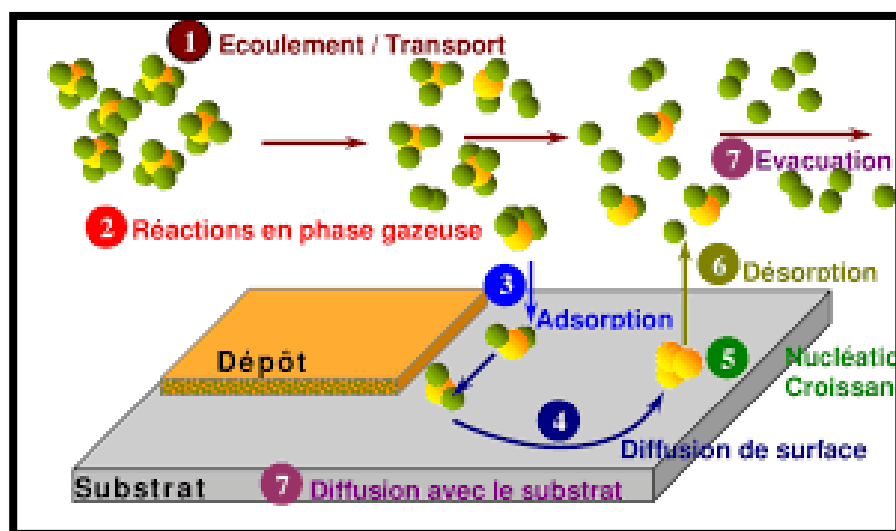


Figure I.10 : Les étapes d'une opération de CVD activée thermiquement.

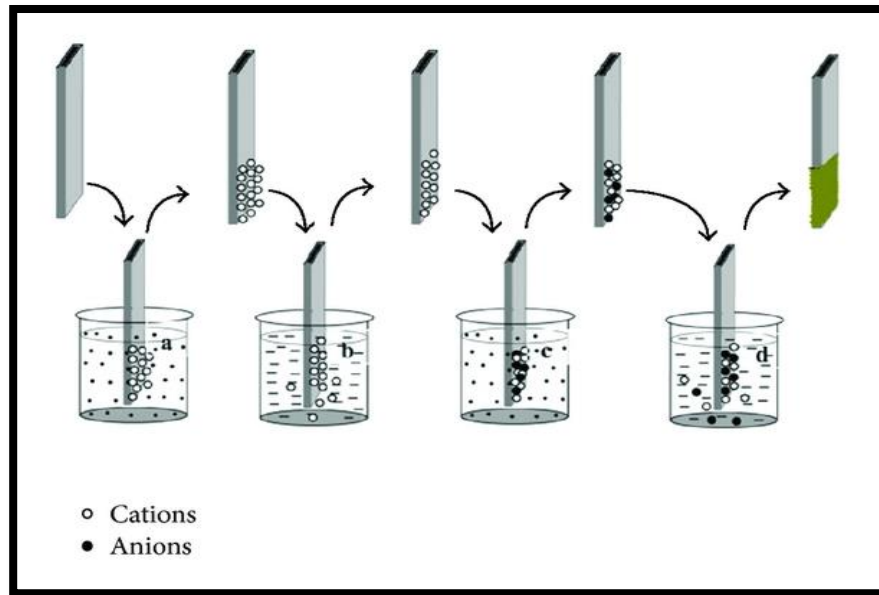
**Applications :** Les dépôts en phase vapeur sont exploités industriellement pour leurs propriétés :

- ✚ **Mécaniques** : résistance à l'érosion, l'abrasion et au frottement,
- ✚ **Optiques** : réflexion, transmission, détection de rayonnement,
- ✚ **Electriques** : conduction, isolation,
- ✚ **Physico-chimiques** : barrière de diffusion, résistance à la corrosion, catalyse.

#### **I.7.1.4.La technique SILAR :**

La technique SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Réaction) comme son nom indique est basé sur l'adsorption et la réaction des ions de la solution précurseur pour former une couche mince. Cette technique qui a été inventé pour la première fois par Y.K Nicolau en 1985 [17], consiste à la déposition des nano couches des matériaux binaires et ternaires, tels que les chalcogénures, di-chalcogénures, des oxydes métalliques, etc. [18-19].

**Principe :** Dans ce processus, le substrat est immergé premièrement dans une solution contenant des cations (exemple :  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  ...), rincé, puis immergé dans une solution contenant les anions ( $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Se}^{2-}$ ,  $\text{Te}^{2-}$  ...), et rinçait une deuxième fois. Ce cycle nous donne théoriquement une monocouche, on répète ce cycle plusieurs fois afin d'atteindre l'épaisseur du film désirée.



**Figure I.11 :** schéma représente la technique SILAR

La technique SILAR est largement utilisée à l'échelle du laboratoire due à sa simplicité, à son coût réduit, à son utilisation pour une large variété de matériaux, à son contrôle de l'épaisseur des nano couches et à sa possibilité d'être établie sur des substrats de larges surfaces [20], ces avantages rendent cette technique prometteuse à l'échelle industrielle. D'autre part, cette technique assure l'homogénéité de la nano couche [18]. Toutefois, elle a certaines limitations, entre autre, la durée du temps importante pour que l'adsorption peut être effectuée.

### **I.7.2. Les méthodes physiques :**

La technique PVD « Physical Vapor Deposition », présente beaucoup d'avantages par rapport au dépôt en phase vapeur chimique, par exemple les films sont denses, le processus est facile à contrôler et il n'y a pas de pollution.

#### **I.7.2.1. Epitaxie par jet moléculaire (MBE) :**

L'épitaxie par jets moléculaires (MBE) « Molecular Beam Epitaxy », est une technique qui consiste à envoyer des molécules à la surface d'un substrat dans un vide très poussé afin d'éviter tout choc ou contamination sur le parcours. Elle permet de faire croître des échantillons nanostructures de plusieurs  $\text{cm}^2$  à une vitesse d'environ 1 nm par minute.

### Principe :

Le principe consiste à évaporer une source sous vide (cellule de Knudsen) par chauffage. Les sources d'évaporation peuvent être de nature et de dopage différents, pour chaque élément à évaporer, il faut adapter la puissance de chauffage des cellules.

Par le contrôle des cellules d'évaporation, on crée un jet de molécules en direction du substrat, on peut ainsi réaliser couche par couche des structures très complexes. On obtient ainsi une très grande précision de croissance et des jonctions très abruptes. L'inconvénient de cette opération est qu'elle est très lente et ne concerne qu'un seul substrat à la fois. Cette technique est donc très coûteuse et ne concerne que des dispositifs à très forte valeur ajoutée. Ce système ultravide, 10<sup>-10</sup> Torr, permet tous les contrôles et les caractérisations in-situ dont les principes nécessitent un vide poussé : diffraction d'électrons, spectroscopie Auger, ESCA (XPS ou UPS), diffraction des rayons X, ... etc. On peut ainsi, en permanence, vérifier la cristallinité du cristal en cours de croissance [21].

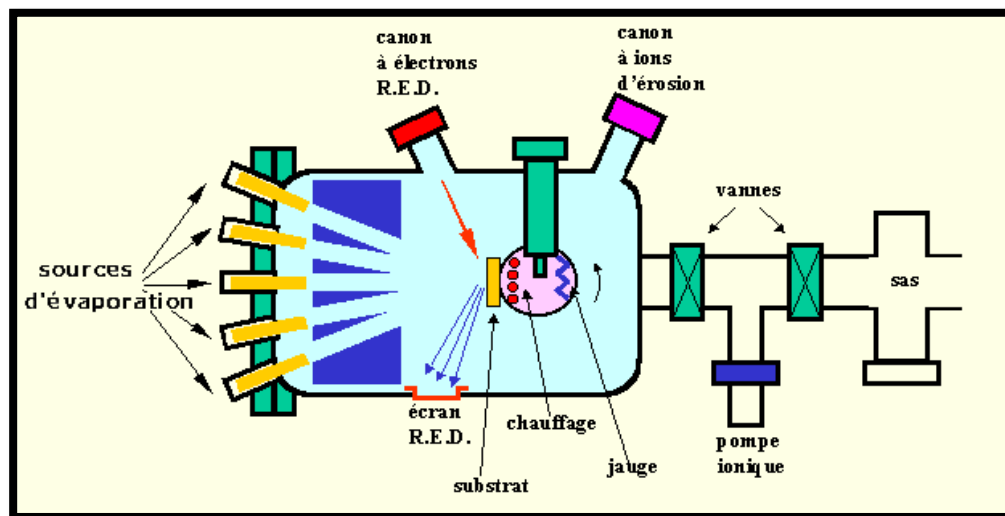


Figure I.12 : Bâti d'épitaxie par jet moléculaire

**Applications :** Les applications de l'épitaxie sont multiples :

- ✚ Jonctions semi-conductrices,
- ✚ Wafers pour la micro-électronique,
- ✚ SOI (Silicon On Insulator).
- ✚ Diodes laser et les transistors à forte mobilité d'électron (HEMT).

### I.7.2.2. Dépôts par pulvérisation cathodique :

La pulvérisation (Sputtering) est une méthode de dépôt de couche mince. Il s'agit d'une technique qui autorise la synthèse de plusieurs matériaux à partir de la condensation d'une vapeur métallique issue d'une source solide (cible) sur un substrat.

La pulvérisation cathodique est l'une des techniques les plus anciennes. Des ions lourds d'un gaz rare, généralement  $\text{Ar}^+$ , sont accélérés sous une forte tension jusqu'à la cathode qui est constituée du matériau cible à déposer[22]. Les atomes de surface vont alors être arrachés et projetés vers le substrat refroidi afin de s'y déposer. L'ionisation des atomes d'argon est réalisée dans une enceinte à vide atteignant  $10^{-6}$  Torr. Une décharge électrique se produit dans l'enceinte après application d'une tension entre deux électrodes planes : une cathode où est installée la cible du matériau à déposer et une anode qui est généralement reliée à la masse qui porte le substrat à recouvrir. Les ions d'argon ( $\text{Ar}^+$ ) créés dans la décharge sont accélérés vers la cathode et acquièrent ainsi l'énergie qu'ils libèrent lors de leur impact à la surface de la cible. Cela peut entraîner l'éjection d'atomes qui viennent se déposer sur le substrat. Un schéma de principe de fonctionnement de la pulvérisation cathodique est présenté sur la. Les mécanismes physiques de la pulvérisation sont traités dans de nombreux ouvrages. [23].

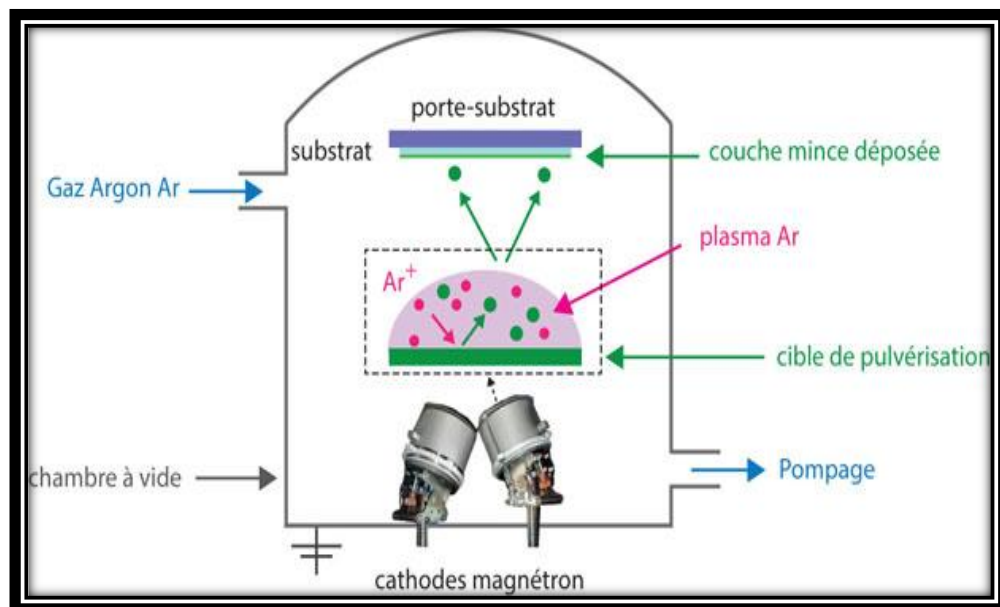


Figure I.13 : Schéma de la méthode

### La pulvérisation cathodique magnétron :

Pour améliorer la stabilité du plasma on peut ajouter un champ magnétique (Pulvérisation Magnétron) qui procure aux électrons des trajectoires hélicoïdales favorisant l'ionisation de l'Argon (ou tout autre gaz réactif) et permettant ainsi des dépôts à basse pression et avec des vitesses élevées. Suivant la nature du matériau à pulvériser et les générateurs utilisés on trouve deux types de techniques de pulvérisation cathodique magnétron :

- + La pulvérisation magnétron radio fréquence (Radio Frequency (RF)),
- + La pulvérisation magnétron à courant continu (Direct Current (DC)).

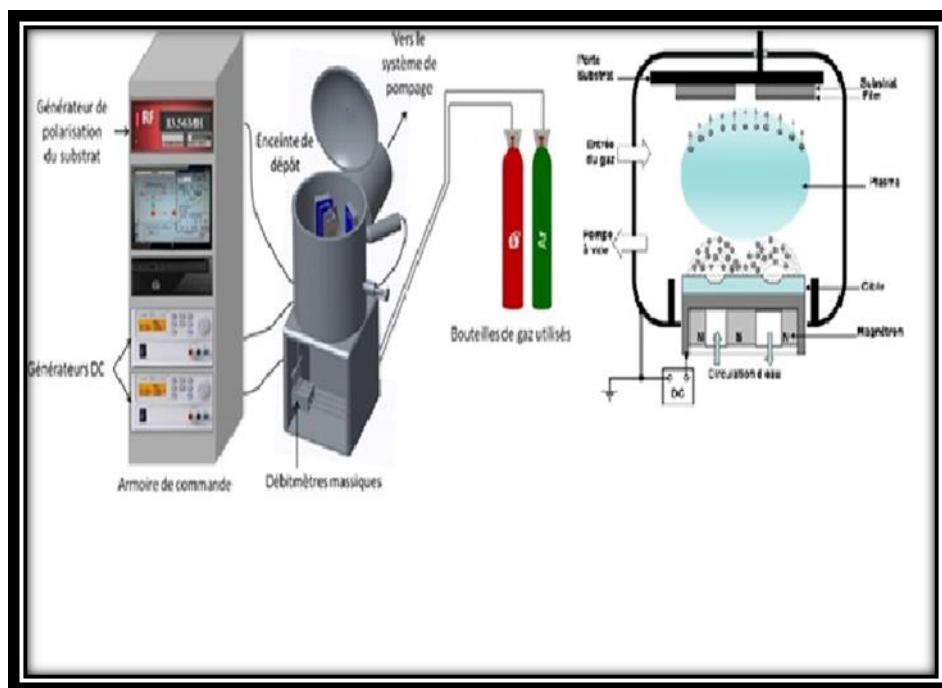


Figure I.14 : Plassys MEP 450

### Applications :

- + Utilisation de cibles métalliques (Ti, Ta, Cr...) pour obtenir des dépôts d'oxydes, de nitrures, de carbures etc,

- ✚ Utilisation de systèmes de pulvérisation à courant alternatif ou RF pour obtenir des dépôts diélectriques,
- ✚ La possibilité de préparer des multicouches avec des dépôts métalliques et diélectriques.

## Les références de chapitre I :

- [1] Pere Rocai Cabarrocas, Thèse de Doctorat, Paris VII (1988).
- [2] A. Bers-Jean, « Physique des plasmas ». Édition Loup Delcrox. Tome 1. 1994
- [3] A. Mahdjoub, « Élaboration des couches minces et techniques expérimentales ». Adapté au cours de Master 1. Année universitaire 2010/2011.
- [4] A. Aubert, R. Gillet, A. Gaucher, J.P. Perrat. « Hard chrome coatings deposited by physical vapor deposition ». Thin Solid Films, 108.165-172, 1983.
- [5] J. S. Koehler, Physical Review B 2 -547-551, 1970.
- [6] A. Zairi, « Élaboration et caractérisation de revêtements à base de nitrure de chrome par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive: Propriétés mécaniques et tribologiques ». Thèse de Doctorat Paris Tech No. 00996656, 2013.
- [7] O. Daranfad, « Élaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique ». Mémoire de Magister. Université de Constantine.
- [8] Hamed Rashidi, Ali Ahmadpour, Mostafa Gholizadeh, Fatemeh F. Bamoharram and Fatemeh Moosavi, “ Effect of Magnetized Ethanol on the Shape Evolution of Zinc
- [9] Rujun Sun, Daming Zhuang, Ming Zhao, Qianming Gong, Yaowei Wei, Guoan Ren and Yixuan Wu, “ Cu<sub>2</sub>ZnSnSSe<sub>4</sub> solar cells with 9.6 % efficiency via selenizing Cu-Zn-Sn-S precursor sputtered from a quaternary target ”, Elsevier, Solar Energy Materials and Solar Cells, 174, p. 42–49, 2018.
- [10] Y. Benkhetta, L’effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d’oxyde de zinc (ZnO) déposées par spray ultrasonique, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider Biskra, (2013).
- [11] F. Bensmain, Etude théorique sur les applications actuelles du ZnO et les dopages possibles sur ce matériau, Mémoire de Master, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, (2015).
- [12] J. Ruste, « Technique du vide -Chapitre V ». EDF R&D Département matériaux et Mécanique des Composants Les Renardières 77250 Moret sur Loing.

- [13] L. C. Klein, « Sol - Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Speciality Shapes». Noyes Publications. New Jersey, USA. 407, 1988.
- [14] A. Shiga, A. Tsujiko, T. Ide, S. Yae, Y. Nakato., J. Phys. Chem. B 102 (1998) 6049-6055.
- [15] M. Dolata, P. Kedzierzawski, J. Augustynski., Electrochimica Acta. 41(7/8) (1996) PP. 1287-1293.
- [16] A. Tabet, Optimisation des conditions d'élaboration (température de substrat et distance bec-substrat) des films minces de ZnO par spray, Thèse de Magister, Université Mohamed Khider Biskra, (2013).
- [17] Y.F. Nicolau, 'Solution Deposition of Thin Solid Compound Films by a Successive Ionic-Layer Adsorption and Reaction Process', Applications of Surface Science, Vol. 22, pp. 1061 - 1074, 1985.
- [18] A.M. Huerta-Flores, N.A. García-Gómez, S.M. de la Parra and E.M. Sánchez, 'Comparative Study of Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Thin Film Deposition on TiO<sub>2</sub> by Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR) Method', Materials Science in Semiconductor Processing, Vol. 37, pp. 235 - 240, 2015.
- [19] H.M. Pathan and C.D. Lokhande, 'Deposition of Metalchalcogenide Thin Films by Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR) Method', Bulletin of Materials Science, Vol. 27, N°2, pp. 85 - 111, 2004.
- [20] Smt. Swapna Samanta, M.S. Shinde, and R.S. Patil, 'Studies on Characterization of Cadmium Sulphide Thin Films Deposited by Chemical Bath Deposition (CBD) and Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR) Method', International Journal of Thin Films Science and Technology, Vol. 4, N°2, pp. 97 - 101, 2015.
- [21] S. Chelouche, Propriétés des fenêtres optiques ZnO : Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS, Thèse de Magister, Université Ferhat Abbas-Setif, (2012).
- [22] A. Mahdjoub, « Élaboration des couches minces et techniques expérimentales ». Adapté au cours de Master 1. Année universitaire 2010/2011.
- [23] S. Menakh, Contribution à l'étude des propriétés de films ZnO, Thèse de Magister, Université Mentouri Constantine, (2010).

## **Chapitre II : Propriétés et techniques de caractérisation d'oxyde de zinc**

**II.1.Introduction :**

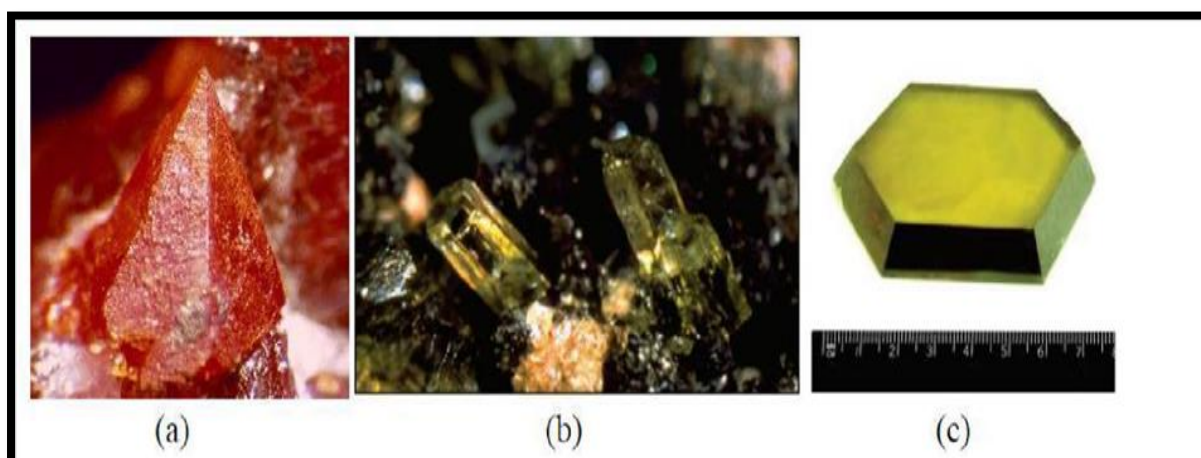
Actuellement, l'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau intéressant qui rentre dans nombreuse voies de recherche pour des applications industrielles. En plus de ces applications dans domaine pharmaceutique, le ZnO rentre dans d'autres domaines comme l'optoélectronique. Ce matériau présente un très vif intérêt car ses propriétés sont multiples : la haute résistivité, la constante diélectrique moyenne, la grande capacité calorifique, la grande conductivité thermique, la faible absorption d'eau. Il est important de noter que le ZnO sous forme couche mince absorbe fortement les rayonnements ultraviolets.

Ce sous chapitre est consacré à une description générale de l'oxyde de zinc dans une première partie, puis ses principales propriétés telles que propriétés générales, chimiques, structurales, optiques ...etc. Enfin nous terminons ce sous chapitre par les méthodes de caractérisations.

## II.2. L'oxyde de zinc ZnO :

L'oxyde de zinc ZnO est communément appelé blanc de zinc ou zincite [1]. ZnO se présente à l'état solide sous l'aspect d'une poudre inodore de couleur blanc cassé à jaune pâle [2] déposé sous forme des couches minces, est couramment employé en raison de son important potentiel d'utilisation dans les dispositifs électroniques (transducteurs, capteur à gaz) ainsi que dans la conversion photovoltaïque (cellules solaires) [3].

Le ZnO est un composé chimique de formule ZnO, il est insoluble dans l'eau mais soluble dans les acides et les alcools. Sa température de fusion est supérieure à 2250 K, sa densité est de  $5675 \text{ Kg.m}^{-3}$ , son enthalpie de formation est de  $6.5 \times 10^5 \text{ J.mol}^{-1}$  et son module de cisaillement est égal à 44 GPa [4]. Sa couleur varie suivant les impuretés qu'il contient : sa couleur rouge par exemple, est due à la présence de manganèse au sein du matériau. A l'état pur, il est transparent [1]



**Figure II.1 :** Oxyde de Zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a) et (b) et provenant de synthèse hydrothermal (c) [8].

## II.3. Propriétés générales de ZnO :

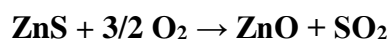
Le tableau, illustre quelques propriétés générales de ZnO.

Tableau II. 1 : Propriétés générales de ZnO.

Densité (g /cm <sup>3</sup> )	5.6
Point de fusion (C°)	1975
Enthalpie de formation (k cal/mole)	83.17
Solubilité dans H <sub>2</sub> O à 29°C (g /100ml)	0.00016

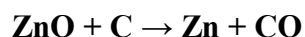
#### II.4. Propriétés chimiques :

L'oxyde de zinc pur se trouve sous forme de poudre blanche. Le ZnO cristallin est thermo chromique, changeant du blanc au jaune lorsqu'il est chauffé à l'air et redevenant blanc par le refroidissement. Ce changement de couleur est causé par une faible perte d'oxygène à des températures élevées [5]. L'oxyde de zinc s'obtient par transformation du sulfure de zinc. Cette transformation se fait par une réaction exothermique, si bien qu'une fois amorcée l'opération se poursuit sans apport extérieur de chaleur :



$$\Delta H = - 445 \text{ kJ/mol de ZnS entre } 800 \text{ °C et } 1\ 000 \text{ °C}$$

L'oxyde de zinc pur est donc facile à obtenir et à faible coût ce qui est avantageux si l'on envisage une utilisation en industrie. ZnO se décompose en vapeurs de zinc et d'oxygène à environ 1975 ° C ce qui reflète sa grande stabilité. Par contre le chauffage (à environ 950°C) en présence de carbone implique la réduction de l'oxyde contenu dans le métal, ce dernier étant plus volatile que l'oxyde.



Néanmoins la température à laquelle se produit cette transformation reste largement supérieure à la température d'utilisation, le ZnO est donc stable dans le cas d'applications dans les cellules solaires ou autres. L'ensemble des caractéristiques physico- chimiques de ZnO ont été récapitulé dans le **tableau II.2**

Tableau II. 2 : Caractéristiques physico-chimiques de ZnO

Nom Chimique	Oxyde de zinc (zincite)
Formule Chimique	ZnO
Couleur	Blanc
Structure cristallographique	Hexagonale Wurtzite
Masse moléculaire (g/mol.)	81,389
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	5,642
Point de fusion (°C)	1975

### II.5. Propriétés physico-chimiques de ZnO :

L'oxyde de zinc se présente sous forme d'une poudre blanche dont les caractéristiques physico-chimiques sont les suivantes [6,7] :

- ✚ Masse molaire :  $M=81.37\text{g}$ .
- ✚ Température de fusion très élevée :  $1975^{\circ}\text{C}$ .
- ✚ Mode de réseau : hexagonal.
- ✚ Densité :  $d=5.06\text{g/cm}^3$ .
- ✚ Force de liaison chimique O-Zn :  $66\text{Kcal/mol}$ .
- ✚ Résistivité électrique : à  $1073^{\circ}\text{K}$ ,  $\rho=67\Omega\cdot\text{m}$  et à  $1623^{\circ}\text{K}$   $\rho=1.2\cdot 10^{-2}\Omega\cdot\text{m}$ .
- ✚ Température de vaporisation :  $1370^{\circ}\text{C}-1400^{\circ}\text{C}$ .
- ✚ Pression de vapeur : à  $1300^{\circ}\text{C}$ ,  $200\text{N/m}^2$ , à  $1400^{\circ}\text{C}$ ,  $400\text{N/m}^2$  et à  $1500^{\circ}\text{C}$ ,  $1387\text{N/m}^2$ .
- ✚ Solubilité : ZnO n'est pas soluble dans l'eau.
- ✚ Réaction avec l'oxyde de baryum :  
 $\text{ZnO (s) + BaO (s) } \rightarrow \text{BaZnO}_2 \text{ (s) à } 1100^{\circ}\text{C}$ .
- ✚ Il est soluble dans l'acide chlorhydrique et forme  $\text{ZnCl}_2$ .
- ✚ Il est soluble dans l'acide acétique et forme l'acétate de zinc de forme  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ .

### II.6. Propriétés optiques et luminescences :

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme couche mince est égal à 2 [8]. L'indice de réfraction et le coefficient d'absorption de ZnO

varient en fonction des conditions d'élaboration entre 1,90 et 2,20 suivant les auteurs [9-10]. L'amélioration de la stœchiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [11,12]. L'oxyde de zinc dopé entre dans la classe des oxydes transparents conducteurs dits TCO (transparent conductive oxide). Très peu dopé, il peut être utilisé en luminescence. Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ( $E > 3,4$  eV) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons ; ce phénomène correspond à de la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de photoluminescence proche UV (350 nm) et au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de 550 nm) ont été observées. Dans les couches minces stœchiométriques de ZnO, la luminescence visible est due aux défauts qui sont liés aux émissions des niveaux profonds, tels que le zinc interstitiel et les lacunes d'oxygène [13]. Fons et al. [14] ont rapporté que l'étude des propriétés de photoluminescence des couches dans la région du visible peut fournir des informations sur la qualité et la pureté du matériau.

**Tableau II.3 :** propriétés optiques de ZnO.

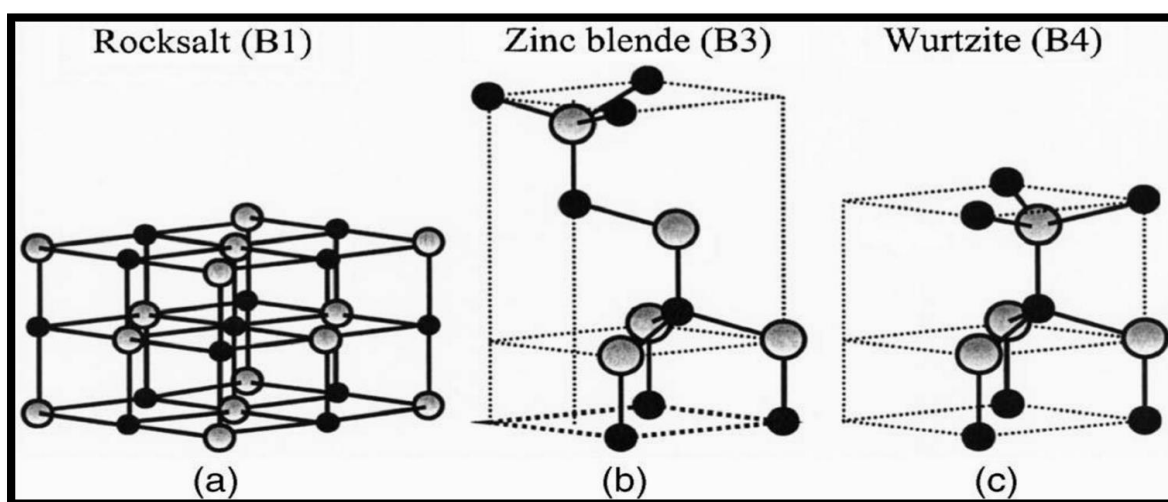
Coefficient d'absorption	$10^4 \text{ cm}^{-1}$
Indice de réfraction à 560 nm	1.8-1.9
Indice de réfraction à 590 nm	2.013-2.029
Largeur de la bande excitonique	60 MeV
Transmittance	> 90%

L'oxyde de zinc comme tous les matériaux contient des défauts divers comme les défauts ponctuels (interstitiels, lacunes, atomes étrangers) ainsi que les défauts linéaires (dislocations) et les défauts plans (macles, joints de grains).

### II.7. Propriétés structurales :

L'oxyde de zinc, connu sous le nom de zincite à l'état naturel, possède trois phases cristallographiques différentes : la phase Rocksalt, la phase Blende et la phase Wurtzite, illustrées dans la (**Figure II.2**). La structure Wurtzite (hexagonale) est définie comme étant la

structure thermodynamiquement stable à la température ambiante. La structure Blende (cubique) est observée lorsque ZnO est déposé sur certains substrats de symétrie cubique, alors que la structure Rocksalt est obtenue lorsqu'une pression hydrostatique ( $\sim 10-15$  GPa) est appliquée sur la structure [15].



**Figure II.2 :** Représentation des structures cristallines du ZnO : (a) rocksalt cubique, (b) zinc blende, (c) hexagonale wurtzite. Atomes de zinc en gris et oxygène en noir [16].

Le ZnO cristallise selon la structure la plus stable : c'est-à-dire la structure wurtzite avec des paramètres de maille suivants :  $a=b= 3.252 \text{ \AA}$ ,  $c=5.219 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta= 120^\circ$  [17]. Les caractéristiques importantes du ZnO sont présentées sur **le tableau II.4**.

**Tableau II. 4 :** Caractéristiques structure cristalline de ZnO.

Réseau	Hexagonal Würtzite
Paramètres de maille ( $\text{Å}$ )	$a = 3,2499$ , $c = 5,2060$ et $c/a = 1,6019$
Distance $d$ entre $\text{O}^{2-}$ et $\text{Zn}^{2+}$ (plus proches voisins) ( $\text{Å}$ )	Suivant l'axe $c$ $d = 1,96$ / Pour les autres $d = 1,98$
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique : - Liaison covalente ( $\text{Å}$ ) - Liaison ionique	Zn (neutre) = 1,31    O (neutre) = 0,66 Zn <sup>2+</sup> = 0,60        O <sup>2-</sup> = 1,38
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique ( $\text{Å}$ )	Zn <sup>2+</sup> = 0,74    ,    O <sup>2-</sup> = 1,24

## II.8. Propriétés électriques :

Les structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc sont : O :  $1S^2 2S^2 2P^4$ , Zn :  $1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^6 3d^{10} 4S^2$ . Les états 2P de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4S du zinc constituent la zone de conduction du semi-conducteur de ZnO. L'oxyde de zinc avec un indice de réfraction qui varie entre 1.9 et 2.30 est parmi des oxydes transparents conducteurs (transparent conductive oxide TCO) [18]. L'énergie de la bande interdite peut augmenter, en revanche, le coefficient d'absorption peut diminuer par l'amélioration de la stœchiométrie de ZnO. Le band gap de ZnO a été bien étudié car les auteurs ont annoncé différentes valeurs de la bande interdite qui varie entre 3.58 et 3.9 eV [19].

## II.9. Avantages de ZnO :

Les avantages principaux de ZnO sont les suivants :

- ✚ Effet piézoélectrique élevé ( $e_{33} = 1.2$  C/m<sup>2</sup>. Parmi le plus haut de tous les semi-conducteurs).
- ✚ Conductivité thermique élevée de  $0.54$  Wcm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> (comparés à 0.5 pour la GaAs).
- ✚ La plus grande énergie de liaison d'excitons des semi-conducteurs 60 MeV (émission légère stimulée excitonique jusqu'à 550 K).
- ✚ La mobilité de dérive sature à des champs plus élevés et des valeurs plus élevées que GaN (attrayant pour les dispositifs à haute fréquence).
- ✚ Détecteurs UV avec une réponse spectrale maximale à 350 nm.
- ✚ Module de cisaillement très grand  $\sim 45.5$  GPa (indique la stabilité de cristal), par exemples : 18.35 pour ZnSe, 32.60 pour la GaAs, 51.37 pour le Si [20,21]

## II.10. Applications de l'oxyde de zinc :

ZnO rentre dans différents domaines grâce à ses nombreux avantages, cela permet d'en trouver dans des applications importantes (**Tableau. I.3**).

**Tableau. I.3** : l'application d'oxyde de zinc en couches minces

<b>a- Les applications de ZnO massif :</b>	<b>b- Les applications des nanoparticules de ZnO :</b>
--	--

Peintures -Diodes lasers UV -Cellules photovoltaïques [22]. -Des traceurs biologiques -L'alimentation du bétail -L'industrie pharmaceutique -L'industrie du caoutchouc et les plastiques -Dispositifs à onde acoustique de surface -Capteurs à gaz conducteurs [23] -Diodes électroluminescentes [24] -Cellules solaires basés sur le Si-H [24] -Sondes de gaz [24] -Fenêtres optiques que comme électrodes pour des piles solaires [24]	-Céramique -Produits alimentaires (additif) -Fabrication du béton. (additif) -Protection contre les rayons ultraviolets -La protection de dispositifs électroniques [25] -Crèmes solaires. -Caoutchouc et des cigarettes. -Réacteurs photo catalytiques [26] -Couches sensibles de capteurs de gaz à base de ZnO pour la détection du dioxyde d'azote.
--	--

## II.11. Les méthodes caractérisations :

Il est nécessaire d'effectuer différentes caractérisations, servant à observer l'influence des paramètres de dépôts et de les optimiser. C'est dans ces buts que ces couches ont été analysées par différentes techniques de caractérisations des matériaux :

### II.11.1. Techniques de Caractérisation structurale :

La mesure des propriétés structurales nous permet de donner une idée sur les applications de nos échantillons, ces propriétés sont : diffraction de rayon X, taille de grain et contrainte. La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode très utilisée pour caractériser la structure d'un matériau. Elle s'applique à des milieux cristallins possédant un arrangement périodique ordonné. Elle permet d'identifier facilement les phases cristallisées présentes par comparaison avec des bases de données de plus de 69500 composés répertoriés (JCPDS). Aussi elle permet de déterminer plusieurs paramètres structuraux tels que les paramètres de maille, les positions cristallographiques des atomes, la taille et l'orientation des cristallites constituant le matériau.

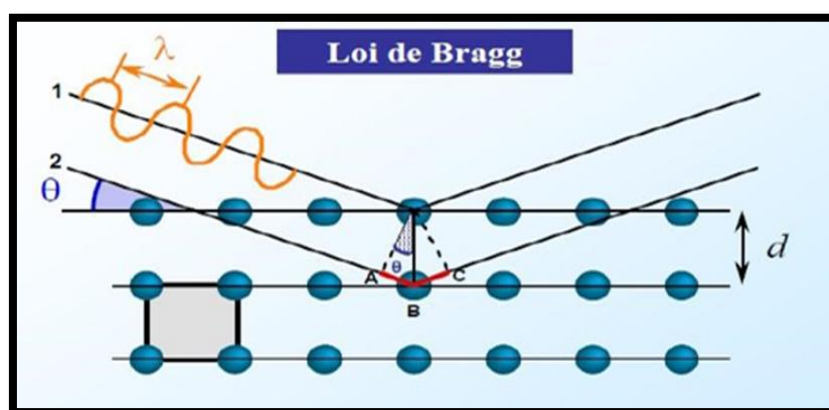
#### a) Principe :

Lorsque les atomes constituant le cristal (diffusion élastique puisque l'énergie est conservée pendant la diffusion) sont soumis à un rayonnement monochromatique incident de longueur d'onde connue, on observe l'onde diffractée correspondante uniquement à des plans

atomiques parallèles au substrat. Seules les familles de plans réticulaires (hkl) qui vérifient la loi de Bragg (**Fig. II.3**) permettent d'obtenir des pics de diffraction :

$$2d_{hkl}\sin(\theta_{hkl})=n\lambda \quad \text{II. (1)}$$

Où  $d_{hkl}$  est la distance inter plan,  $\theta_{hkl}$  est l'angle entre le plan (hkl) et le faisceau incident et réfracté,  $\lambda$  est la longueur d'onde R-X et est l'ordre d'interférence.



**Figure II. 3** : Schéma de diffraction de Bragg [27].

La position et l'intensité des pics nous conduisent à identifier les paramètres de la maille des matériaux en appliquant la loi de Bragg. Le balayage  $\theta$ - $2\theta$  permet aussi d'identifier les phases de la structure cristalline et de vérifier la présence des phases parasites dans les couches minces (**Figure II. 3**).

#### **b) Montage :**

La configuration d'un balayage  $\theta$ - $2\theta$  est simple, l'échantillon est horizontal et immobile. Le diffractomètre utilisé est un modèle D8-Discover de la compagnie Bruker (Fig. II. 8). La source des rayons-X est un tube de cuivre alimenté à 40 kV et 40 mA. Ce montage permet l'obtention des rayons parallèles sur l'échantillon car il comporte un miroir Göebel (miroir à rayons-x fait de multicouches) de forme parabolique. Les raies du cuivre  $K\alpha_1$  sont sélectionnés par un monochromateur de germanium, la position angulaire des pics de diffraction  $2\theta$  peut être amélioré à l'aide des fentes qui sont installées (pour nos couches on a utilisé celle de 0,2 mm). La source et le détecteur se déplacent sur un arc de cercle car ils sont tous les deux mobiles. Le porte-

échantillon peut bouger selon les trois axes de rotations ( $\theta$ ,  $\Phi$  et  $\psi$ ). Le détecteur est un compteur par scintillation. Généralement, l'alignement de l'échantillon est fait en utilisant les pics de diffraction d'un étalon (une poudre de silicium).

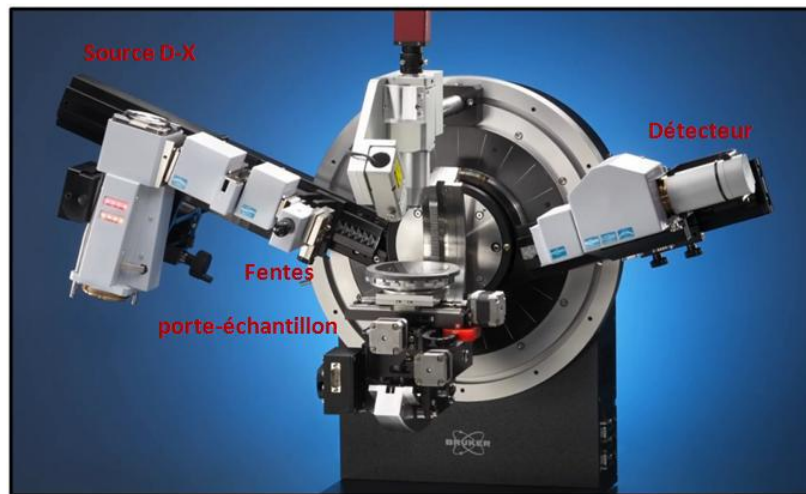


Figure II. 4 : Diffractomètre D8-Discover de Bruker [28].

### c) Détermination des propriétés structurales :

Afin de compléter la description microstructurale des couches élaborées, une étude plus approfondie a été menée. Pour cela, on s'est intéressé aux tailles des cristallites ainsi qu'aux microdéformations qu'elles contiennent. Ainsi, on a cherché à mettre ces caractéristiques en relation avec l'énergie apportée au film en cours de dépôt.

La taille des grains des différents échantillons a été déterminée tout d'abord à partir des spectres des diffractions. La taille des cristallites ( $D$ ) a été estimée par la largeur à mi-hauteur en utilisant la formule de Scherrer. [29] :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta x_{hkl}}$$

- ✚  $D$  : la taille moyenne des cristallites (taille des grains).
- ✚  $\beta$  : la largeur à mi-hauteur exprimée en radian.
- ✚  $\theta$  : l'angle de diffraction.
- ✚  $\lambda$  : la longueur d'onde de la raie  $\text{CuK}\alpha_1$ .

La distances inter-réticulaire  $d_{hkl}$  par :

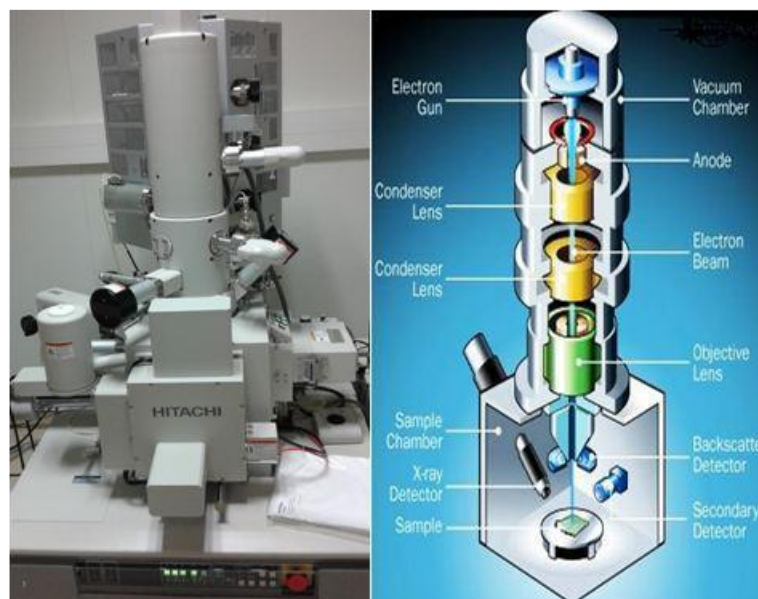
$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + K^2 + hk) + l^2 \frac{a^2}{c^2}}}$$

- ✚  $d_{hkl}$  : distance inter réticulaire.
- ✚  $a$  : paramètre cristallin.
- ✚  $(hkl)$  : indices de Miller

### II.11.2. Le microscope électronique à balayage (MEB):

#### a) Définition :

Un microscope électronique à balayage à effet de champ (MEB-FEG) est utilisé pour étudier la morphologie des couches minces. On a utilisé un FEG (SU8030 Hitachi) qui a été installé dans une salle blanche. En constituant un canon appelé source FEG (Field Emission Gun) à cathode froide, produit des électrons par émission à froid. Cette technologie digitale sophistiquée permet d'avoir une imagerie de très grande qualité (**Fig. II. 5**). En effet, ce type de dispositif permet d'obtenir une excellente cohérence de faisceau avec une augmentation de sa brillance. Ce dispositif nous permet d'atteindre une résolution de 2 nm à 5 kV, correspondant à des agrandissements de l'ordre de X 60000, qui sont plus importants que l'utilisation du MEB classique.



**Figure II. 5 :** Diagramme schématique d'un microscope FEMEB].

**b) Principe :**

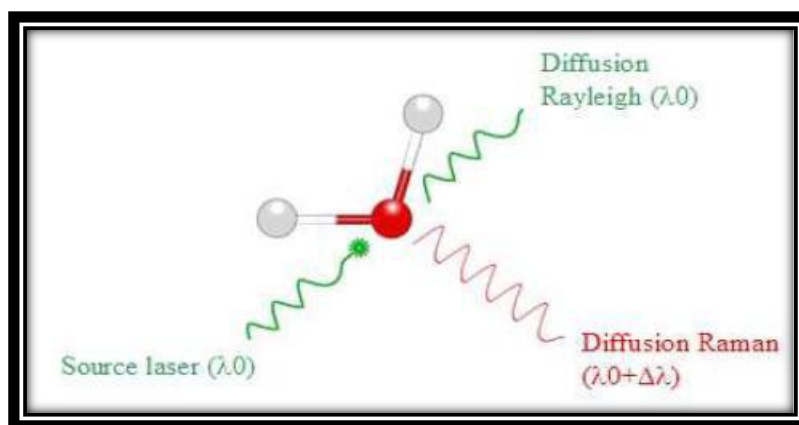
Des électrons produits par l'émission thermique d'un filament chauffant, en tungstène ; puis les électrons seront accélérés sous l'effet d'une haute tension allant jusqu'à 40KV. Les électrons traversent le canal du vide du microscope et est focalisé par un ensemble des lentilles électromagnétiques pour contrôler la direction des électrons. Les trous sur la longueur du canal pour but de contrôler la largeur de faisceau des électrons. A l'intérieur de la chambre de MEB sous vide les électrons vont subi des collisions avec la surface de l'échantillon conduisant à l'Emission des électrons secondaires Et des électrons rétrodiffusés Et ce afin de donner une image de la surface d'un trois dimensions Et aussi les rayons X, qui ont un rôle important dans l'analyse qualitatif et quantitatif. Chaque signal sera détecté par un détecteur qui sera analysé et traité, et l'apparence de l'image pour les deux signaux (électrons secondaires et de diffusion des électrons) ou d'une spectrale avec les rayons X [30].

**II.11.3.Spectrométrie Raman :**

La spectroscopie Raman est une technique de caractérisation qui étudie les transitions vibrationnelles d'un système soumis à un faisceau de lumière. Elle apporte des données complémentaires à la spectrométrie d'absorption infrarouge.

**a)Principe :**

La spectroscopie Raman est une méthode non destructive qui permet de déterminer la structure d'un matériau et la position des atomes. Cette technique permet d'étudier les modes vibrationnelles d'un matériau. Une interaction lumière-matière résulte la diffusion Raman, cela permet d'accéder aux vibrations moléculaires et cristallines. Dans la technique Raman on focalise un faisceau incident de lumière monochromatique sur un matériau ce qui conduit à une interaction avec le réseau cristallin (ou la molécule). Lors de la lumière diffusée, un décalage de la longueur d'onde des faisceaux diffusés par le matériau est alors noté (diffusion inélastique Raman). Cette modification de la longueur d'onde est due aux particules virtuelles de vibration de réseau qui sont les phonons. Deux phénomènes sont alors possibles lorsque le matériau est soumis à un photon primaire comme le montre la **Figure. II. 11**. Dans un premier cas, Lors de la relaxation du réseau et de la diffusion secondaire un phonon primaire peut être créé (création d'un phonon virtuel : phénomène de Stokes). Le second cas étant tant que le réseau est déjà dans un état excité et créé un faisceau secondaire avec une énergie supérieure à celle du faisceau primaire (destruction d'un phonon virtuel : phénomène anti-Stokes).



**Figure II. 6 :** Principe de l'effet Raman (retracé).

La diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge et la spectroscopie Raman sont donc trois techniques permettant d'identifier les phases présentes dans l'échantillon et sont très complémentaires.

#### b) Protocole expérimental :

Pour analyser nos échantillons, on a utilisé un microscope Raman haute résolution de chez Jobin-Yvon (HORIBA). La gamme de déplacement Raman considérée est variable, généralement de 200 à 3000  $cm^{-1}$ , bien que la partie intéressante soit celle avant 1000  $cm^{-1}$ . Le Labram est équipé d'un microscope optique Olympus avec différents objectives : 10x (ON : 0.3), 50x (ON : 0.8), 100x (ON : 0.9), un réseau de dispersion de 600 lignes/mm, un monochromateur et un détecteur de CD Peltier (1024 x 256 pixels) de gamme dynamique de 16 bits. Un laser Hélium-Néon, permettant d'utiliser au choix une longueur d'onde de 632  $nm$ . On a utilisé ce rayon pour faire sortir les pics d'oxyde de zinc (**Fig. II. 7**).



**Figure II. 7 :** Spectromètre Raman.

## Les références de chapitre II:

- [1] F. Bensmain, Etude théorique sur les applications actuelles du ZnO et les dopages possibles sur ce matériau, Thèse de Master, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, (2015).
- [2] S. Menakh, Contribution à l'étude des propriétés de films ZnO, Thèse de Magister, Université de Constantine, (2010)
- [3] T. Mahdaoui, M. Hamidouche, N. Bouaouadja et j. M. albella, Caractérisation de couches minces ZnO élaborées par pulvérisation cathodique, verres, céramiques et composites, vol 3, n°1 (2014), 24-32.
- [4] M. Bekkouche, Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO pures et dopées en Bi par voie sol-gel, Thèse de Master, Université Med Khider Biskra, (2014).
- [5] J. Kumar Behera, Synthesis and Characterization of ZnO nano-particles, National institute of technology India, 2010
- [6] S. Liebus. Thèse de doctorat, université Claude Bernard - Lyon 1, (2000).
- [7] P. Jenouvrier, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, (2003).
- [8] Handbook of Chemistry and Physics, 56 Edition, 1975, Ed. R.C. Weast, CRS Press.
- [9] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, Thin Solid Films, 348 (1999)165.
- [10] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna. Cryst. Res. Technol., 35 (2000) 1193.
- [11] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, App. Phys. Lett., 80 (2002) 3518.
- [12] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, J. Phys. D: Appl. Phys., 31 (1998) L71.
- [13] W. Li, D. Mao, F. Zhang, X. Wang, X. Liu, S. Zou, Q. Li, and J. Xu, Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res., B169 (2000) 59.
- [14] P. Fons, K. Iwata, S. Niki, A. Yamada, K. Matsubara, J. Cryst. Growth 201-202 (1999) 627.

- [15] A. Saad, Caractérisation optique et structurale des couches minces d'oxydes complexes pour applications photoniques, thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1 (2015).
- [16] S. Rahmane, Elaboration et caractérisation des couches minces par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron, Thèse de Doctorat, Université Med Khider Biskra, (2008).
- [17] F. Bensmain, Etude théorique sur les applications actuelles du ZnO et les dopages possibles sur ce matériau, Thèse de Master, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, (2015).
- [18] M. Vinay, G. Abhai. J. Appl. Phys: 80 (1996) 1063.
- [19] Bin-Zhong Dong, Guo-Jia Fang, Jian-Feng Wang, Wen-Jie Guan, Xing-Zhong Zhao. J. Appl. Phys: 101 (2007) 033713.
- [20] M. Othmane, "Dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc par spray pyrolyse ultrasonique", mémoire de magister, univ. Mohamed kheider-Biskra (2010).
- [21] S. Chelouche, "Propriétés des fenêtres optiques ZnO: Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS", mémoire de magister, univ. Ferhat Abbas – Sétif – (2012).
- [22] S. Wei, J. Lian, H. Wu, Materials Characterization 61, 1239 – 1244, 2010.
- [23] S. Rani, P. Suri, P.K. Shishodia, R.M. Mehra, Solar Energy Materials et Solar Cells 92 ,1639– 1645,2008.
- [24] H. Mahdhi 1, Z. Ben Ayadi 1, J. L. Gauffier 2, K. Djessas 3 and S.Alaya1, Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopée au Gallium pour une application photovoltaïque, 16èmes Journées Internationales de Thermique, Marrakech (Maroc), du 13 au 15 Novembre, 2013.
- [25] Z. Ben Ayadi, L. El Mir, K. Djessas, S. Alaya, Thin Solid Films 517 6305– 6309, 2009.
- [26] H. Kavak, E. S. Tuzemen, L.N. Ozbayraktar, R. Esen, Vacuum 83, 540–543, 2009.
- [27] A. Zerig et R. Benamor, Etude de procédé bain chimique et les réactions amenant au matériau CdS en couche minces, Mémoire de Master, Université Hamma Lakhdhar d'el Oued, (2015).
- [28] L. Olivier, thèse de doctorat, Université de Sherbrooke, Québec, Canada : (2014).

[29] K. Bouchouareb, "Elaboration et caractérisation des couches minces CuInS<sub>2</sub>", mémoire de magister, univ. Mohamed Boudiaf Oran (2015).

[30] <http://www.saudicnt.org> (version 14 Avril 2012).

**Chapitre III : Étude des propriétés  
structurales  
des films de Zn-O**

### III.1.Introduction :

Ce troisième chapitre est majoritairement consacré aux résultats de la caractérisation des films minces d'oxyde de zinc en corrélation avec les conditions de synthèse par la pulvérisation cathodique magnétron en conditions réactives dans le but d'identifier l'effet du débit d'oxygène sur les propriétés chimiques, structurale d'oxyde de zinc. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés tout d'abord aux films d'oxyde de zinc synthétisés à différents débit d'oxygène. L'influence d'augmentation progressive du débit d'oxygène sur la formation de ZnO a été également étudiée, notamment l'aspect morphologique et les propriétés structurales.

### III.2. Conditions de travail :

Pour atteindre ces objectifs, divers dépôts de Zn-O ont été obtenus par pulvérisation magnétron à courant continu (Plassys MEP 450) (**Fig. I.14**). La cible de Zn (avec une pureté : 99,9 %, diamètre : 200 mm) a été fixée sur une cathode à effet magnétron. Le support de substrat est situé en face de la cible à 140 mm de distance. L'argon a été ajusté à un débit d'argon 40 sccm pour assurer une haute pression de plus de  $10^5$  mbar. Avant chaque dépôt, une durée de 5 min de pré-pulvérisation dans une atmosphère d'argon pur à 450 V et 0,4 Pa a été effectuée pour éliminer les impuretés dans le vide. Puis, les substrats en verre ( $2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$ ) et en silicium ( $1 \times 1 \text{ cm}^2$ ) ont été nettoyés dans l'acétone ensuite dans l'éthanol pendant 5 min pour chacun. La pression du dépôt a été maintenue à 0,7 Pa. La pression de travail et l'intensité électrique ont été fixées à 0,5 Pa et 1A, respectivement. Les dépôts ont été effectués sans échauffement (à 68 °C) pendant 40 min. La procédure de dépôt consiste à fixer le gaz d'argon et à varier l'oxygène, en tant que gaz réactif, de 12 jusqu'à 35 sccm, afin d'étudier l'évolution de la structure cristalline et les propriétés optiques et électriques. Les paramètres de dépôt sont indiqués dans le **Tableau III. 1**.

**Tableau III. 1** : Paramètres de dépôt des couches minces de ZnO.

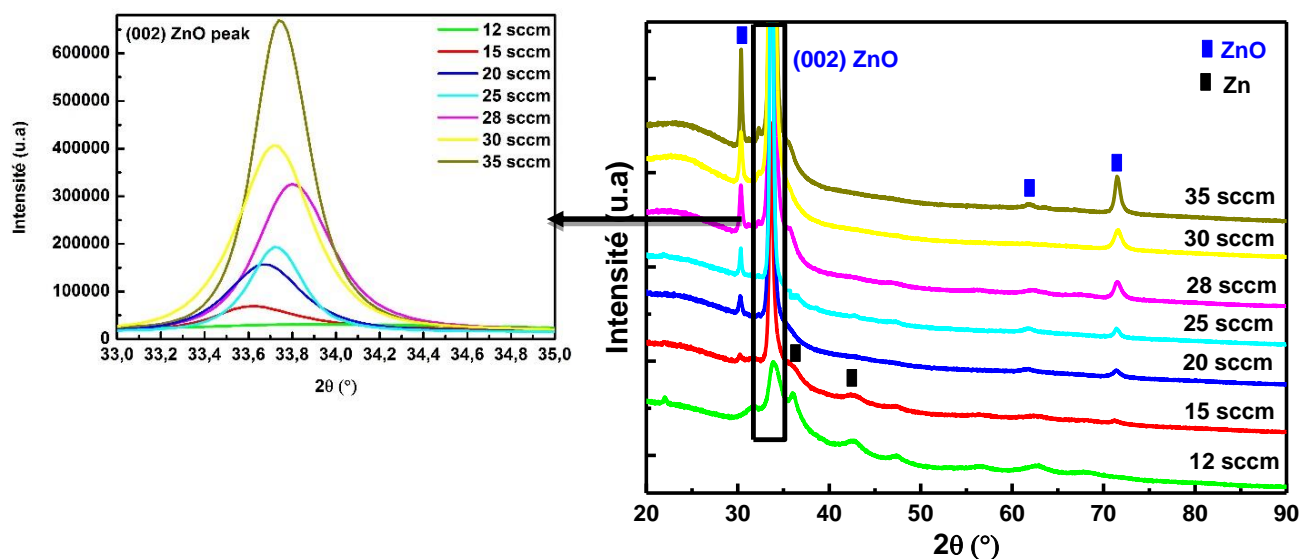
Paramètres de dépôt	Valeurs
Les dimensions de la cible de Zn (mm)	(200 x 3)
Distance entre la cible et le substrat (mm)	140
Intensité du courant (A)	1
Température du substrat (°C)	68
Pression de travail (Pa)	0,5
Pression de base (mbar)	$1,10^{-5}$
Temps de déposition (min)	40
Débit d'oxygène (sccm)	12, 15, 20, 25, 30, 35
Débit d'argon (sccm)	50

### III.3. Analyse par diffraction des rayons X des couches mince de ZnO :

La diffraction des rayons X nous permet non seulement d'identifier la structure cristalline mais aussi d'évaluer la taille moyenne des cristallites à partir de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction grâce à la formule de Scherrer (Eq. II. 1). Les diffractogrammes des rayons X présentés dans ce travail ont été réalisés avec les conditions d'enregistrement décrites dans le chapitre II.

La Figure III. 2 présente les spectres DRX des couches minces de Zn-O à différents débits d'O<sub>2</sub>. À 12 et 15 sccm, deux pics (002) et (101) sont apparus à 36,49 ° et 43,47 ° qui sont attribués à la phase pure de Zn (JCPDS Card N ° # 1-1238). En outre, nous observons d'autres pics situés à 31,77° (100), 34,42° (002), 62,86° (103) et 72,56° (004), qui peuvent être attribués à la présence de la phase ZnO (JCPDS Card N ° # 36-1451). En augmentant l'oxygène de 20 à 35 sccm, nous remarquons que la phase Zn a complètement disparu, cependant, le pic (002) ZnO devient prédominante en parallèle avec d'autres pics faibles (100), (103) et (004) situés à 31,77 °, 62,86 ° et 72,56 ° respectivement, cela indique la formation de la phase Wurtzite de

ZnO.



**Figure III. 1 :** Spectres de DRX de couches minces ZnO à différents débits  $O_2$ .

Le pic (002) ZnO devient plus intense ce qui indique que l'augmentation d' $O_2$  améliore la cristallinité de la phase ZnO [1]. En outre, nous remarquons un décalage de la position de pics (002) ZnO vers les angles de diffraction les plus élevés en fonction d' $O_2$ . Ce décalage peut être attribué à la modification d'une composition de film (**Fig. III. 1**). Cela est expliqué par l'insertion d'oxygène dans le réseau cristallin de zinc pour former une phase de ZnO. Ce qui a conduit à une modification dans les paramètres de la maille et d'induire des microdéformations de compression à cause de la réduction de l'énergie de bombardement, de la tension ionique appliquée à la cible de Zn (Tableau III. 2) [2]. Pour aller plus profond, la taille des cristallites, le paramètre de la maille ( $c$ ) et les microdéformations sont calculé (voir Chapitre II).

Dans la pulvérisation cathodique magnétron, l'oxygène est le gaz réactif, mais l'Ar est le gaz qui arrache les ad-atomes de la cible métallique de zinc qui peut influencer le libre parcours moyen. Au faible débit d'oxygène la présence d'argon est dominante pendant la déposition cela permet d'arracher plus d'atomes de zinc. Par conséquent le taux de pulvérisation est très élevé.

A faible débit d'oxygène, le libre parcours moyen des espèces est élevé, ce qui conduit à une augmentation de la mobilité surfacique des adatoms [3]. Il en résulte une augmentation de l'intensité du bombardement de la couche en croissance .

**Tableau III. 2 :** Paramètre de la maille (c), microdéformation de réseau et épaisseur des couches minces de ZnO.

Dedit d'O <sub>2</sub>	Paramètres de la maille (c),nm	Microdéformation,%	Positions de pic, °	Epaisseur, nm
12 sccm	0.52053	-0.02516	33.57	1718
15 sccm	0.52514	0.86025	33.62	800
20 sccm	0.52578	0.60698	33.67	653
25 sccm	0.52413	0.66627	33.70	300
28 sccm	0.52479	0.79303	33.72	250
30 sccm	0.52367	0.57792	33.77	220
35 sccm	0.52408	0.65667	33.77	200

### III.4.Morphologie :

L'étude de la morphologie a été réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB) sur des couches déposées sur des substrats en Si, avec différents débit d'O<sub>2</sub> (Fig. III. 2).

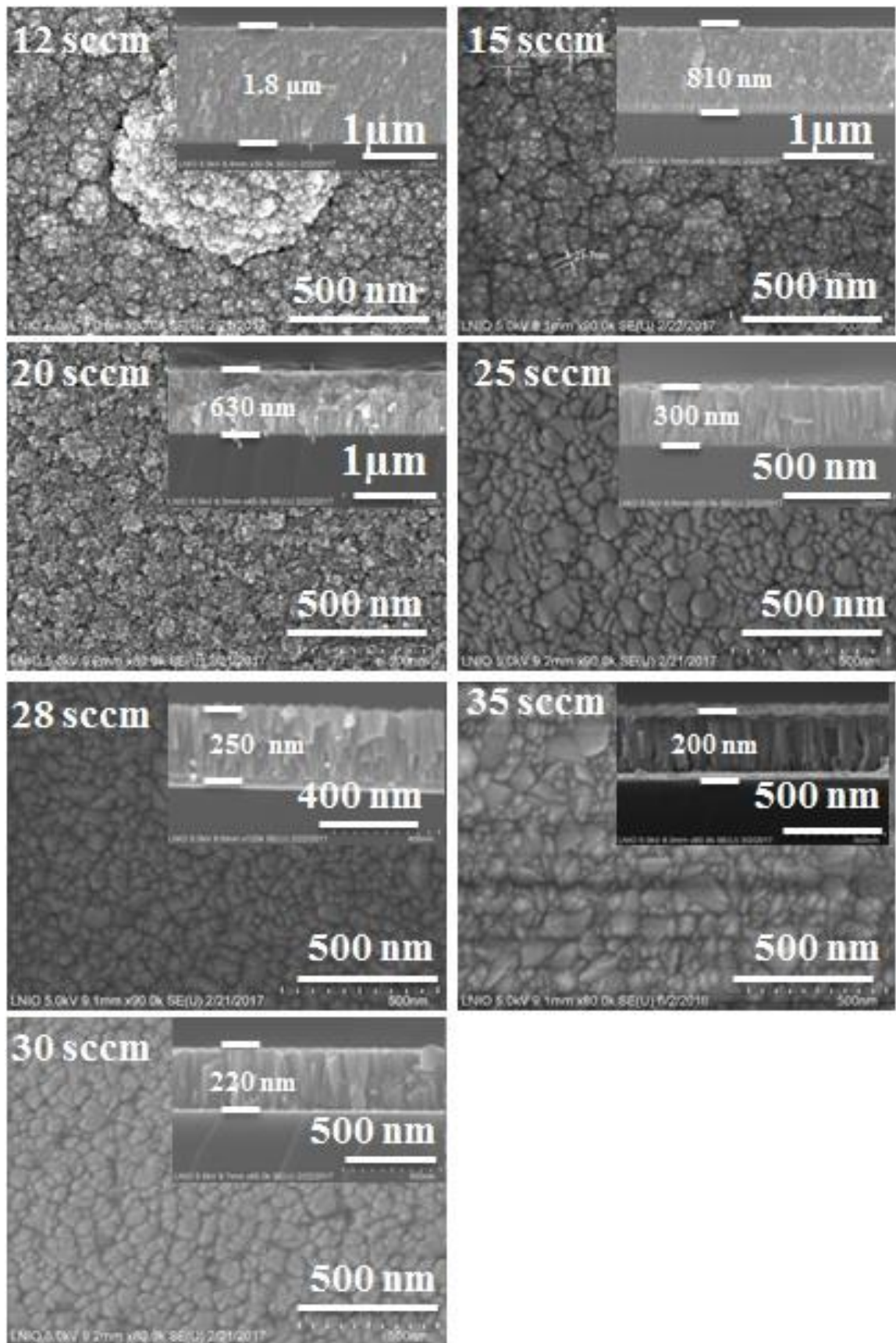
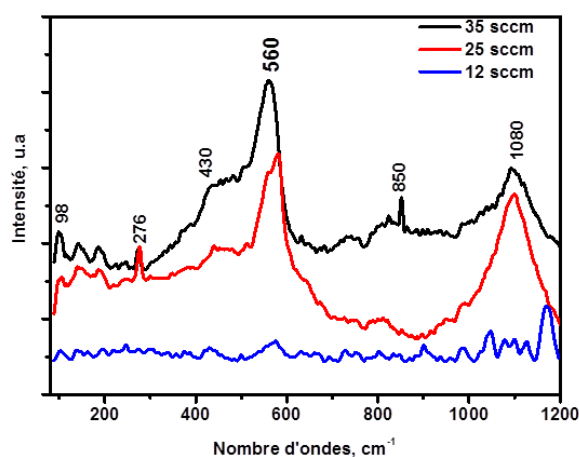


Figure III. 2 : Images au FESEM des surfaces et des coupes transversales des couches de ZnO.

À 12 sccm, les couches révèlent une structure de type cratère [3]. poreuses avec la présence des fissures dans la surface [2]. Cela peut s'expliquer par les microdéformations de compression ( $\varepsilon = -0,02516$ ) dues à la présence du mélange des deux phases Zn et ZnO (**Fig. III. 1**). En augmentant le débit d'O<sub>2</sub> (à partir de 20 sccm), nous remarquons que les grains deviennent hétérogènes sous une forme sphérique. Ces grains sont répartis sur toute la surface avec une taille qui varie entre 21 et 114 nm [4].

La coupe transversale des films minces montre une morphologie colonnaire due à l'effet d'ombrage qui limite la diffusion de la surface (**Fig. III. 2**).



**Figure III. 3 :** Spectres Raman obtenus pour des couches minces de ZnO.

La Figure III. 3 présente les résultats obtenus par la spectroscopie Raman sur les films d'oxyde de zinc déposés sur des substrats en verre. Pour les deux films déposés à 25 et 35 sccm, on peut identifier un pic large centré à 560 cm<sup>-1</sup> ainsi que d'autres pics mineurs environ 98, 276, 430 et 850 cm<sup>-1</sup> ce qui pourrait indiquer la présence de la phase ZnO. Les modes Raman obtenus pour les films ZnO sont globalement en accord avec ceux obtenus dans la littérature [5]. La bande ZnO située environ de 560 cm<sup>-1</sup> était plus grande et plus intense indiquant une granulométrie plus fine pour ces films [6]. En outre, un léger décalage de 567 cm<sup>-1</sup> (film déposé 25 sccm) par rapport au film déposé à 35 sccm (560 cm<sup>-1</sup>) a été observé [7]. Cela suggère que les atomes O occupent les sites interstitiels de la structure cristalline de Zn, ce qui peut être attribué au caractère oxyde des liaisons Zn-O.

A 12 sccm, on observe une intensité très faible, ce qui est peut-être lié à la fraction volumique de ZnO diminuée. L'intensité des bandes de ZnO est très faible, ce qui suggère que la formation de ZnO

amorphe et l'excès des atomes O occupent toutes les lacunes de la structure cristalline de ZnO. D'autre part, l'excès de zinc dans le film s'oxyde, les états d'impureté disparaissent et l'amplitude de l'amélioration Raman de résonance du mode E<sub>1</sub>(LO) est diminuée. S Yahia et all. sont restés inchangés avec de faibles pics Raman dans les films de ZnO pulvérisés et recuits à l'air [8].

### III.5.CONCLUSION

Le troisième chapitre porte sur l'effet du débit d'oxygène (O<sub>2</sub>) sur la structure, la morphologie et les propriétés optiques des films de ZnO déposés par la pulvérisation cathodique magnétron D.C sur des substrats en verre et silicium.

La porte sur l'effet du débit d'oxygène (O<sub>2</sub>) sur la structure, la morphologie et les propriétés optiques des films de ZnO déposés par la pulvérisation cathodique magnétron D.C sur des substrats en verre et silicium.

L'observation morphologique de surface effectuées par FESEM révèle des grains nanométrique d'une forme sphériques, colonnaires pour les différentes phases d'oxyde de zinc.

De 12 et 15 sccm d'O<sub>2</sub>, l'analyse structurale montre un mélange de Zn et de ZnO et La morphologie de surface présente une structure colonnaire avec une forme chou-fleur.

A partir de 20 sccm d'O<sub>2</sub>, les films présentent une orientation préférentielle (002) ZnO et les grains prennent une forme sphérique. L'augmentation de débits d'O<sub>2</sub> conduit à une diminution des paramètres de la maille et un accroissement de la taille des cristallites de ZnO.

### III.1 BIBLIOGRAPHIE

- [1] Y. Wang, J. Ghanbaja, F. Soldera, S. Migot, P. Boulet, D. Horwat, F. Mücklich, J.F. Pierson. *Applied Surface Science*: 335 (2015) 85-91.
- [2] D. Thomas, S. C. Vattappalam, S. Mathew, S. Augustine. *Mater Sci Eng* : 73 (2015) 1-5.
- [3] H. Zhu, Wang H, Wan W, Yu S, X. W. Feng. *Thin Solid Film* : 566 (2014) 32-37.
- [4] S. Achache, S. Lamri, A. Alhussein, A. Billard, M. François, F. Sanchette, *Mater. Sci. & Eng* : 673 (2016) 492–502.
- [5] Sharma, S. K., and G. J. Exarhos. “Raman Spectroscopic Investigation of ZnO and Doped ZnO Films, Nanoparticles and Bulk Material at Ambient and High Pressures.” *Solid State Phenomena*, vol. 55, Trans Tech Publications, Ltd., Aug. 1997, pp. 32–37. Crossref, doi:10.4028/www.scientific.net/ssp.55.32.,
- [6] Yang, S., Liu, Y., Zhang, Y. et al. Investigation of annealing-treatment on structural and optical properties of sol-gel-derived zinc oxide thin films. *Bull Mater Sci* 33, 209–214 (2010). <https://doi.org/10.1007/s12034-010-0032-x>.
- [7] The origin of the  $\sim 274$  cm<sup>-1</sup> additional Raman mode induced by the incorporation of N dopants and a feasible route to achieve p-type ZnO:N thin films. Ping Zhang, Chunyang Kong, Wanjun Li, Guoping Qin, Qing Xu, Hong Zhang, Haibo Ruan, Yuting Cui, Liang Fang. *Applied Surface Science* 327 (2015) 154–158,
- [8] Yahia, S. & Znaidi, Lamia & Kanaev, Andrei & Petitet, Jean-Pierre. (2008). Raman study of oriented ZnO thin films deposited by sol-gel method. *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*. 71. 1234-8. 10.1016/j.saa.2008.03.032.

# CONCLUSION GÉNÉRALE

## CONCLUSION GENERALE

Les couches minces à base d'oxyde de zinc sont largement utilisées pour des applications optiques telles que la fabrication des cellules. Pour cette raison, de nouveaux procédés de formation de ce type d'oxydes sont proposés comme alternatifs. Parmi eux, nous citerons les techniques de dépôt physique sous vide (PVD) et les techniques de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) qui sont très performantes.

L'objectif principal de notre travail s'articule sur l'élaboration et l'étude des propriétés des couches minces d'oxyde de zinc. La variation de débit d'oxygène nous a permis de former les différentes morphologie et structure de ZnO et d'avoir des informations sur leurs propriétés.

Ce travail est une étude profonde sur l'oxydes de zinc, ainsi que de dégager des points importants. On a réussi à élaborer des couches minces de ZnO, en utilisant la pulvérisation cathodique magnétron. En outre, le débit d'oxygène est un facteur très important qui induit à la formation de ZnO successivement ainsi que la déposition d'oxydes de zinc avec différentes orientations est contrôlable. Par ailleurs, pour résumer les caractérisations structurales on peut dire qu'il s'avère que les différentes techniques de caractérisation utilisées (DRX et Raman) convergent vers le même résultat. La diffraction des rayons X montre la formation des deux phases à faibles débits d'O<sub>2</sub> et la phase hexagonale (ZnO) bien cristallisée avec l'ajout d'O<sub>2</sub>. L'augmentation d'O<sub>2</sub> conduit à une croissance de la taille des cristallites et une modification dans les paramètres de maille ainsi que d'induire des microdéformations de compression. La spectroscopie Raman est plus sensible que la DRX car les phases d'oxydes de zinc ont différents modes de vibration actifs.

## Élaboration et caractérisation des couches minces ZnO.

### RESUME

L'oxyde de zinc est parmi les matériaux transparents et conducteurs les plus prometteurs dans le domaine du photovoltaïque.

Le présent travail consiste à étudier le comportement structurale et morphologique des couches minces de ZnO déposés par la pulvérisation cathodique magnétron à partir des cibles métalliques de cuivre et de zinc dans un mélange d'O-Ar dans le plasma. Nous avons caractérisé les films déposés par DRX, MEB et la spectroscopie Raman. L'influence de la variation de débit d'oxygène et de recuit thermique sur les phases d'oxydes a été étudiée.

Il a été constaté que les propriétés structurales, optiques, électriques et magnétiques des couches déposées sont influencées par le débit d'O<sub>2</sub>.

*Mots clés : Couches minces, Pulvérisation cathodique DC, ZnO.*

## **ELABORATION AND CHARACTERISATION OF ZnO THIN FILMS.**

### **ABSTRACT**

Zinc oxide are one of the most promising transparent and conductive materials in the photovoltaic.

The aim of this work is to study the optical, electrical and magnetic comporment of ZnO thin films deposited by magnetron cathodic sputtering from a zinc targets in a mixture of O-Ar of the plasma. Several characterizations have been performed to understand the thin films properties as XRD, MEB, Raman spectroscopy. The influence of the oxygen flow rate and annealing temperatures variation on the oxide phases was studied.

In conclusion, the structural properties of the thin films were directly affected by the variation of the oxygen flow rate.

*Keywords: Thin films, DC sputtering, Cu<sub>2</sub>O, ZnO, Heterojunction.*

## إعداد ودراسة خصائص الطبقات الرقيقة ZnO

### المخلص

أكسيد الزنك هو من بين المواد الشفافة والوصل الواعدة في مجال الخلايا الكهروضوئية. في الواقع، تتواجد الوصلات المتغايرة من نوع (p-n) والمصنوعة من أكسيد الزنك في العديد من التطبيقات مثل النوافذ البصرية التي تسمح بالتقاط المزيد من الفوتونات.

يتمثل العمل المقدم في هذه الأطروحة في دراسة سلوك الطبقات الرقيقة من ZnO، والتي تم ترسيبها بطريقة الرش المهبطي المغناطيسي باستعمال مصدر معدني من الزنك في خليط من غازي الأكسجين و الأرقون (Ar-O) داخل البلازما.

تمت دراسة الخصائص الهيكلية والمورفولوجيا للطبقات باستعمال تقنيات MEB, DRX, والتحليل الضوئي Raman.

وقد وجد أن الخواص التركيبية والمورفولوجيا للطبقات المترسبة تتأثر بمعدل تدفق الأكسجين (O<sub>2</sub>).

**كلمات السر:** الشرائح الرقيقة، الرش المهبطي المغناطيسي، ZnO