

République Algérienne Démocratique et Populaire
*Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique*
Université Frères Mentouri Constantine
*Faculté des Sciences Exactes
Département de Physique*

N° d'ordre :
Série :

Thèse

**Présentée Pour obtenir le Diplôme de
Doctorat en Sciences en Physique
Spécialité : Sciences des Matériaux**

THEME

**Elaboration de couches minces ZnO par
ablation laser et caractérisation physique**

Par : *Mr KERMICHE Fouad*

Devant le Jury :

Président :	E.H. Boudjema	M.C., U. Frères Mentouri Constantine
Rapporteur :	A. Bouabellou	Prof., U. Frères Mentouri Constantine
Examineurs :	R. Ayache	Prof., U. de Batna
	F. Chemam	Prof., U. de Tébessa
	M. Benkerri	M.C., U. Sétif 1

Soutenu le / /2015

A mes parents

A ma famille

Et à tous ceux qui m'ont soutenu

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du Laboratoire Couches Minces et Interfaces (LCMI) de l'Université Frères Mentouri Constantine en collaboration avec le Centre de Développement des Techniques Avancées – Alger (CDTA).

Je tiens particulièrement à exprimer toute ma gratitude à mon directeur de thèse, Monsieur le Professeur **A. Bouabellou**, pour m'avoir accueilli au sein du Laboratoire LCMI. Je lui suis profondément reconnaissant pour sa patience, son dévouement exemplaire, le temps qu'il m'a consacré, ses compétences qu'il a su m'inculquer et pour ses précieux conseils.

Je remercie Monsieur **E.H. Boudjema**, Maître de Conférences à l'Université Frères Mentouri Constantine, pour avoir accepté de présider ce jury.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Messieurs **R. AYACHE**, Professeur à l'Université de Batna, **F. CHEMAM**, Professeur à l'Université de Tébessa et **M. BENKERRI**, Maître de Conférences à l'Université de Sétif, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je tiens à rendre hommage à la mémoire du feu Monsieur **Tahar Kerdja** du CDTA. Sa disparition est une perte immense. Je me sens très honoré d'avoir connu une personnalité aussi peu ordinaire. Je suis reconnaissant de toute sa contribution au développement de cette thèse.

Les observations de microscopie AFM et les analyse RBS ont été réalisées à l'Université de Sétif et au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA) respectivement grâce à l'engagement du Prof **M. Bouafia** et du Dr **C. Benazzouz**. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma gratitude sincère.

Enfin, je ne saurais oublier de remercier de tout mon cœur les chercheurs et les thésards du Laboratoire, **Adel, Faouzi** et **Charafeddine** en particulier, pour avoir contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Sommaire	Page
Introduction générale	1

CHPITRE I: Généralité sur l'oxyde de zinc (ZnO)

I.1. Intérêt et applications de ZnO.....	4
I.1.1. Intérêt technologique de ZnO	4
I.1. 2. Applications de l'oxyde de zinc	4
I. 1.2.1. Utilisation de poudres de ZnO	4
I. 1.2.2. Utilisation de ZnO en couche mince	5
I.1.2.2.1. Applications optoélectroniques	5
I.1.2.2.2. Application aux cellules solaires	6
I.1.2.2.3 Diodes électroluminescentes	7
I.1.2.2.4 Dispositifs à ondes acoustiques de surface "Surface Acoustic Waves" (SAW).....	8
I.1.2.2.5. Applications en spintronique	9
I.1.2.2.6. Applications en Photocatalyses	9
I.1.2.2.7. Couches de revêtement anti UV - Vitrages intelligents	10
I.1.2.3. Utilisation comme oxyde transparent conducteur (TCO)	10
I.2. Propriétés de l'oxyde de zinc	12
I.2.1. Propriétés physiques de l'oxyde de zinc	12
I.2.2. Propriété structurales de ZnO	13
I.2.3. Propriétés électriques de ZnO	17
I.2.4. Propriétés électroniques de bandes de ZnO	18
I.2.4.1. Influence des défauts sur la structure de bandes	20
I.2.5. Propriétés optiques de ZnO	20
I.2.6. Propriétés chimiques et catalytiques	21
I.3. Quelques méthodes de dépôt de couches minces de ZnO	22
I.3.1. Méthodes chimiques	22
I.3.1.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	22
I.3.1.2. Spray pyrolyse	23
I.3.1.3. Voie sol-gel	24
I.3.2. Méthodes physiques	27

I.3.2.1. Dépôts physiques en phase vapeur	27
I.3.2.1.1. Evaporation	27
I.3.2.1.2. Epitaxie par jet moléculaire (MBE)	29
I.3.2.1.3. Pulvérisation cathodique	29
I.3.2.1.4. Ablation laser pulsé (PLD)	31

Chapitre II. Préparation des couches minces ZnO et techniques de caractérisation

II.1. Préparation des couches minces ZnO	33
II.1.1. Principe d'Ablation Laser Pulsé	33
a. Interaction faisceau laser-cible	35
b. L'expansion du panache	36
b.1. Expansion initiale	36
b.2. L'expansion 1D	37
b.3. L'expansion 3D	38
c. L'interaction matière éjectée-substrat	38
II.1.2. Avantages et inconvénients de la technique PLD	40
II.1.3. Dispositif expérimental de dépôt par PLD	40
II.1.4. Conditions expérimentales de dépôt	41
II.1.4.1. Préparation des substrats	41
II.1.4.2. Préparation des cibles	42
II. 2. Techniques de caractérisation	43
II. 2. 1. Diffraction des rayons X (DRX)	43
II. 2. 1. 1. Taille des gains et contraintes	45
II. 2. 2. Microscopie à force atomique (AFM)	46
II. 2. 3. Analyse par Spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS)	48
II. 2. 3. 1. Principe de la technique	48
II. 2. 3. 2. Concepts de base	49
a- Facteur cinématique K	50
b- Section efficace de diffusion	50
c- Perte d'énergie.....	51
e- Straggling	51

II. 2. 3. 3 Conditions expérimentales	52
II. 2. 4. Spectroscopie UV-Visible	54
II. 2. 5. Spectroscopie M-lines	60
II. 2. 5. 1. Montage expérimental	60
II. 2. 5. 2. Couplage par prisme	62
II. 2. 5. 3. Modes TE et modes TM	65
II. 2. 5. 4. Mesure de l'indice de réfraction	66
II. 2. 5. 5. Pertes optiques dans les guides	67
II. 2. 6. Mesure de l'effet Hall	67
II. 2. 6. 1. Principales configurations utilisées pour les mesures de l'effet Hall	68
II.2.6.2. Mesures de l'effet Hall par la méthode Van der Pauw	71
II. 2 .6. 3. Principe de mesures de l'effet Hall par HMS 3000 Microworld	72

Chapitre III: Résultats et discussion

III.1. Analyse structurale et morphologique	73
III.1.1. Analyse par diffraction des rayons X	73
a. Substrat en verre	73
b. Substrat de silicium Si(100)	76
c. Substrat de silicium Si(111)	78
d. Substrat de silicium Si-Poly	81
III.1.2. Analyse par AFM	85
a.Substrats en verre	85
b.Substrats de Si(100)	87
c.Substrats de Si(111)	89
d.Substrats de Si-Poly	91
III.2. Analyse de composition et détermination de l'épaisseur par RBS	93
III. 3. Propriétés optiques	98
III. 3. 1. Spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis)	98
III. 3. 2. Caractérisation par Spectroscopie des lignes noires (m-lignes)	102
III. 4. Mesures par effet Hall (propriétés électriques)	105
Conclusion générale	113

Référence bibliographiques	116
Liste des publication et de communication	125

Introduction Générale

Introduction générale.

Les propriétés électroniques et optoélectroniques des oxydes semi-conducteurs, conducteurs et transparents ont été intensivement étudiés pendant ces dernières années. Grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques et optiques, l'oxyde de zinc (ZnO) en couches minces offre de nombreuses possibilités d'applications.

Pendant de nombreuses années, les principales applications de l'oxyde de zinc se sont situées dans les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique. Actuellement de nouvelles voies de recherches en optoélectronique suscitent un très vif intérêt pour ce matériau en relation avec ses multiples propriétés.

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau faisant partie de la famille des oxydes transparents conducteurs (TCO) (transparent conductive oxide). Les TCO possèdent un gap élevé et sont en fait des semi-conducteurs dégénérés, c'est-à dire que leur niveau de Fermi se situe tout proche de la bande de conduction (BC), voire même à l'intérieur de cette bande pour les TCO fortement dopés. Cela signifie que la BC est déjà bien remplie d'électrons à température ambiante, rendant ainsi les TCO conducteurs. De plus, la bande d'énergie interdite (le gap) large des TCO (~ 3-4 eV) empêche ces derniers d'absorber les photons ayant une énergie inférieure à celle du gap et les rend donc transparents à la lumière visible

L'oxyde de zinc est un composé semi conducteur transparent de type II-VI avec une conductivité naturelle de type n. Les propriétés notables de ZnO sont sa largeur de bande directe (3.27 eV) à température ambiante, et son énergie de liaison d'exciton élevée (60 meV) qui est très supérieure à celle de certains matériaux couramment utilisés tels que ZnSe (20 meV) et GaN (25 meV). La non-toxicité et l'abondance de ZnO sur la terre font de lui un candidat idéal utilisé comme contact électrique transparent pour les cellules solaires en couches minces. Ce matériau est d'une grande importance dans le domaine de l'optoélectronique et de la photovoltaïque. Il peut être utilisé dans plusieurs applications dans différents domaines scientifiques et industriels tels que les transducteurs piézoélectriques, les guides d'onde, les détecteurs à gaz, les électrodes transparentes conductrices, les varistors.

Les techniques d'élaboration des couches minces d'oxyde de zinc sont nombreuses. On peut citer la méthode par voie chimique CVD (Chemical Vapor Deposition). Cependant, cette technique a l'inconvénient de conduire à des films contaminés par les résidus des précurseurs et de nécessiter une température de réaction souvent élevée. On peut citer aussi et surtout l'élaboration par voie physique PVD (Physical Vapor Deposition) qui regroupe principalement l'évaporation, la pulvérisation sous toutes ses formes et l'ablation laser. Les dépôts PVD présentent beaucoup d'avantages par rapport aux dépôts CVD. Les techniques PVD permettent de fabriquer des films denses et de ne pas avoir de pollution (peu de contamination).

Dans ce travail, des couches minces d'oxyde non dopé (ZnO) et dopé en aluminium (AZO) ont été préparées par la technique d'ablation laser pulsé (PLD), et elles ont fait déjà l'objet du mémoire de Magister de M^f A. Taabouche. La technique PLD est un procédé de laboratoire qui permet le dépôt d'une multitude de composés de haute pureté allant des supraconducteurs à haute température critique aux matériaux durs. La pureté des dépôts ne dépend dans ce cas que de la pureté de la cible utilisée. La technique PLD présente également l'avantage de pouvoir être utilisée avec une grande souplesse aussi bien pour le dépôt en couche mince que pour la réalisation de nanostructures. L'ablation laser apparaît donc comme la méthode qui s'adapte le mieux pour la croissance de tels oxydes en couches minces ou sous forme de nanostructures avec une composition et une stœchiométrie contrôlée, et une structure cristalline de qualité. Les propriétés structurale, optique et électronique de tels films d'oxydes sont fortement dépendantes de la nature et de la concentration des défauts de structure présents dans ces couches.

L'objectif de notre travail consiste d'abord à étudier la croissance par ablation laser de l'oxyde de films minces de zinc non dopé (ZnO) et dopé aluminium (AZO) en fonction des conditions expérimentales (nature des substrats et taux de dopage). Ensuite, il porte sur la corrélation des propriétés optiques (valeur du gap, transmittance, indice de réfraction), et électriques (résistivité, concentration des porteurs de charges) des films ainsi élaborés avec leurs caractéristiques structurales et morphologiques.

Le manuscrit de la thèse est structuré en deux grandes parties. La première partie (chapitre 1) présente la recherche bibliographique relative au sujet de cette thèse. La deuxième partie, quant-à-elle, est structurée sous forme de deux autres

chapitres. Un chapitre (chapitre 2) décrit la méthode d'élaboration PLD et les techniques d'analyse mises en œuvre. Un autre chapitre (chapitre 3) regroupe les résultats obtenus et les contributions scientifiques originales issues de ce travail de thèse.

En plus de ces trois chapitres, le manuscrit de la thèse renferme une introduction, une conclusion générale, et la liste des citations bibliographiques.

Le premier chapitre porte sur une présentation générale de ZnO et introduit une synthèse des résultats récents de la littérature concernant les aspects aussi bien fondamentaux que technologiques de l'oxyde de zinc.

Le second chapitre donne un aperçu des principales méthodes physiques et chimiques de synthèse spécifiques aux films minces d'oxydes en général. Les aspects spécifiques, les avantages et les inconvénients de chaque méthode y sont discutés. La technique PLD qui a été utilisée dans le cadre de cette thèse y est suffisamment décrite. Les principales méthodes d'analyse utilisées, la diffraction des rayons X (XRD), la spectroscopie des modes optiques guidés (m-lines), la microscopie à force atomique (AFM), la spectrophotométrie UV-Vis, les mesures de la résistivité électrique et de l'effet Hall, y sont présentées aussi.

Le troisième et dernier chapitre regroupe les résultats de l'étude sur la synthèse et la caractérisation des couches minces de ZnO non dopées et dopées à l'aluminium.

Chapitre I :
Généralités sur l'oxyde de zinc
(ZnO)

Introduction

Pendant de nombreuses années, les principales applications de l'oxyde de zinc (ZnO) se sont situées dans les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique. Actuellement, de nouvelles voies de recherche en optoélectronique suscitent un vif intérêt pour ce matériau du fait de ses multiples propriétés.

ZnO est un semiconducteur à large bande interdite qui émet de la lumière dans l'ultra violet (UV) autour de 374 nm à température ambiante. Le regain d'intérêt que la communauté des semiconducteurs porte à ZnO ces dernières années peut être expliqué par son faible coût, sa non toxicité, sa transparence dans le visible et dans le proche infrarouge et l'importance de l'énergie de liaison de son exciton qui en fait un bon candidat pour de nombreuses applications en optoélectronique, cathodoluminescence, photoluminescence, électroluminescence, comme sonde de produit chimique dans les couches minces ou encore comme matériel piézoélectrique.

I.1. Intérêt et applications de ZnO

I.1.1. Intérêt technologique de ZnO

L'oxyde de zinc présente un ensemble de propriétés physiques susceptibles de d'avoir des applications dans le domaine de l'électronique et de l'optoélectronique. La mise en œuvre de technologies de fabrication de couches minces de ZnO a conduit à de nombreuses applications dans des domaines très divers. Nous citerons, par exemple, le domaine des composants électroniques, celui des transducteurs pour capteurs, l'optique, la décoration et la protection des surfaces. Selon le type d'application, les procédés de fabrication sont plus ou moins complexes. Nous allons expliciter ci-dessous ces principaux domaines d'application.

I.1.2. Application de l'oxyde de Zinc

I.1.2.1. Utilisation de poudres de ZnO

L'industrie du caoutchouc est la plus grosse consommatrice d'oxyde de zinc, avec 57% du marché. Une faible quantité ajoutée, 3 à 5%, permet d'activer le processus de vulcanisation. Une plus grande quantité, 20 à 30%, améliore la conductibilité thermique, la résistance à l'usure, et ralentit le vieillissement du caoutchouc. Egalement, l'industrie de la peinture l'utilise beaucoup car il permet d'obtenir un grand pouvoir couvrant (revêtement), une meilleure rétention de la couleur, une durabilité plus grande et une protection contre les

rayons ultraviolets, du fait de sa capacité à absorber ces rayonnements. Il entre également dans l'industrie des céramiques, en participant à la fabrication du verre, de la porcelaine et des frittés, car il permet de diminuer le coefficient de dilatation et d'améliorer la stabilité en tension [1]. Il peut servir aussi pour la fabrication de varistances car, en présence de petites quantités d'oxydes métalliques (bismuth, praséodyme), l'oxyde de zinc présente d'excellentes propriétés de non linéarité électrique. Ceci permet de l'utiliser largement dans la protection de dispositifs électroniques et notamment dans les stations électriques à haute tension [2].

En outre, ce composé a d'autres atouts tels que sa non toxicité et son faible coût d'utilisation.

I.1.2.2. Utilisation de ZnO en couche mince

L'étude et la croissance de l'oxyde de zinc reconnaît un engouement très important depuis une dizaine d'années en raison de ses propriétés fondamentales attractives et des progrès techniques réalisés en matière de synthèse des couches minces. Les applications de l'oxyde de zinc sont multiples. Pendant de nombreuses années elles se sont situées dans l'industrie chimique et pharmaceutique. Actuellement, de nouvelles voies de recherches en optoélectroniques et en électronique de spin suscitent un très vif intérêt pour ce matériau.

I.1.2.2.1. Applications optoélectroniques

Depuis plusieurs années, un effort de recherche important a été développé dans les domaines des applications pratiques des semiconducteurs à large bande interdite tels que ZnO en optoélectronique.

En effet, les principaux objectifs sont la réalisation de détecteurs ultraviolets (UV) et la fabrication de diodes laser émettant dans le bleu ou l'UV. Cependant, l'enjeu du développement des émetteurs bleus est considérable puisque l'émission bleue est le dernier élément nécessaire à la reconstitution de la lumière blanche. Les films de ZnO peuvent alors trouver des applications dans les affiches couleurs sur écrans plats. D'autre part, le développement de lasers bleus et UV permet de réduire la longueur d'onde du faisceau émis et donc le stockage de données en grande densité [3].

I.1.2.2.2. Application aux Cellules solaires

Les cellules solaires sont des systèmes constitués de matériaux semi-conducteurs qui possèdent la faculté de transformer l'énergie solaire en énergie électrique. Cette transformation est due à l'effet photovoltaïque du matériau utilisé qui permet de capter l'énergie des photons reçus pour libérer des porteurs de charge de la bande de valence à la bande de conduction.

Une des solutions pour augmenter le rendement des cellules photovoltaïques est l'intégration des nanofils de ZnO comme semi-conducteur de type *n* dans celles-ci afin d'agrandir la surface effective de l'interaction avec la lumière. Par ailleurs en dopant ces nanofils avec des nanoparticules de colorants, on pourrait également élargir leurs spectres d'absorption de la lumière, ce qui augmenterait aussi le gain de ces cellules (Figure I.1) [4]

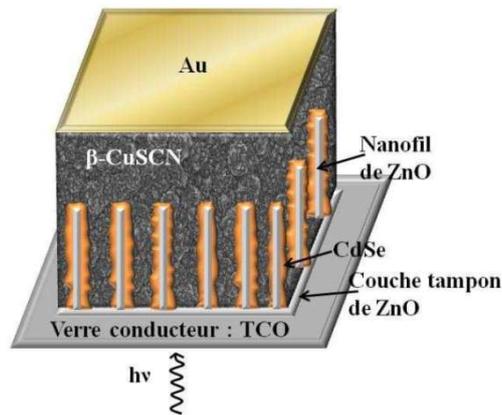


Figure I.1. Schéma d'une cellule solaire constituée de nanofils de ZnO semi-conducteur de type *n*, un colorant CdSe, et un semi-conducteur CuSCN de type *p* [4].

Dans d'autres applications, les cellules solaires sont réalisées à partir de silicium où l'oxyde de zinc peut servir d'électrode transparente sur la couche supérieure "front contact" pour permettre le passage du courant électrique à travers le composant tout en laissant passer la lumière (Figure I.2).

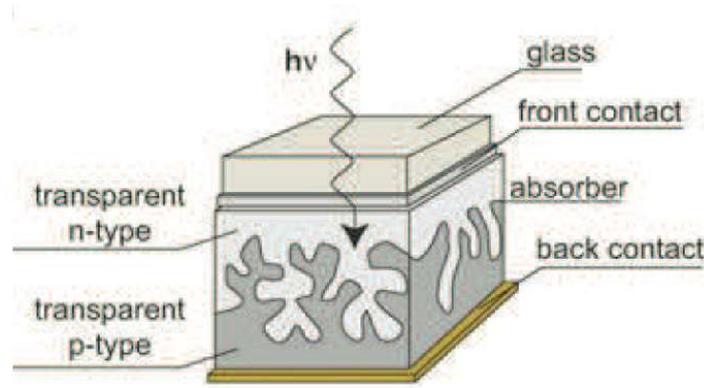


Figure I.2. Schéma d'une cellule solaire avec l'oxyde de zinc comme électrode transparente « front contact » [5].

Une récente étude [6] a montré que l'utilisation du ZnO en surface et sous certaine condition peut également améliorer l'efficacité de la cellule solaire. En effet, les auteurs de l'étude ont confirmé que selon le mode d'élaboration, ZnO peut faire apparaître une surface plus ou moins rugueuse. La rugosité est un élément important pour la réalisation de cellules solaires. En effet plus la surface de la cellule est rugueuse, plus la lumière peut être diffusée dans le matériau. Ceci a pour conséquence d'allonger le parcours des photons et d'augmenter les chances d'absorber la lumière pour libérer des porteurs de charge. La rugosité de ZnO dépend de ses paramètres technologiques de dépôt et il est dans ce cas important de les contrôler.

I.1.2.2.3. Diodes électroluminescentes

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

Cependant, contrairement au GaN, ZnO présente des difficultés pour la réalisation de couches stables de type *p*, qui sont nécessaires à la réalisation des LED. Ainsi les études portent actuellement sur des hétérostructures ZnO/GaN pour profiter des avantages du ZnO et du GaN. Nous montrons dans la figure I.3 une telle hétérostructure élaborée par J.Y. Lee *et al.* [7]. Les auteurs ont étudié l'impact du recuit de la structure sur les performances électroluminescentes de cette diode. Ils ont montré par exemple qu'aucune émission de

lumière n'a pu être observée sans traitement. Par contre, lorsque la structure est recuite sous azote, des émissions de lumière bleue et violette apparaissent. A l'opposé, lorsque la structure est recuite à l'air, on observe une émission de lumière jaune.

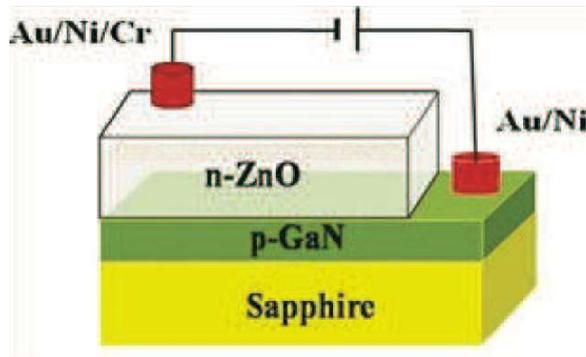


Figure I.3. Schéma d'une cellule LED basée sur une couche de ZnO [6].

Ces résultats montrent l'impact non négligeable des traitements post dépôt du matériau sur ses propriétés optiques.

I.1.2.2.4. Dispositifs à ondes acoustiques de surface "Surface Acoustic Wave" (SAW) [8, 9]

Les dispositifs à ondes acoustiques de surface, basés sur l'effet piézoélectrique du matériau, sont largement utilisés dans les filtres électroniques, les lignes à retard et les résonateurs des systèmes de communication. Les dispositifs SAWs sont non seulement utilisés dans le secteur des télécommunications, mais aussi dans le secteur de l'automobile (pression), du médical (biocapteur) et de l'industrie (vapeur, gaz, humidité).

L'oxyde de zinc présente un coefficient piézoélectrique d_{33} de l'ordre de 5,81 pm/V à 28,7 pm/V [10], plus élevé que celui du quartz $d_{11} = 2,31$ pm/V [11].

Cet effet est étroitement lié à sa structure cristalline. Lorsqu'un champ électrique externe est appliqué au matériau, les ions des mailles élémentaires du cristal se déplacent par des forces électrostatiques, ce qui engendre la déformation mécanique du cristal [20]. Cette propriété fait du ZnO un bon candidat pour la génération d'ondes acoustiques.

I.1.2.2.5. Applications en spintronique [12]

La spintronique est un effet quantique observé dans les structures de films minces composées d'une alternance de couches ferromagnétiques et de couches non magnétiques. Elle se manifeste sous forme d'une baisse significative de la résistance électrique observée sous l'application d'un champ magnétique externe. La spintronique débouche sur des applications importantes, la plus connue étant l'utilisation à la lecture des disques durs [13]

Une approche pour obtenir des matériaux fortement polarisés en spin à température ambiante consiste à synthétiser de nouveaux oxydes ferromagnétiques à haute température de Curie en dopant des oxydes semi-conducteurs non magnétiques avec des ions magnétiques. On obtient ainsi des oxydes magnétiques dilués ("Diluted Magnetic Semiconductor" DMS). Parmi ceux utilisés, on peut citer le TiO_2 , ou le ZnO dopé Co [14].

Un dispositif emblématique du développement récent de la spintronique, et basé sur les propriétés ferromagnétiques de matériaux DMS, est le transistor de spin à effet de champ (SFET). Nous montrons dans la figure I.4 un exemple de transistor SFET réalisé à partir d'oxyde de zinc dopé.

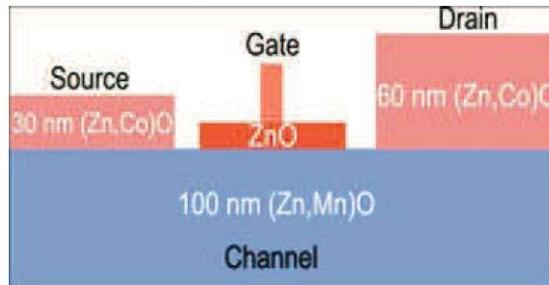


Figure I.4. Représentation schématique d'un transistor de spin à effet de champ réalisé à partir d'oxyde de zinc dopé [13].

I.1.2.2.6. Application comme photocatalyseurs

La photocatalyse repose sur un processus électronique qui se produit à la surface d'un catalyseur. Son principe inclut trois étapes [15-17].

1- Production de paires-électron/lacune positive. Lorsque le photocatalyseur est soumis à un rayonnement de photons d'énergie au moins égale à celle de la bande interdite, un électron peut passer de la bande de valence à une orbitale vacante de la bande de conduction. Il y a alors la création d'un trou dans la bande de valence et la libération d'un électron dans la bande de conduction.

2- Séparation des électrons et des lacunes. La durée de vie des paires électrons - lacunes est courte et leur recombinaison s'accompagne d'un dégagement de chaleur. Pour que la photocatalyse soit efficace, il faut que la recombinaison soit évitée. Ceci est rendu possible par le transfert et le piégeage des charges libres vers des niveaux d'énergie intermédiaires.

3- Réactions d'oxydation et de réduction. Les charges créées migrent à la surface du catalyseur et réagissent avec des substances adsorbées susceptibles d'accepter ou de donner des électrons. Ces sont les réactions d'oxydation ou de réduction qui sont intéressantes pour la dépollution.

Plusieurs semi-conducteurs ont une largeur de la bande interdite suffisante pour permettre la photocatalyse comme par exemple TiO_2 , ZnO , ZnS et SnO_2 .

I.1.2.2.7. Couches de revêtement anti UV - Vitrages intelligents

ZnO possède la particularité d'absorber le rayonnement ultra violet tout en étant transparent à la lumière visible, d'où son application comme couche de protection anti UV. De plus, il a été montré que les couches minces de ZnO présentent des propriétés électrochromes [18]: elles ont la faculté de changer de couleur de manière réversible sous l'application d'une tension électrique. Ce changement de couleur a pour effet de modifier les propriétés de transmission de la lumière du ZnO . Ceci permet d'envisager son utilisation dans l'élaboration de vitrages intelligents qui moduleraient la lumière transmise en fonction de son intensité. Ainsi on pourrait contrôler l'éclairage à l'intérieur d'une pièce équipée avec ce type de fenêtres.

I.1.2.3. Utilisation comme oxyde transparent conducteur (TCO)

Un excellent TCO est défini par une forte conductivité électrique combinée avec une faible absorption dans le visible. En général, ces deux caractéristiques sont liées à l'épaisseur de la couche déposée. Par exemple, elles dépendent de la taille des grains qui, usuellement, croît avec l'épaisseur du film. Les TCO les plus connus sont les oxydes d'indium, de cadmium, d'étain, de zinc et de gallium [19].

Les oxydes sont couramment dopés par un métal. Cependant, ce dopant métallique n'est actif que lorsqu'il se substitue au métal primaire. La bande de conduction est alors fortement perturbée par chaque atome dopant. La diffusion des électrons de conduction est alors accrue

et la mobilité, et en conséquence la conduction, chute. C'est pourquoi, certains oxydes sont dopés avec du fluor qui, lorsqu'il se substitue à l'oxygène, engendre une perturbation de la bande de valence, ce qui minimise la diffusion des électrons de conduction [20].

Pour certaines applications des TCO, une couche aussi mince est d'une grande nécessité et pour cela le paramètre le plus important est la conductivité électrique. Cette conductivité augmente avec la concentration des électrons libres et aussi de leur mobilité. Pour des métaux comme l'argent ou le nitrure de titane, la concentration d'électrons libres est fixée par la structure et les propriétés électroniques du solide. Pour les semi-conducteurs à large bande interdite, la concentration des électrons libres est déterminée par le nombre d'atomes dopants qui sont électriquement actifs et qui peuvent être insérés dans la maille cristalline. La plus grande conductivité, ou la plus grande concentration d'électrons libres, qu'on peut obtenir suit généralement l'ordre suivant [21]:



La fréquence de plasma des électrons de conduction dans un TCO détermine la fenêtre optique du TCO. Pour une fréquence supérieure au plasma d'oscillations des électrons de conduction, les électrons ne peuvent pas répondre et le milieu se comporte comme un diélectrique. Et pour une fréquence plus faible, le TCO réfléchit et absorbe la radiation. Pour la plupart des TCO, le plasma de fréquence se situe au niveau du proche infrarouge et la partie visible se trouve dans la zone de haute transparence [22]. La fréquence de plasma augmente approximativement avec la racine carrée de la concentration des électrons de conduction. Le maximum de concentration d'électrons de conduction qu'on peut obtenir et la fréquence de plasma d'un TCO augmentent généralement dans le même ordre de grandeur que la résistivité. La stabilité thermique d'un TCO est un paramètre très crucial. Le dépôt d'un TCO sur un substrat nécessite une maintenance à une haute et suffisante température pour obtenir les propriétés nécessaires d'un TCO. Le choix du TCO dépend clairement de l'application envisagée. Le tableau 1 illustre l'historique des différents processus de synthèse des TCO. Les principaux TCO utilisés en tant qu'électrodes transparentes pour les cellules solaires ont été pendant longtemps le SnO₂ et l'ITO. Depuis les années 1980, l'oxyde de zinc (ZnO) est le troisième TCO qui est de plus en plus utilisé pour cette application. Ceci s'explique par l'avènement des nanotechnologies qui ont vu le jour suite à la course vers la miniaturisation et aussi par la possibilité de fabriquer ZnO sous forme de différents types de nanostructures [23].

Matériaux et processus		Référence
Ag	Chemical-bath deposition	Unknown Venetian
SnO ₂ :Sb	pyrolise aerosol	J M Mochel (Corning), 1947
SnO ₂ :Cl	pyrolise aerosol	H A McMaster (Iibbey-Owens-\ford), 1947
SnO ₂ :F	pyrolise aerosol	W O Lytle et and A E Junge (PPG), 1951
In ₂ O ₃ :Sn	pyrolise aerosol	J M Mochel (Corning), 1951
In ₂ O ₃ :Sn	pulverisation	L Holland et G Siddall, 1955
SnO ₂ :Sb	CVD	H F Dates et J K Davis (Corning), 1967
Cd ₂ SnO ₄	pulverisation	A J Nozik (American Cyanamid), 1974
Cd ₂ SnO ₄	pyrolise aerosol	A J Nozik et G Haacke (American Cyanamid), 1976
SnO ₂ :F	CVD	R G Gordon (Haward), 1979
TiN	CVD	S R Kutz et R G Gordon (Haward), 1986
ZnO : In	pyrolise aerosol	S Major et al (Ind. Inst. Tech.), 1984
ZnO :Al	pulverisation	T Minami et al (Kanazawa), 1984
ZnO : In	pulverisation	S N Qiu et al (McGill), 1987
ZnO : B	CVD	P S Vijayakumour et al (Arco Solar), 1988
ZnO : Ga	pulverisation	B H Choiet al (KAIST), 1990
ZnO : F	CVD	J Hu et RG Gordon (haward),, 1991
ZnO : Al	CVD	J Hu et RG Gordon (haward),, 1992
ZnO:Ga	CVD	J Hu et RG Gordon (haward),, 1992
ZnO:In	CVD	J Hu et RG Gordon (haward),, 1993
Zn ₂ SnO ₄	pulverisation	H Enoki et al (Tohoku), 1992
ZnSnO ₃	pulverisation	T Minami et al (Kanazawa), 1994
Cd ₂ SnO ₄	deposition par laser pulse	J M McGraw et al (Colorado school of Mines and NREL), 1995

Tableau 1. Historique des processus de fabrication des oxydes transparents conducteurs [MRS Bulletin /Août 2000].

I.2. Propriétés de l'oxyde de Zinc.

Après une présentation de certaines larges applications de l'oxyde de zinc, nous portons, dans ce qui suit, notre attention sur les principales propriétés de cet oxyde sous forme de couches minces.

I.2.1. Propriétés physiques de l'oxyde de zinc

Les principales propriétés physiques de l'oxyde de zinc de structure hexagonale sont regroupées dans le tableau 2.

Tableau 2. Propriétés physiques de l'oxyde de zinc de structure hexagonale

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

I.2.2. Propriétés structurales de ZnO [24].

L'oxyde de zinc que l'on trouve dans la nature est connu sous le nom de *Zincite*. Il se cristallise généralement selon la phase hexagonale compacte B4 (wurtzite), une structure thermodynamiquement stable à température ambiante. Cependant, il peut être synthétisé selon la phase cubique B3 (Blende) lorsqu'il est déposé sur certains substrats de symétrie cubique. L'application d'une grande pression hydrostatique (10-15 GPa) au ZnO de structure wurtzite le transforme en phase B1 (Rocksalt) de type (NaCl) qui est métastable et qui peut persister à pression atmosphérique. Les différentes phases cristallographiques pour l'oxyde de zinc sont présentées dans la figure. I.5

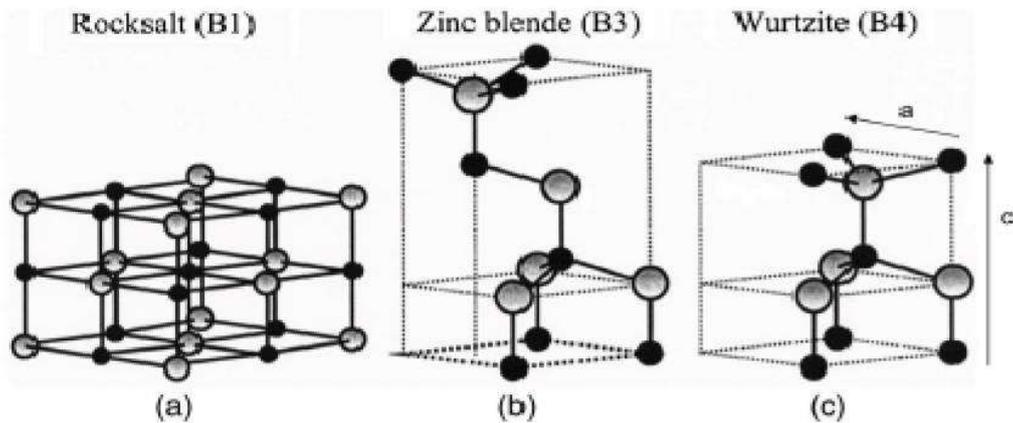


Figure. I.5. Structure cristalline de ZnO : a) type B1 (Rocksalt) ; b) type B3 (Zinc-blende); et c) type B4 (Wurtzite) [24].

La phase wurtzite (WZ) se distingue de la phase blende de zinc (ZB) seulement par la séquence d'empilement des couches d'atomes. Les plans hexagonaux s'empilent suivant la séquence ABCABC selon [111] en phase ZB (figure I.6 a) et suivant la séquence ABAB selon [0001] en phase WZ (figure I. 6 b).

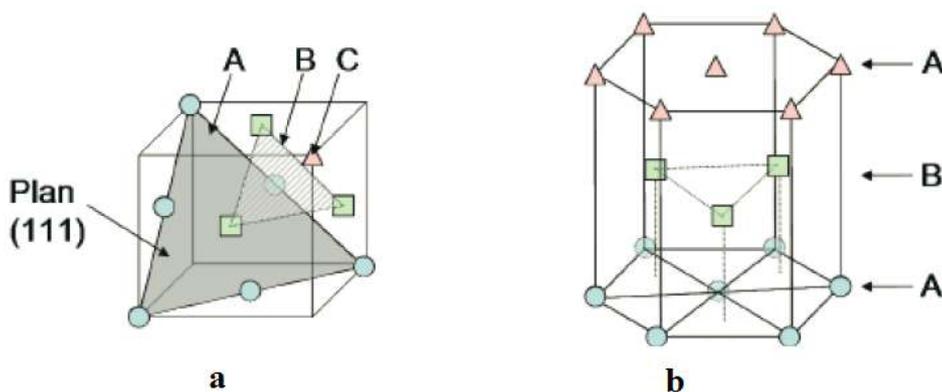


Figure I.6. Représentation schématique des séquences d'empilement de couches atomiques : ABCABC en zinc-blende (a), et ABAB en wurtzite (b).

On note aussi que la structure blende de zinc appartient au groupe d'espace $F43m$ (T_d) et correspond à deux sous-réseaux cubiques à face centrées formées respectivement des atomes de la colonne III et V décalés l'un de l'autre du quart d'une diagonale du cube. Le

paramètre de maille a correspond à la longueur d'une arête du cube. Du moment que la structure würtzite appartient au groupe d'espace $P63mc$ (C^4_{6v}) et correspond à deux sous réseaux hexagonaux compacts composés d'atomes de chacune des deux colonnes (III-V ou IIVI) décalés de $3/8c$, c et a étant les paramètres de maille (figure I.7). Ils (sous réseaux) forment un empilement de type ABAB selon l'axe $[0001]$ qui est aussi appelé axe c de la structure würtzite.

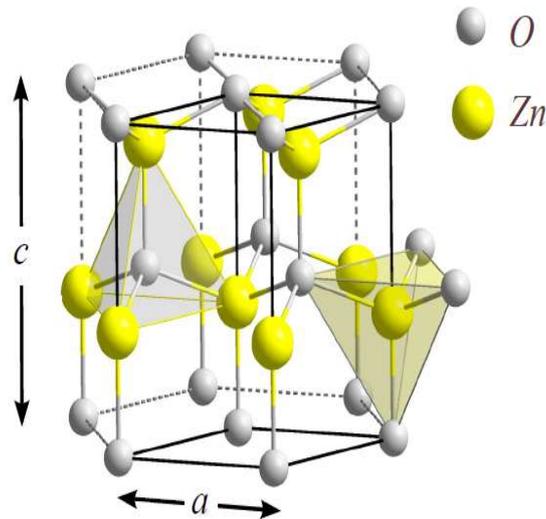


Figure 1.7. Représentation schématique de la structure cristallographique würtzite.

Dans notre travail, nous nous intéresserons au ZnO de structure Würtzite.

Quand l'oxyde de zinc se cristallise en un réseau hexagonal de type würtzite, 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 1.7).

Mais en réalité, l'environnement de chaque ion ne possède pas une symétrie exactement tétraédrique. En effet, la distance entre les proches voisins dans la direction c est plus petite que pour les trois autres voisins. Ceci est à l'origine de la pyroélectricité de 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.

La maille hexagonale de la structure würtzite 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 [24] :

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

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 :

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

La condition de stabilité de cette structure est donnée par la relation suivante :

$$0.225 \leq \frac{R_a}{R_c} \leq 0.414$$

où R_a et R_c désignent respectivement le rayon de l'anion et celui du cation.

L'origine de cette condition provient des considérations suivantes :

- pour une structure hexagonale compacte (H.C.), on a :

$$R_a + R_c = \frac{3}{8}c \dots\dots\dots I.3$$

avec : $\frac{c}{a} = 2\sqrt{\frac{2}{3}}$ et $2R_a < a$

- Comme la structure H.C dérive de la structure cubique à face centrée (C.F.C.) de la blende, on a aussi :

$$\frac{R_a}{R_c} \leq 0.414$$

Dans le tableau 3, on présente un récapitulatif des caractéristiques importantes de l'oxyde de zinc. D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion indiquées dans le tableau, on peut remarquer que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal [25] 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 qu'aux propriétés catalytiques et chimiques du solide [26]

Tableau.3. Récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline de ZnO.

Réseau		Hexagonal würtzite	
Paramètres de maille		$a = 3,2499 \text{ \AA}$ } $c = 5,2060 \text{ \AA}$ } $c/a = 1,6019$	
Distance entre O^{2-} et Zn^{2+} , (les plus proches voisins)		Suivant l'axe c $d = 1,96 \text{ \AA}$ Pour les trois autres $d = 1,98 \text{ \AA}$	
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	Liaison covalente	$Zn \text{ neutre} = 1,31 \text{ \AA}$	$O \text{ neutre} = 0,66 \text{ \AA}$
	Liaison ionique	$Zn^{2+} = 0,60 \text{ \AA}$ $Zn^{2+} : 0,70 \text{ \AA}$ $Zn^{2+} : 0,78 \text{ \AA}$ $Zn^{2+} : 0,60 \text{ \AA}$	$O^{2-} = 1,38 \text{ \AA}$ $O^{2-} : 1,32 \text{ \AA}$ (Pauling)[27] $O^{2-} : 1,24 \text{ \AA}$ (Goldsmith)[28] $O^{2-} : 1,38 \text{ \AA}$ (Shannon) [29]
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique		$Zn^{2+} = 0,74 \text{ \AA}$ $O^{2-} = 1,24 \text{ \AA}$	

I.2.3. Propriétés électriques du ZnO

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur dégénéré de type n, La grande conductivité des couches d'oxydes purs est due à la forte concentration en porteurs (électrons), étant donné que la mobilité dans ces couches est considérablement plus faible que celle en volume du matériau correspondant. La forte concentration en électrons est attribuée à l'écart par rapport à la stœchiométrie (ou défauts dans la structure).

Il y a une certaine anomalie dans la littérature concernant l'énergie du gap. Selon Srikant et Clarke [30], le gap d'énergie de ZnO à la température ambiante est de 3,3 eV, tandis qu'une faible valeur (typiquement 3,2 eV) est souvent rapportée. Ainsi, le gap à température ambiante de ZnO est compris entre 3,2 et 3,3 eV.

Une conductivité élevée ($> 5.10^3 \Omega^{-1}.cm^{-1}$) est possible dans le ZnO de type *n*, en raison des défauts intrinsèques, des dopants (Al, In, Ga, B, F) [31].

Selon les travaux de Liu Yang [32], X.L. Xu *et al.* [33], T.K. Subramanyam *et al.* [34] et R.Al. Asmar *et al.* [35], les valeurs de la résistivité (et donc la conductivité) électrique de l'oxyde de zinc en couche mince dépend du nombre de porteurs libres et de leur mobilité.

Selon le mode de préparation et les paramètres technologiques, en particulier les traitements thermiques, on peut obtenir des mobilités différentes.

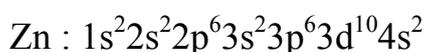
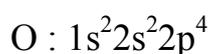
Les valeurs des mobilités des électrons dans des couches minces de ZnO, rapportées dans la littérature, sont typiquement de l'ordre de 20 à 30 $cm^2/V.s$. En outre, la mobilité maximale obtenue dans les cristaux simples de ZnO est de l'ordre de $\sim 200 cm^2/V.s$.

M. Bouderbala *et al.* [36] ont montré que la mobilité dépend de la température de dépôt *in situ* et de la taille des cristallites du ZnO. Les auteurs attribuent l'évolution de la mobilité à la différence de taille des cristallites en fonction de la température de dépôt. En effet, lorsque la taille des cristallites augmente, la densité des joints entre les cristallites diminue et la mobilité des porteurs de charge augmente. A l'opposé, si la taille des cristallites diminue, la diffusion des porteurs par les joints des cristallites devient prépondérante et a pour conséquence la diminution de la mobilité des porteurs de charge [36].

Il est intéressant de noter ici que le dopage de ZnO avec l'aluminium fait diminuer la concentration de Zn en position interstitielle, réduisant de ce fait la rapidité d'oxydation de Zn [37]. Ce phénomène peut revêtir une grande importance puisque cela réduirait considérablement l'adsorption d'oxygène qui a été une des causes principales de limitation de l'utilisation de ZnO comme conducteur transparent.

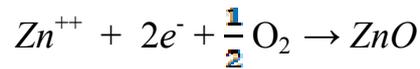
I.2.4. Propriétés électronique de bandes du ZnO

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



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la bande de conduction du semi-conducteur ZnO. Donc, pour former une liaison ionique, l'atome de zinc doit céder ces deux électrons de l'orbitale 4s à un atome d'oxygène qui aura par la suite une orbitale 2p pleine à 6 électrons.

La réaction de formation (stœchiométrique) est la suivante :



La figure I.8 illustre l'allure de la structure de bande de ZnO. Dans cette structure, il existe en réalité six bandes Γ résultantes des états 2p de l'oxygène, et les bandes de conduction les plus basses ont une forte contribution des états 4s du zinc.

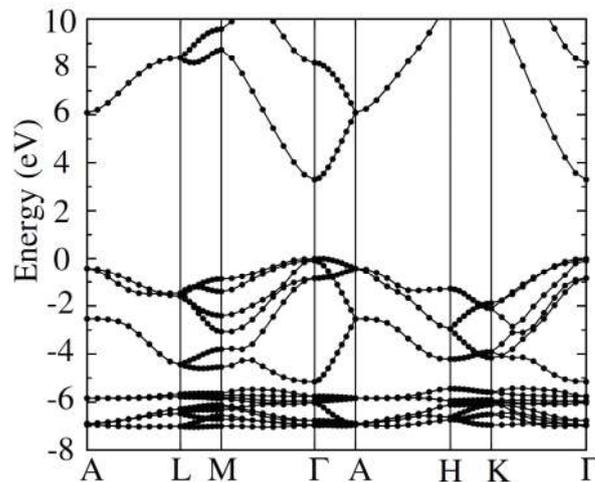


Figure 1.8. Structure de bande de ZnO (la référence zéro correspond au maximum d'énergie de la bande de valence).

Cette figure indique que ZnO est un semi-conducteur à gap direct vu que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au même point Γ . La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3,2 eV.

Par ailleurs, ZnO possède une grande valeur d'énergie de liaison de l'exciton (60 meV). Cette valeur dépend des paramètres technologiques d'élaboration de ZnO. Par exemple, D. Zhang et al. [38] ont montré que la valeur d'énergie de liaison de l'excitation diminue de 82 à 75 meV lorsque la température de dépôt croît de l'ambiante à 500 °C.

Grâce à ses valeurs élevées de la bande interdite et de l'énergie d'exciton, ZnO acquiert un intérêt considérable pour les applications dans le domaine optoélectronique.

I.2.4.1. Influence des défauts sur la structure de bandes

Les solides cristallins ne sont jamais parfaits, et il existe toujours des défauts de structure qui affectent les diagrammes de leurs bandes électroniques. Par exemple, pour le cristal de ZnO, les défauts dans le réseau cristallin peuvent se présenter sous forme d'atomes manquants ou d'atomes en position interstitielle, mais également sous forme d'impuretés métalliques. De tels défauts induisent alors des niveaux d'énergie discrets dans le diagramme électronique de ces matériaux comme le montre la figure I.9.

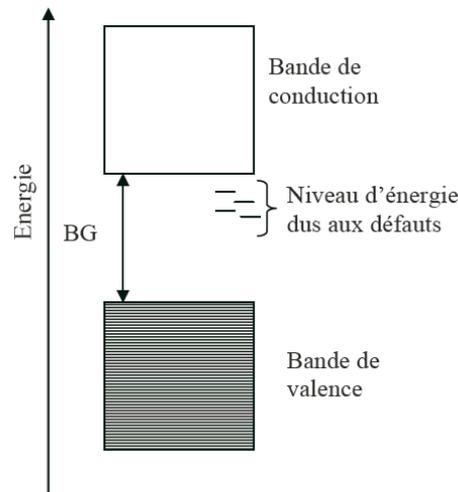


Figure I.9. Schéma de bandes d'énergie-

I.2.5. Propriétés optiques du ZnO.

L'interaction de la lumière (onde électromagnétique) avec le matériau (électrons) peut expliquer les propriétés optiques de ce matériau.

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. Sinon, le matériau est un métal. Pour les semi-conducteurs, les deux contributions sont importantes. La première correspond au seuil d'absorption inter-bandes et sépare la zone d'absorption dans l'ultraviolet de la zone à forte transparence dans le visible. La seconde zone 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 semi-conducteur sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée à l'onde électromagnétique est capable de transférer

des électrons de la bande de valence à la bande de conduction, c'est-à-dire, si cette énergie est au moins égale à celle de la largeur de la bande interdite.

L'indice de réfraction de l'oxyde de zinc sous la forme massive est égal à 2,0 [39]. 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 [40,41]. L'amélioration de la stoechiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [42,43]

L'oxyde de zinc dopé entre dans la classe des oxydes transparents conducteurs dits TCO. Très peu dopé, il peut être utilisé en luminescence [44]

Sous l'effet d'un champ électromagnétique intense, d'une énergie supérieure à l'énergie de la bande interdite (dans notre cas supérieure à 3,37 eV), l'oxyde de zinc émet des photons, c'est ce qu'on appelle la photoluminescence. En pratique, différentes émissions (bandes de luminescence) peuvent être observées en fonction des méthodes d'élaboration et de traitement. Dans les couches minces de ZnO, la luminescence visible est due aux défauts qui sont 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 [45]

I.2.6. Propriétés chimiques et catalytiques

La photocatalyse est utilisée en général pour la purification de l'air et le traitement de l'eau. Elle est aussi utilisée dans la décoloration d'effluents aqueux colorés (industries textiles), l'élimination des odeurs et le revêtement auto-nettoyant de surfaces (verre, métaux, bétons, ciments).

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semi-conductrices (lacunes, atomes en positions interstitielles,...) [46].

L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4) [47,48]. En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène [49], ou encore l'oxydation des phénols [50]. Les couches minces de ZnO sont aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre [51].

Des travaux plus récents étudient de nouvelles mises en forme de ZnO pour les applications comme catalyseurs ou capteurs avec des bonnes propriétés chimiques. Ce nouveau matériau poreux a été obtenu à basse température dans un réacteur à cavitation acoustique à partir de Zn(OH₂). Le processus est basé sur le déclenchement de la réaction entre NH₃ et Zn(OH₂) par activation ultrasonique en milieu aqueux [52]

I.3. Quelques méthodes de dépôt de couches minces de ZnO

Les principales méthodes utilisées pour fabriquer des couches minces font appel à la technique de dépôt en phase vapeur chimique (CVD : Chemical Vapor Deposition) [53] et de dépôt en phase vapeur physique (PVD : Physical Vapor Deposition) [54]. La classification des méthodes est présentée sur le schéma de la figure I.10.

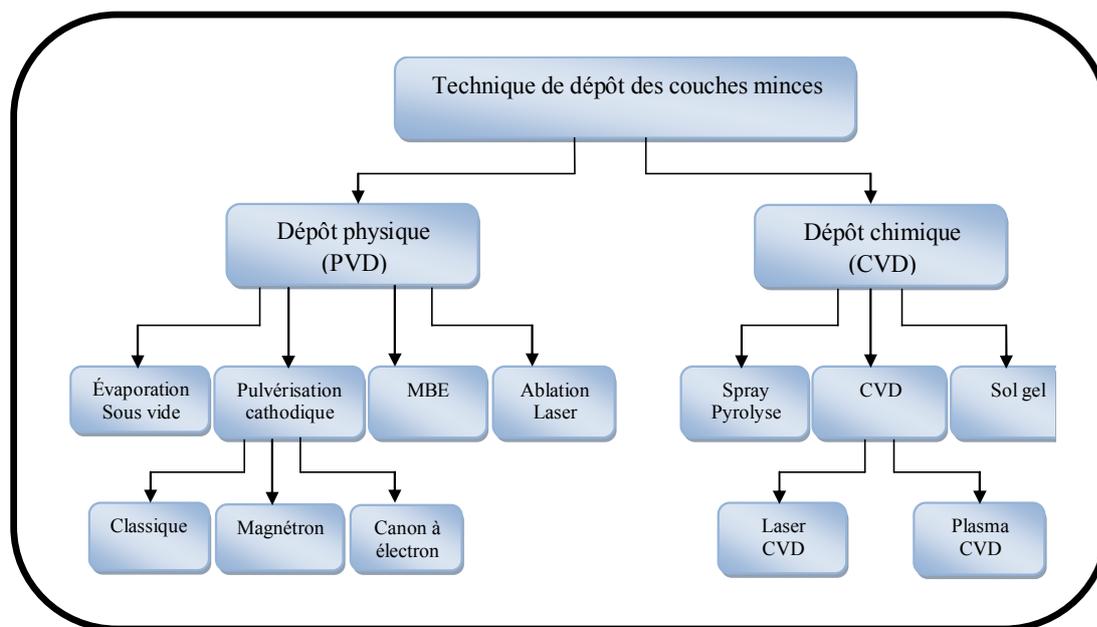


Figure I.10. Techniques de dépôt des couches minces.

I.3.1. Méthodes chimiques.

I.3.1.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).

Le dépôt chimique en phase vapeur consiste à mettre un composé volatil du matériau à déposer en contact soit avec un autre gaz au voisinage de la surface à recouvrir, soit avec la surface en question, de façon à provoquer une réaction chimique donnant un composé solide

[55]. La température du substrat fournit l'énergie d'activation nécessaire pour déclencher la réaction chimique. Les principaux paramètres à contrôler lors des dépôts CVD sont : la nature et la température du substrat, la composition chimique des produits de départ, le ou les flux de gaz, la pression totale et la géométrie de la chambre de réaction. Ceci a conduit à des variantes de CVD classique [56]. Par exemple, l'influence de la pression a donné naissance aux processus LPCVD qui permet des dépôts à basse pression. Ces derniers sont uniformes sur des objets de formes diverses. Contrairement à LPCVD, HPCVD est réalisé à haute pression, alors qu'APCVD est réalisé à pression atmosphérique. Aussi, la présence d'un plasma a introduit les procédés PECVD par l'assistance d'un plasma pour obtenir des dépôts à des températures plus basses, ce qui augmente la qualité et la vitesse de dépôt [56]. Le procédé PJCVD fait intervenir un jet de plasma. En plus, la nature des produits volatilisés a donné lieu au procédé MOCVD qui utilise des précurseurs organométalliques permettant d'abaisser considérablement les températures des dépôts [57].

Les principaux avantages de ces techniques sont de permettre la cristallisation de films sans avoir recours à un recuit, de pouvoir contrôler la composition durant le dépôt, de réaliser un dépôt d'épaisseur et de composition uniformes avec une excellente adhérence. Cependant, ces techniques ont l'inconvénient de d'aboutir à des films contaminés par les résidus des précurseurs et d'utiliser une température de réaction souvent élevée.

I.3.1.2. Spray pyrolyse.

La méthode de pulvérisation chimique réactive spray est un processus technique de traitement et elle est utilisée dans la recherche pour préparer des couches minces et épaisses. A la différence de beaucoup d'autres techniques de dépôt de couches, la technique spray représente une méthode de transformation très simple et relativement rentable (particulièrement en ce qui concerne les coûts d'équipement). C'est une technique extrêmement facile pour préparer des films de n'importe quelle composition. Cette technique n'exige pas des substrats ou des produits chimiques de haute qualité. La méthode a été utilisée pour le dépôt de films denses, films poreux et pour la production de poudre. Même des multicouches peuvent être facilement préparées en utilisant cette technique souple. La méthode spray a été employée pendant plusieurs décennies dans l'industrie du verre [58] et dans la production de pile solaire [59].

La déposition des films d'oxydes en utilisant la méthode spray consiste en l'hydrolyse des chlorures qui s'effectue en phase vapeur selon la réaction suivante :



L'équipement typique de la méthode du spray pyrolysis se compose d'un atomiseur, d'une résistance de chauffage du substrat, d'un contrôleur de température et d'un générateur à ultrason (figure I.11).

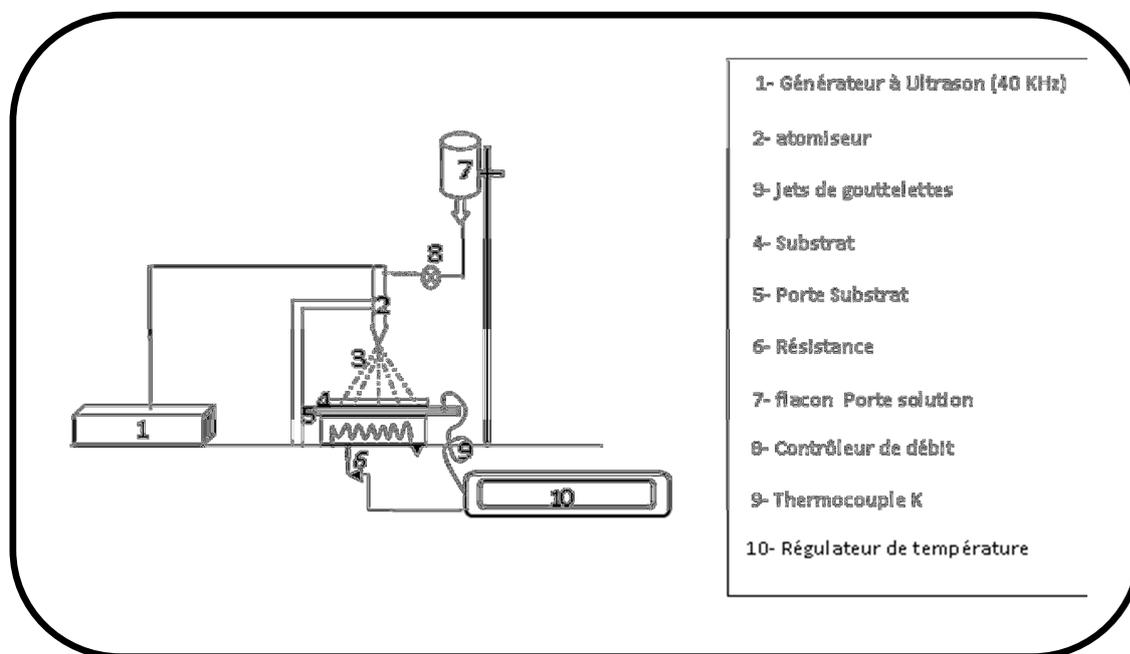


Figure I.11. Schéma de la technique de pulvérisation spray.

Les films obtenus par cette méthode peuvent être amorphes, polycristallins ou monocristallins. Leurs propriétés dépendent :

- des paramètres opératoires du dépôt : pression, composition et flux du mélange utilisé,
- du substrat : sa structure, sa nature chimique, et les traitements subis en amont du dépôt peuvent fortement influencer la croissance du dépôt,
- de la température opératoire.

I.3.1.3. Voie sol-gel [60, 61].

De nos jours, les procédés de synthèse par la voie sol-gel désignent un nouveau type d'élaboration de matériaux en solution à partir de précurseurs moléculaires. Plus précisément, on appelle procédé sol-gel tout procédé qui permet d'élaborer un solide à partir d'une solution en utilisant un sol ou bien un gel dans l'étape intermédiaire. Cette méthode permet l'élaboration par exemple d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations

(monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant de matériaux que de mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques. 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.

La solution de départ est constituée en général par un précurseur, un solvant (en général un alcool), parfois un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. Chaque composé est dosé de façon très précise, car les propriétés du gel en dépendent. La nature du matériau souhaité impose le précurseur. Le choix du solvant et du catalyseur est alors dicté par les propriétés chimiques du précurseur. Ce dernier représente le composé central de la solution.

Parmi les principaux facteurs qui contrôlent ce processus, on peut citer le taux d'humidité et la température de la salle de préparation, le pH de la solution, la nature du catalyseur, la concentration de la solution de dépôt. De manière synoptique, on peut décrire le processus sol-gel en quatre grandes étapes :

- ✚ l'étape physico-chimique où prédominent les paramètres chimiques, c'est en fait l'étape de préparation de la solution de dépôt,
- ✚ l'étape de dépôt des couches minces où les paramètres physico-chimiques jouent un rôle important. C'est à cette étape que se forme la couche mince de gel,
- ✚ l'étape de séchage où la température joue un rôle fondamental. A ce stade se forme la couche mince de xérogel amorphe,
- ✚ l'étape de densification par traitements thermiques où les paramètres physiques et mécaniques influent grandement sur les performances de la couche finale. Durant cette étape, le matériau cristallin se forme et acquiert ses propriétés finales.

Le dépôt par voie sol-gel proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes:

- « *dip-coating* », appelée aussi « méthode de trempage-retrait ». Elle consiste à immerger le substrat dans une solution et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur régulière. Lors de la remontée, le liquide s'étale sur le substrat. A la fin du procédé, le substrat est recouvert d'un film uniforme et très poreux (figure. I.12),
- *Le spin-coating* ou centrifugation consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette. Le liquide en excès est éjecté sous l'action de la force centrifuge, et l'épaisseur du dépôt est alors fonction de la vitesse de rotation du substrat et du temps de dépôt (figure. I.12) [62].

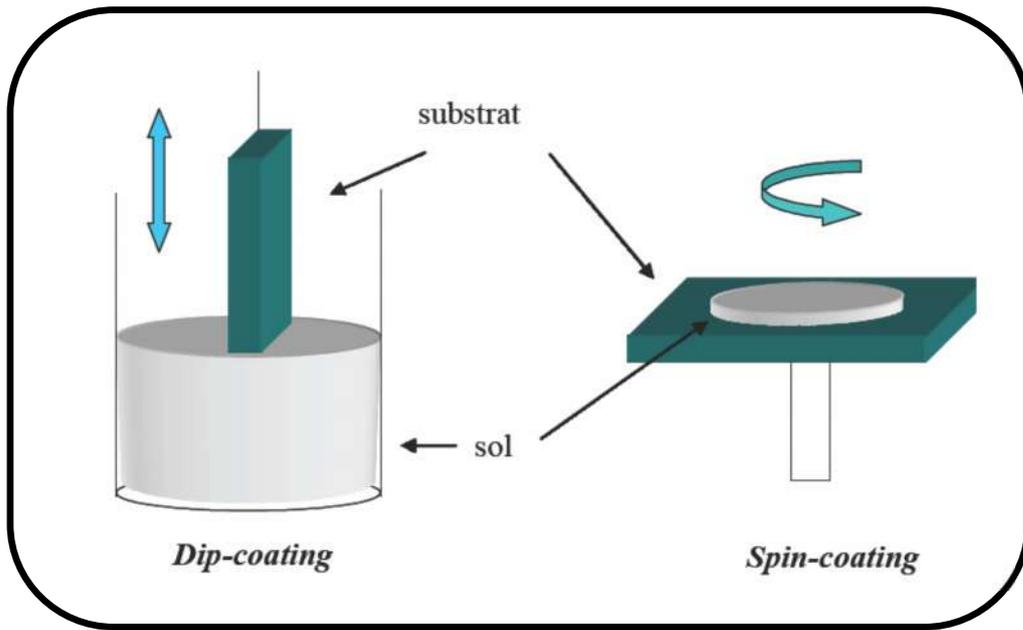


Figure I.12. Représentation schématique d'appareillages de dépôt par dip- et spin-coating.

En termes d'applications, les produits obtenus par sol-gel sont nombreux. Les applications les plus développées sont les revêtements et les films utilisés dans les domaines de l'électronique [63], l'optique [64, 65], les biomatériaux et la cosmétique ou le médical [66]. On peut citer, à titre d'exemple, des composés pouvant être des capacités, des détecteurs Infra Rouge dans l'électronique, des guides d'ondes ou des pièces incorporées dans des systèmes lasers pour l'optique. Des revêtements anti-reflet sont utilisés dans l'automobile ou le bâtiment. L'utilisation de revêtements décoratifs et protecteurs ont ainsi été développés, entre autre, pour le verre et le métal. Des poudres composites ont été brevetées pour des applications dans l'agrochimie (herbicides) ou des applications biomédicales (dentaires). Les applications en cosmétique sont focalisées sur les crèmes solaires et lotions qui incorporent des absorbants UV.

Pour résumer, les principaux avantages de cette technique sont :

- une température de synthèse basse,
- le contrôle de la taille des particules,
- une pureté et une reproductibilité.

Cependant, quelques inconvénients persistent :

- c'est une chimie assez complexe,
- des couches poreuses apparaissent,
- des difficultés de copolymérisation dans le cas des métaux de transition sont possibles.

I.3.2. Méthodes physiques.

I.3.2.1. Dépôts physiques en phase vapeur.

Le dépôt en phase vapeur physique (PVD) 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'est pas polluant.

Les procédés par PVD regroupent principalement l'évaporation, la pulvérisation sous toutes ses formes et l'ablation laser.

I.3.2.1.1. Evaporation.

Cette méthode consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer dans un creuset sous vide en le chauffant à haute température. Le matériau évaporé est déposé par condensation sur le substrat à recouvrir et une couche est formée sur le substrat. Il existe plusieurs méthodes pour chauffer le matériau : le plus souvent à l'aide d'un filament réfractaire par effet Joule, ou à l'aide d'un faisceau d'électrons intense et énergétique, typiquement 5 à 10 KeV [67]. Le premier procédé sert à l'évaporation de matériau facile à fondre et le deuxième sert à l'évaporation de matériaux réfractaires. La vitesse de dépôt dépend de la température de la source, de la distance entre le creuset et le substrat mais aussi du coefficient de collage des espèces évaporées sur le substrat. Elle varie classiquement de 1 nanomètre par minute à 10 micromètres par minute. Le schéma de principe est présenté sur la figure I.13.

L'évaporation est la méthode la plus simple car elle ne nécessite pas l'injection d'un gaz pour créer un plasma, alors que les autres méthodes PVD ont besoin du plasma comme intermédiaire. Cependant, certains problèmes spécifiques à l'évaporation existent: il est difficile de déposer des matériaux très réfractaires ou à faible tension de vapeur. Cette méthode ne permet pas de maîtriser facilement la composition chimique dans le cas d'un alliage par suite d'un effet de distillation du composant le plus volatil. Les couches peuvent

être aussi contaminées par réaction avec le creuset, avec le filament et surtout par le dégazage des parois induit par l'échauffement ou le bombardement des électrons. Dans le cas de l'évaporation par faisceau d'électrons, les rayons X mous émis peuvent être à l'origine de défauts cristallins [68].

L'évaporation reste toutefois une méthode particulièrement appréciée car elle conduit à l'élaboration de matériaux très purs et d'autant plus purs que la pression pendant le dépôt est faible. La pression dans les systèmes d'évaporation classiques demeure le plus souvent inférieure à 10^{-6} torrs pendant le dépôt et elle est particulièrement basse dans les systèmes d'épitaxie par jets moléculaires (EJT, ou "MBE"). Cependant, elle ne convient pas à la fabrication de films hors d'équilibre thermodynamique pour lesquels on doit faire appel à une méthode utilisant un bombardement ionique.

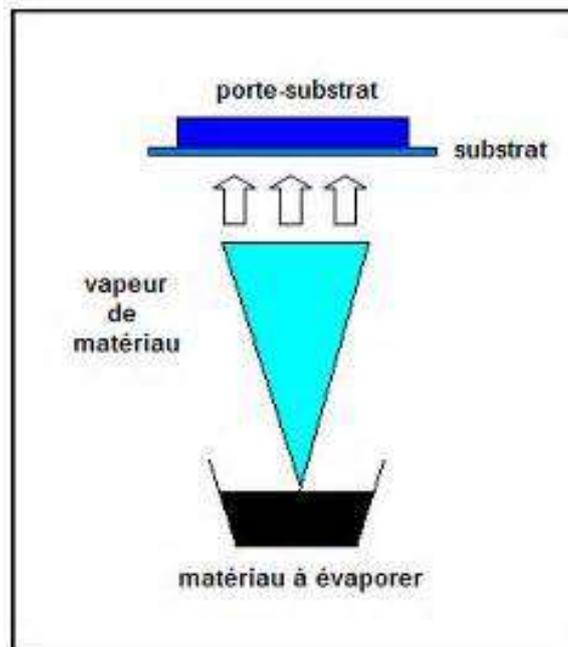


Figure I.13. Schéma de principe d'un système d'évaporation par un faisceau d'électrons.

I.3.2.1.2. Epitaxie par jet moléculaire (EJT) [69].

La technique d'épitaxie par jet moléculaire a pris naissance en 1960 aux Etats-Unis. La méthode consiste à faire interagir des flux atomiques ou moléculaires dirigés vers un substrat généralement monocristallin porté à température adéquate (figure I.14). L'EJT est une méthode dite des trois températures particulièrement adaptée au dépôt des composés III-V du fait de leur évaporation non congruente. Elle permet de contrôler la vitesse de croissance et de faire des profils graduels de dopage. La rugosité obtenue peut être inférieure à 1 nm. A l'origine, le vide relativement poussé de la technique (10^{-10} Torr) entraîne souvent une déficience en oxygène dans les oxydes déposés. Depuis, cette technique est assistée par oxygène et aboutit à des résultats très intéressants. On lui confère de nombreuses sources (à effusion thermique, à gaz, à bombardement électronique, à filament, électrochimique et ions).

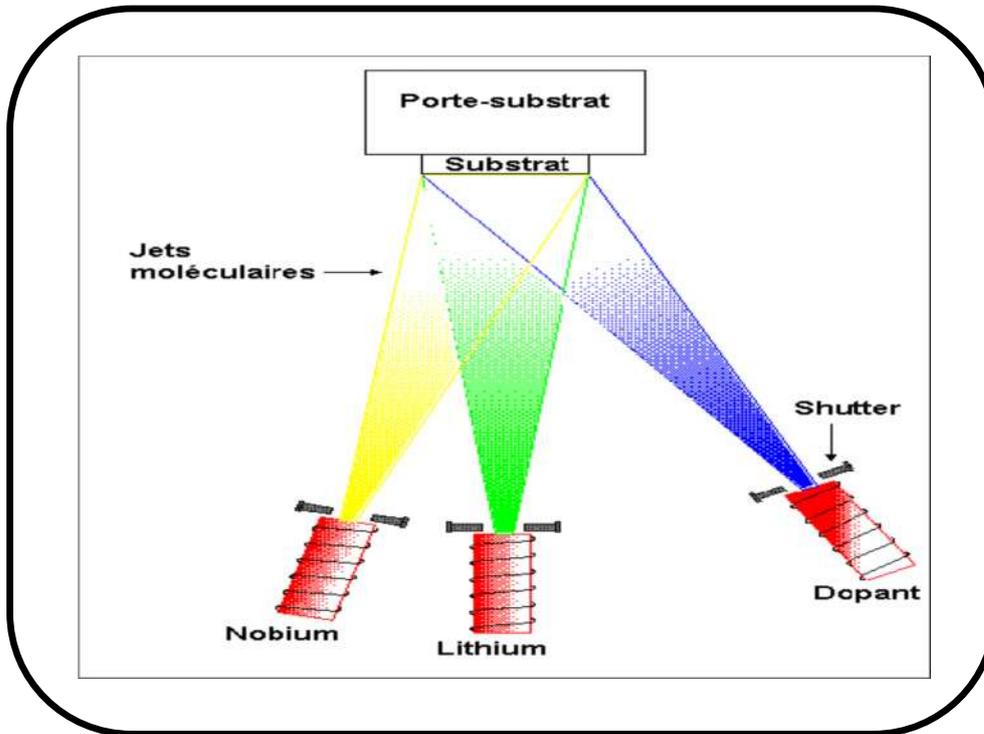


Figure I.14. Schéma de la méthode de dépôt par EJT.

I.3.2.1.3. La Pulvérisation cathodique.

La pulvérisation cathodique est l'une des techniques les plus anciennes. Des ions lourds d'un gaz rare, généralement (Ar^+), sont accélérés sous une forte tension jusqu'à la

cathode qui est constituée du matériau cible à déposer. Les atomes de surface vont alors être arrachés et projetés vers le substrat refroidi afin de s'y déposer. 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 (Ar^+) créés dans la décharge sont accélérés vers la cathode et acquièrent ainsi l'énergie cinétique 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 figure I.15. Les mécanismes physiques de la pulvérisation sont traités dans de nombreux ouvrages [70, 71].

Les techniques de pulvérisation sont généralement utilisées pour déposer toutes sortes de matériaux (figure I.16): métaux, matériaux réfractaires, diélectriques, céramiques.

La principale difficulté de la pulvérisation est de maîtriser la composition finale de la couche. En effet, l'énergie des ions d'argon incidents est supérieure à l'énergie de liaison des atomes de la cible, ce qui fait que les particules expulsées sont sous forme atomique et les taux de pulvérisation varient d'un composé à un autre. La stœchiométrie de la cible n'est donc pas respectée. Bien que ce problème de différence entre les compositions du matériau primaire et de la couche finale existe aussi en sol gel et en MOCVD, il est plus difficile en pulvérisation de refaire une nouvelle cible pour chaque nouvel essai.

Malgré ces difficultés, la pulvérisation reste la technique la plus propre et assurant une bonne homogénéité de la couche avec une forte adhérence au substrat.

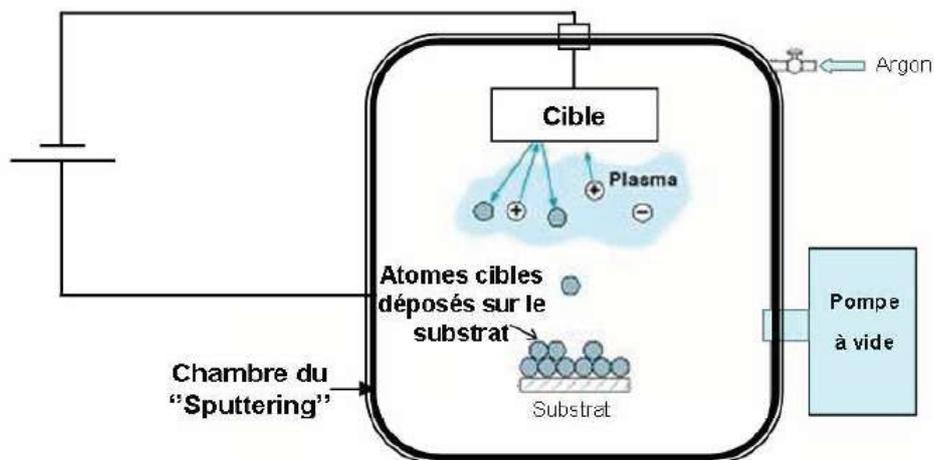


Figure I.15. Schéma de la méthode « pulvérisation cathodique ».



Figure. I. 16. Quelques types de cibles utilisées en pulvérisation cathodique.

I.3.2.1.4. Ablation laser pulsé (PLD).

La méthode de l'ablation laser pulsé dite PLD (Pulsed Laser Deposition) (figure I.17) consiste à focaliser un faisceau laser sur une cible placée dans une enceinte d'ablation (sous vide ou sous atmosphère gazeuse) dans le but de vaporiser ou "d'ablater" (suivant les conditions expérimentales dont sont principalement la focalisation et l'énergie de sortie du laser) une partie de cette cible puis de condenser les espèces éjectées sur un substrat (chauffé ou non). Ainsi, on dépose des couches minces de différents matériaux à l'aide de lasers dont les longueurs d'onde vont de l'ultra violet ($\lambda = 193 \text{ nm}$) à l'infrarouge ($\lambda = 10.6 \text{ }\mu\text{m}$).

On peut résumer les principaux avantages de cette technique, utilisé dans le présent travail, comme suit:

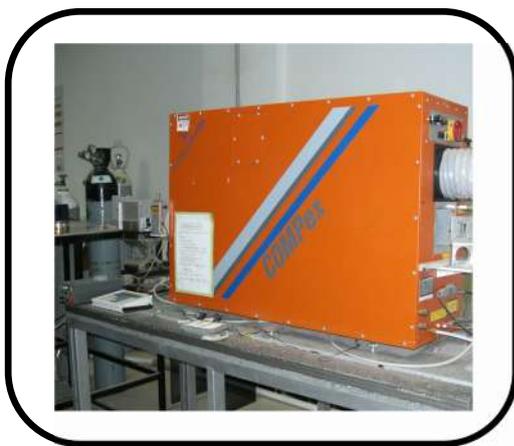
- simplicité de la technique,
- transfert stœchiométrique de la cible au substrat,
- possibilité de déposer des hétérostructures,

Les conditions de dépôt (pression d'oxygène, température du substrat) peuvent varier d'un travail à un autre. Cela peut en partie s'expliquer par les différentes configurations d'enceintes d'ablation. Toutefois, on constate que, lors de l'utilisation d'un même type de laser, les conditions de dépôt sont assez proches.

Les atmosphères les plus utilisées sont de trois types :

- O₂ (100%),
- O₂+Ar (pourcentage variables),
- O₂ + O₃ (pourcentage variables).

Pour les lasers, on constate qu'ils sont de préférence de longueur d'onde nanométrique (ArF, KrF, XeCl, Nd-YAG...) avec de plus en plus l'apparition de lasers pico voire femtosecondes qui présentent l'avantage d'abaisser le seuil d'ablation. Leur coût reste cependant encore très élevé.



(a)



(b)

Figure I.17. Source laser utilisé (a) et chambre de dépôt (b)

Chapitre II :
Préparation des couches minces
ZnO et techniques de
caractérisation

Ce chapitre est consacré à la description des techniques et des conditions expérimentales mises en œuvre pour réaliser ce travail de thèse.

En premier lieu, on abordera le système de dépôt utilisé pour la fabrication des couches de ZnO. Ensuite, on présentera succinctement les méthodes de caractérisation utilisées pour mesurer les différentes propriétés des couches de ZnO.

II.1. Préparation des couches minces ZnO

Dans cette étude, la méthode de l'ablation laser pulsé (PLD) est utilisée pour réaliser des dépôts de ZnO non dopé, dopé Al (AZO) sur des substrats en verre et de silicium chauffés à 450 °C.

II.1.1 Principe de l'ablation laser pulsé

Le principe de l'ablation laser consiste à irradier une cible d'un matériau donné par un faisceau laser pulsé focalisé. Au-dessus du seuil d'ablation, des atomes, des électrons, des agglomérats et des amas sont éjectés de la surface et il apparaît un plasma qui a une très forte densité de particules et une température d'excitation élevée. La fluence du laser (énergie par unité de surface) nécessaire pour produire le plasma dépend du matériau de la cible, de sa morphologie et de la longueur d'onde du laser. La puissance peut atteindre quelques dizaines, voir des centaines de mégawatts. Le plasma, qu'on appelle en général le panache (en anglais plume), est ensuite condensé sur un substrat chauffé à une température élevée pour assurer la cristallisation du matériau. La température de cristallisation d'une couche mince peut être considérablement réduite par rapport à celle du matériau massif. Le principe de fonctionnement de la technique PLD est représenté sur la figure II.1 [72]

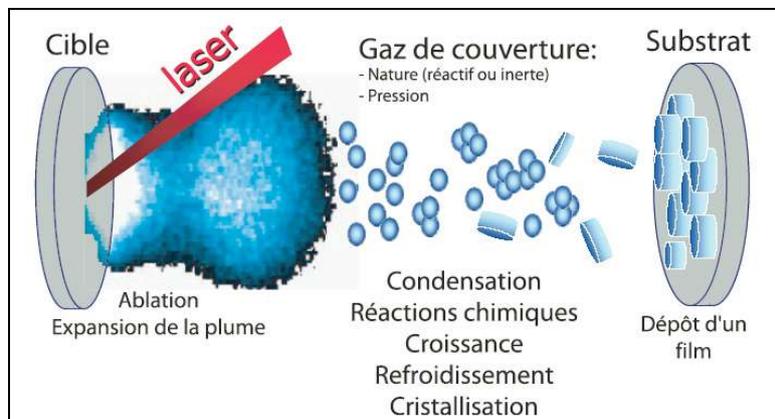


Figure II.1. Schéma de principe de la technique PLD [72].

La figure II.2 indique les différentes longueurs d'ondes des différents types de lasers de puissance existant. Leurs différentes caractéristiques ainsi que les divers domaines d'applications sont regroupés dans le tableau II.1.

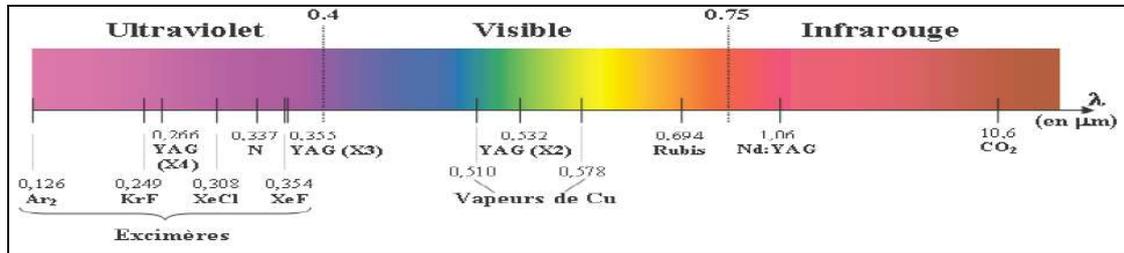


Figure II.2. Longueurs d'onde de quelques lasers de puissance.

Tableau II.1. Caractéristiques générales de différents types de lasers de puissance.

Matériau Actif	Longueur d'onde (nm)	Durée de l'impulsion	Cadence des impulsions	Energies ou puissance	utilisation
Azote	337	100 ns	1 à 100 Hz	1 mJ à 100 mJ	Photochimie, impression
Excimères (KrF, ArF, XeCl)	190 à 350	10 ns à 60 ns	1 à 10 kHz	1 mJ à 300 mJ	Impression, marquage, photochimie, spectroscopie, micro-usinage, nettoyage
Gaz ionisé (Kr, Ar)	350 à 800	Continu		0.1 à 40 W	Spectroscopies, spectrales
Dioxyde de carbone CO ₂	10600	10 à 100 ns	10 kHz		Découpage, marquage, perçage, soudure, traitement thermique
		Continu		1 W à 50 kW	
Rubis	694	10 ps à 1ms	0.1 à 500 Hz	0.1 à 10 J	Couches minces par évaporation laser, perçage, micro-usinage
YAG Néodyme	1064, 532, 355, 266	30 ps à 30 ns			perçage, recuits, vaporisation métal, nettoyage, gravure, soudure
		continu			
Vapeurs métalliques	500 à 15000	20 ns	quelques Hz	quelques mJ	séparation isotropique de l'uranium

Les phénomènes mis en jeu dans le processus de PLD sont extrêmement complexes et ils sont le plus souvent interdépendants. Jusqu'à présent, il n'existe pas de modèles complets décrivant correctement le processus PLD dans son ensemble. On peut cependant regrouper les phénomènes mis en jeu en quatre grandes étapes :

- *l'interaction faisceau laser – cible,*
- *la formation du panache plasma,*
- *l'expansion du panache,*
- *l'interaction panache plasma - substrat*

Une très abondante littérature a été publiée dans ce domaine, mais dans le cadre de cette thèse on se limitera à rappeler succinctement quelques points essentiels et utiles à la compréhension pour la suite.

a. Interaction faisceau laser-cible.

L'interaction d'un faisceau laser avec un matériau est complexe car elle dépend de différents paramètres comme :

- la nature, les caractéristiques physico-chimiques et l'état de surface de la cible,
- la longueur d'onde, la durée d'impulsion et la fluence du rayonnement laser. La fluence est définie par le rapport $F = E/S$ (en Joules) est l'énergie reçue par la cible au point d'impact de surface S (en cm^2),
- la nature et la pression de l'atmosphère dans laquelle s'effectue l'ablation.

En PLD, on utilise généralement des lasers à impulsions nanosecondes fonctionnant dans l'UV (excimères ou Nd:YAG à 3W ou 4W), des lasers femtosecondes (titane saphir) ou plus rarement des lasers picosecondes. Dans notre cas, il s'agit de lasers KrF fonctionnant à 248nm et de durée d'impulsion de l'ordre de 15 ns. La description de l'interaction est souvent délicate car deux types de phénomènes peuvent intervenir et souvent de façon simultanée: les phénomènes dits "thermiques" qui conduisent à une élévation de la température de la cible jusqu'à sa vaporisation, et ceux dits "non thermiques" qui entraînent une éjection de la matière par des processus photochimiques et/ou mécaniques.

b. Expansion du panache.

Juste après l'impact du faisceau laser sur la cible, une "bulle" lumineuse de matière, fréquemment nommée panache plasma, est éjectée perpendiculairement à la surface de cible. Cette bulle va se transporter jusqu'au substrat en interagissant éventuellement avec le gaz ambiant. L'hydrodynamique de ce transport, ainsi que les processus réactionnels qui s'y produisent, déterminent les flux d'espèces et donc la croissance du film. On décrit généralement l'expansion suivant trois étapes:

- les premiers instants de l'éjection de matière (la couche de Knudsen),
- l'expansion 1D de la matière et l'interaction des molécules avec la fin de l'impulsion,
- la détente adiabatique du nuage plasma en 3D.

Ces différentes étapes ont été largement décrites dans la littérature et de nombreux travaux ont été menés sur ces sujets au laboratoire aussi bien d'un point de vue théorique qu'expérimental [73]. Il est donc utile de rappeler quelques éléments de façon phénoménologique.

b.1. Expansion initiale.

Les molécules éjectées au voisinage immédiat de la surface, ayant toutes une composante de vitesse positive dans la direction perpendiculaire à la surface, ne sont pas en équilibre translationnel, la fonction de distribution des vitesses des particules n'étant pas maxwellienne mais seulement semi-maxwellienne. La couche de Knudsen (figure II.3) est l'épaisseur (libre s parcours moyens) à travers laquelle les molécules vont, après collisions, établir cet état d'équilibre translationnel conduisant à une distribution isotropique des vitesses dans le centre de masse de la bulle de vapeur éjectée. Sous faible pression, on considère que la vitesse moyenne des particules à la sortie de la couche atteint la vitesse du son.

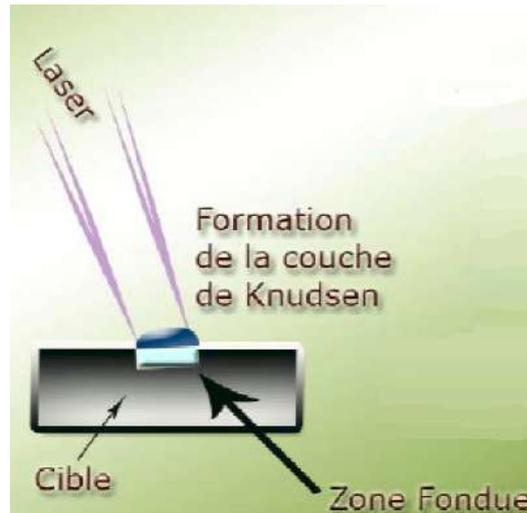


Figure II.3. Expansion initiale (formation de la couche de Knudsen).

b.2. Expansion 1D.

L'expansion s'effectue évidemment dans la direction des gradients de pression les plus élevés. Dans les premiers instants de l'expansion, les dimensions du spot laser sont beaucoup plus grandes que l'épaisseur initiale de la bulle de matière éjectée, ce qui favorise initialement une expansion anisotrope dans la direction orthogonale à la surface de la cible (figure II.4).



Figure II.4. Expansion 1D du panache plasma.

b.3. Expansion 3D.

Avec l'expansion du panache, les gradients de pression vont s'équilibrer dans toutes les directions. Au bout d'une expansion 1D suffisante (~300 ns), il va s'ensuivre une expansion 3D du panache (figure II.5). Dans la mesure où il n'y a plus d'apport d'énergie, l'expansion peut être considérée comme adiabatique. En outre, la température est supposée uniforme dans le plasma à chaque instant.



Figure II.5. Expansion 3D du panache plasma.

c. Interaction matière éjectée-substrat.

Dans la plupart des procédés conventionnels de dépôt de couches minces tels que l'évaporation, la CVD ou la pulvérisation, l'énergie cinétique des particules incidentes sur le substrat (inférieure à 1 eV) ainsi que le flux instantané de particules sont faibles. Dans ces conditions, trois modes de croissance des films sont considérés en se basant sur des considérations purement thermodynamiques [74]

- **le modèle de Volmer Weber** considère que les particules vont se condenser sous forme d'îlots 3D (figure II.6.a). Ce type de croissance ne permet pas d'obtenir, en général, de bonnes hétéroépitaxies des films,
- **le modèle de Frank Van Der Merwe** prédit que les monomères vont se condenser pour former une superposition de monocouches uniformes (figure II.6.b).

C'est le cas idéal pour permettre une excellente croissance de films, et il est rencontré par exemple en homoépitaxie,

- **le modèle de Stranski-Krastanov** combine les deux modes précédents en considérant que sur quelques monocouches croissent des îlots (figure II.6.c).

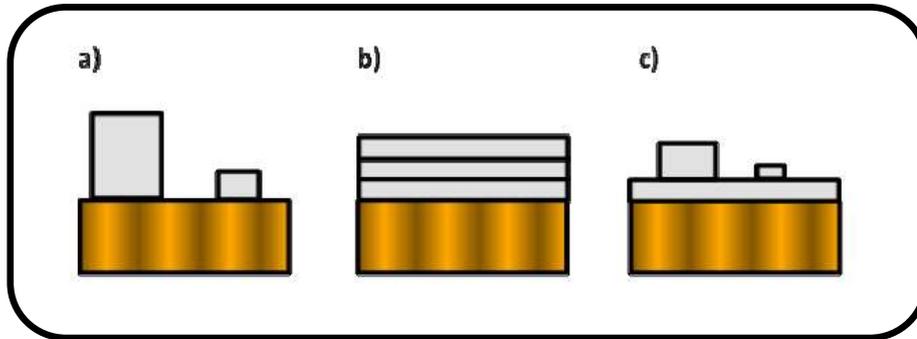


Figure II.6. Modes de croissance de film sur un substrat : modèle de Volmer Weber (a), modèle de Frank Van Der Merwe (b) et modèle de Stranski-Krastanov (c).

Le cas du dépôt par l'ablation laser est assez particulier. En effet, lors de l'interaction du faisceau laser avec la cible, les particules sont éjectées sous forme de panaches saturés (ou sursaturés) et arrivent sur le substrat en un temps extrêmement bref (environ une microseconde). Ce panache peut atteindre des taux d'ionisation supérieurs à 50 % et une énergie cinétique moyenne supérieure à 1000 eV. Dans le cas général, ce procédé fournit des particules incidentes d'énergie cinétique et, aussi, un flux instantané de particules très élevés. Ceci peut modifier et rendre d'une part l'interaction entre les atomes incidents et le film en croissance nettement plus complexe que dans les cas cités précédemment et, d'autre part, difficile à décrire par des approches d'équilibre thermodynamique. Comme l'ont montré certains auteurs [75], il est par exemple possible de passer, pour un même couple de matériaux substrat-film, d'une croissance en îlot à une croissance couche par couche simplement en faisant varier le taux de récurrence du laser, les autres paramètres étant maintenus constants.

Toutes ces particularités, en plus de la possibilité spécifique à la PLD de transférer une composition chimique complexe de la cible au substrat, contribuent au fait que la PLD est reconnue comme une méthode permettant de déposer des films de matériaux difficiles, voire impossibles, à obtenir autrement.

II.1.2. Avantages et inconvénients de la technique PLD.

a. Avantages.

- Réduction des risques de contamination des échantillons,
- Confinement de l'ablation sur une très faible surface.

b. Inconvénients.

- Fractionnement: enrichissement de la phase vapeur en éléments plus volatiles,
- Variation de la quantité de masse ablatée d'un cratère à l'autre, d'une région de la surface à l'autre, ou d'un échantillon à l'autre.

Il faut noter que de nombreux travaux ont été entrepris depuis une vingtaine d'années d'une part dans le but de comprendre les processus mis en jeu lors de la photo-ablation d'une cible massive par un faisceau laser ainsi que des phénomènes de transport des espèces dans le panache [72,73] et, d'autre part, pour optimiser les conditions de dépôt de films minces [77]

II.1.3. Dispositif expérimental de dépôt par PLD.

La chambre de croissance est équipée d'une fenêtre optique permettant le passage du faisceau laser. Dans notre cas, la source est un laser excimer KrF LAMBDA Physicopérant à une longueur d'onde de 248 nm. Le générateur d'impulsion fournit des pulses laser d'une durée de 25 ns. La fréquence de répétition du laser peut se régler à 5 Hz. Le faisceau laser est focalisé sur la cible à l'aide d'une lentille. Le faisceau fait un angle d'incidence de 45° avec la surface de la cible. La fluence laser est fixée à 2 J/cm^2 et la pression d'oxygène est environ 10^{-2} mbar.

Sur l'enceinte, une pompe secondaire à diffusion d'huile est couplée à une pompe primaire, ce qui permet d'atteindre un vide secondaire proche de $5 \cdot 10^{-5}$ mbar avec une pression relais de 10^{-2} mbar avant les manipulations. La distance entre la cible et le substrat est fixée à 40 mm. Cette configuration très proche de la cible n'est utilisée que pour bénéficier de vitesses de croissance importantes et donc des épaisseurs importantes. Avant le dépôt, le substrat est chauffé à haute température ($\sim 450^\circ\text{C}$).

Le montage expérimental de la technique PLD utilisée (figure II.7) appartient au Centre de Développement des Techniques Avancées (CDTA) d'Alger.



Figure II.7. Dispositif expérimental de la technique PLD utilisée.

II.1.4. Conditions expérimentales de dépôt.

L'enceinte de dépôt est munie d'un hublot en quartz, positionné à 45° par rapport à la normale à la cible qui est en rotation, alors que substrat est maintenu fixe durant tout le processus de dépôt. La distance cible-substrat est fixée à environ 40 mm (ZnO) et 57 mm (AZO).

II.1.4.1. Préparation des substrats.

Les propriétés de la couche déposée sont fortement liées à la nature du substrat. Ainsi, une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle est déposée sur un substrat isolant amorphe tel que le verre, un substrat monocristallin de silicium, ou un substrat Si-polycristallin. Donc, il résulte de cette caractéristique essentielle qu'une couche mince est anisotrope par construction.

Les substrats utilisés dans ce travail sont des lames de verre de surface environ 1cm^2 et d'épaisseur 1mm, des plaquettes de silicium monocristallin Si(100) et Si(111) et de silicium polycristallin (Si-poly) d'épaisseur environ 0.5 mm. Les échantillons préparés sur du verre sont transparents, ce qui permet d'étudier la transmission optique dans le domaine UV-vis.

La qualité des couches déposées dépend de l'état de surface et de la propreté du substrat. Le nettoyage de ce dernier est donc une étape très importante dans la préparation des échantillons.

Les substrats sont nettoyés suivant les étapes standardisées suivantes :

- Nettoyage dans l'eau distillée sous ultrason pendant 15 min,
- Rinçage avec l'eau distillée,
- Nettoyage avec le méthanol pendant 5 min,
- Nettoyage avec l'acétone pendant 5 min pour Si,
- Séchage avec un papier optique.

Une fois nettoyés, les substrats sont placés dans l'enceinte de dépôt et le pompage est lancé, (primaire puis secondaire).

II.1.4.2. Préparation des cibles

Les cibles peuvent être de différentes natures comme des poudres pressées, des agrégats frittés, des matériaux moulés, des cristaux simples ou des feuillets métalliques. La principale différence entre ces différentes cibles réside dans la nature de l'érosion et la génération de particules. Des cibles céramiques frittées caractérisées par une forte densité et une bonne homogénéité produisent les meilleurs films. Dans notre étude, les cibles ZnO et AZO ont été fabriquées par les techniques classiques de la céramique. Les produits utilisés sont deux poudres d'oxydes ZnO (99.0% FLUKA Analytical) et un oxyde d'aluminium Al₂O₃ (99.9 % ALDRICH CHEMICAL Company). Dans un premier temps, on effectue la pesée des quantités nécessaires, préalablement calculées, pour obtenir des pastilles circulaires de diamètre 15 mm et d'épaisseur d'environ 2 mm. Le mélange des deux oxydes va subir une première étape de chamottage, puis il est pressé dans un moule sous 2 tonnes. La pastille obtenue est frittée à $\approx 800^{\circ}\text{C}$

Pour cette étude, on a fabriqué trois cibles de compositions différentes. La première cible représente du ZnO pur. Les deux autres cibles sont du ZnO dopé (AZO) 3% et 5% en masse Al.

Il est important de noter que la cible doit :

- avoir une très bonne tenue dans les conditions thermiques développées par le faisceau laser incident,
- avoir une très bonne adhérence au porte-cible pour assurer un bon contact thermique,
- être inerte vis-à-vis des constituants du plasma.

II.2. Techniques de caractérisation.

Les échantillons soumis à l'étude ont été analysés à l'aide de diverses techniques expérimentales non destructives.

II.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet d'étudier la structure des couches, de mesurer les paramètres de maille et la taille des cristallites. Elle doit aussi permettre d'examiner l'état de contrainte des dépôts. Les mesures de diffraction X sont effectuées sur un diffractomètre, utilisant un faisceau incident monochromatique de la raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$). Le diffractomètre est utilisé en mode $\theta - 2\theta$. Dans ce mode, le détecteur est positionné en permanence de façon à ne recevoir que les faisceaux diffractés par les plans réticulaires parallèles à la surface de l'échantillon. La condition de diffraction (figure II.8) se traduit par la loi de Bragg-Brentano.

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

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

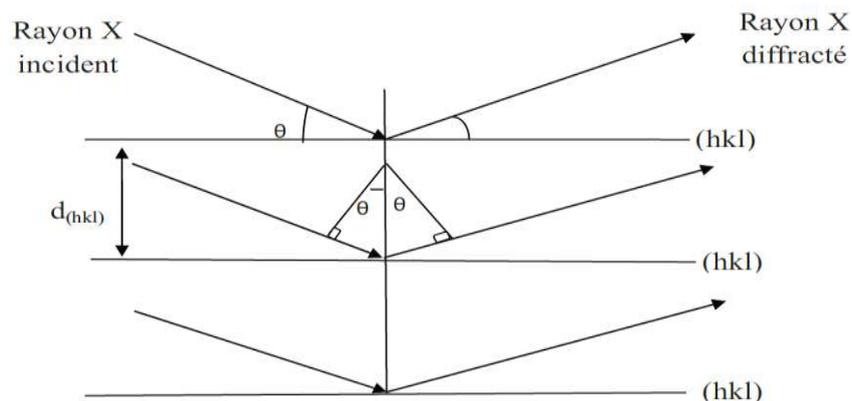


Figure II.8. Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices h, k et l d'un solide.

La comparaison des diffractogrammes enregistrés expérimentalement (figure II.9) avec les fiches JCPDS permet de déterminer les paramètres de maille. Dans le cas de ZnO (maille hexagonale), la relation reliant les distances interréticulaires des plans (hkl) aux paramètres cristallographiques est la suivante :

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

La comparaison des valeurs obtenues pour les paramètres a et c avec les valeurs théoriques ($a_0 = 3,249 \text{ \AA}$ et $c_0 = 5,206 \text{ \AA}$ fournies dans la fiche JCPDS No. 36-1451 (figure II.10) donne des informations sur l'état de contraintes dans la couche considérée [78].

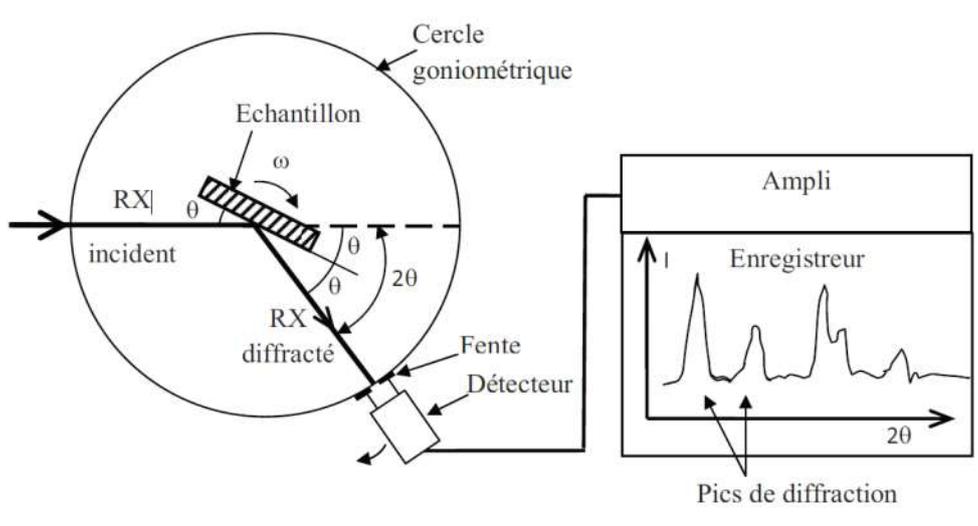


Figure II.9. Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X.

36-1451		Wavelength= 1.5418			
ZnO	2θ	Int	h	k	l
Zinc Oxide	31.796	57	1	0	0
	34.451	44	0	0	2
	36.283	100	1	0	1
Zincite, syn	47.580	23	1	0	2
Rad.: CuKα1 λ: 1.540598 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.	56.653	32	1	1	0
Cut off: 17.7 Int.: Diffract. I/ICor.:	62.921	29	1	0	3
Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffraction, 1, 76 (1986)	66.441	4	2	0	0
	68.025	23	1	1	2
	69.164	11	2	0	1
	72.630	2	0	0	4
	77.028	4	2	0	2
Sys.: Hexagonal S.G.: P6 ₃ mc (186)	81.450	1	1	0	4
a: 3.24982(9) b: c: 5.20661(15) A: C: 1.6021	89.699	7	2	0	3
α: β: γ: Z: 2 mp:	92.881	3	2	1	0
Ref: Ibid.	95.405	6	2	1	1
	98.720	4	1	1	4
	103.062	2	2	1	2
	104.253	5	1	0	5
Dx: 5.675 Dm: SS/FOM: F ₂₇ = 131(.0071 . 29)	107.556	1	2	0	4
	110.525	3	3	0	0
εα: η _{0β} : 2.013 ε _γ : 2.029 Sign: + 2V:	116.428	8	2	1	3
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., 1. 504	121.737	4	3	0	2
	125.367	1	0	0	6
	134.150	3	2	0	5
	136.752	1	1	0	6
Color: Colorless	138.758	2	2	1	4
Peak height intensity. The approximate temperature of data collection was 26 C. References to other early patterns may be found in reference (5). The sample was obtained from the New Jersey Zinc Co., Bethlehem, PA, USA. CAS #: 1314-13-2. The structure was determined by Bragg (1) and refined by Abrahams, Bernstein (2). ε(l _{obs}) = ±0.01. A high pressure cubic NaCl-type of ZnO is reported by Bates et al. (3) and a cubic, sphalerite type is reported by Radczewski, Schicht (4). S Zn type. Wurtzite group, zincite subgroup. Also called: chinese white.PSC: hP4. To replace 5-664 (5). Mwt: 81.38. Volume[CD]: 47.62.	143.195	3	2	2	0

Figure II.10. Fiche JCPDS de ZnO.

Taille des gains et contraintes :

L'effet des contraintes se traduit sur les diffractogrammes par un déplacement des pics de diffraction. Si le paramètre de maille c_0 pour un cristal ZnO sans contraintes devient c sous l'effet des contraintes, alors ces contraintes internes parallèles à la surface de la couche ZnO peuvent être calculées à partir des expressions suivantes [79, 80]:

$$\delta = \frac{1}{2} \left[2c_{13} - \left(\frac{(c_{11} + c_{22})c_{33}^{couche}}{c_{13}} \right) \right] e_{zz} \dots \dots \dots \text{II.3}$$

Avec

$$c_{33}^{couche} = \frac{0.99 c_{33}^{cristal}}{(1 - e_{zz})^4} \quad \text{et} \quad e_{zz} = \frac{c_0 - c}{c_0}$$

Pour les constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{13} et C_{33} apparaissant dans ces formules, nous avons utilisé respectivement les valeurs 209,7 ; 121,1 ; 105,1 et 210,9 GPa[81].

La mesure de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction permet de déterminer la taille des grains en utilisant la formule de Scherrer [82, 83] :

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \dots\dots\dots \text{II.4}$$

D désigne la taille des cristallites en Å, β la largeur à mi-hauteur exprimée en radian et θ la position angulaire du pic de diffraction considéré.

II.2.2. Microscopie à force atomique (AFM)[84]

Le principe du microscope à force atomique (AFM) consiste à déplacer une pointe située au bout d'un levier à la surface d'un échantillon qui peut être conducteur ou nonconducteur (figure II.11).

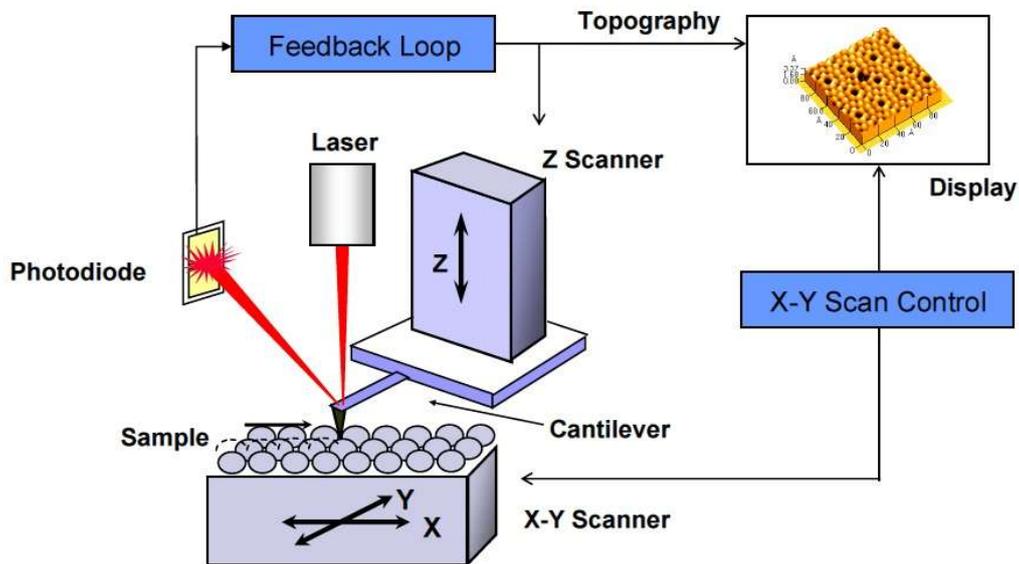


Figure II.11. Schéma de principe d'un AFM.

La déflexion du levier, résultant des forces d'interaction pointe/surface est enregistrée à l'aide d'un laser et d'un détecteur (figure II.11). L'image, obtenue par microscopie électronique MEB d'une pointe AFM est reportée sur la figure II.12. Le rayon en

bout de pointe est de l'ordre de 20 à 60 nm alors que la constante de raideur du levier varie de 0.5 à 0.006 N/m. Les forces d'interaction mesurées sont de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-8} N.

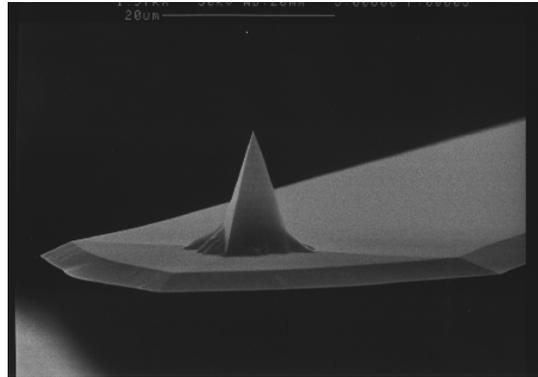


Figure II.12. Image d'une pointe AFM

Le type de force qui s'exerce sur la pointe (attractive ou répulsive) est indiqué selon la distance pointe / surface. Ces forces peuvent avoir des origines diverses.

Il peut s'agir de force de type Van der Waals, de forces magnétiques, électrostatiques ou encore capillaires selon la nature de l'échantillon analysé. On distingue deux modes d'utilisation de l'AFM et qui sont schématisés sur la figure II.13. Le mode contact (forces répulsives) correspond au cas où la pointe est systématiquement en contact doux avec la surface. Par contact doux, il faut comprendre un contact tel que les forces de contact soient inférieures en norme aux forces de liaison qui existent au sein de l'échantillon. Le mode vibrant ou vibratoire utilise une pointe en vibration permanente de telle sorte que la pointe touche l'échantillon uniquement au plus bas de la déflexion. Ce mode permet une résolution latérale meilleure (1 à 5 nm) et permet d'analyser des échantillons mous.

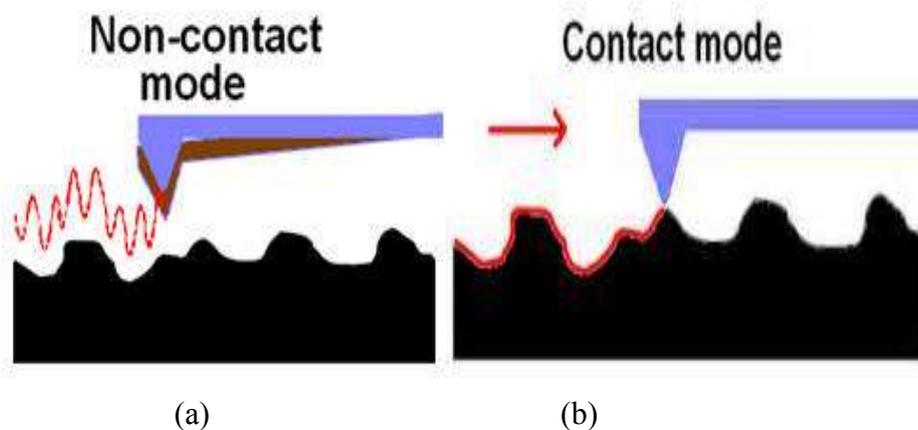


Figure II.13. Mode vibratoire (a) et mode contact (b) en AFM.

La résolution verticale d'un AFM est inférieure à 1 Å. la figure II.14 représente la morphologie des films de ZnO de surface déposée par pulvérisation magnétron

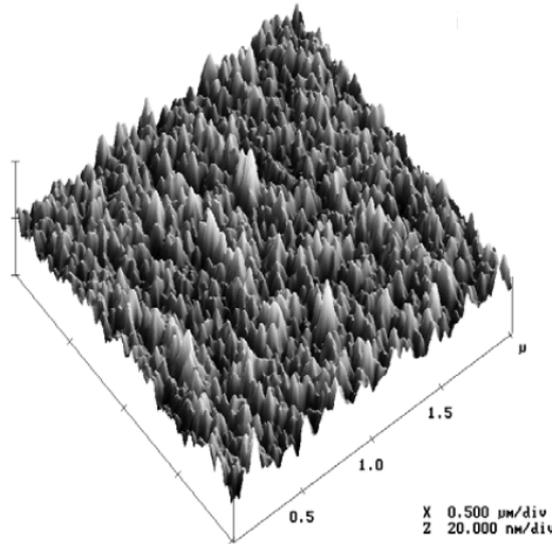


Figure II.14. Images AFM (2 x 2µm) de films ZnO déposée par pulvérisation magnétron sur substrat de verre[85]

La morphologie de surface des couches élaborées a été analysée à l'aide d'un microscope à force atomique « PACIFIC NANOTECHNOLOGY »opéranten mode contact. La résolution de l'appareil est de 2µm en X et Y. Les leviers utilisés sont en nitrure de silicium.

II.2.3.Spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS)[86]

Cette méthode, désignée le plus souvent par l'acronyme RBS(Rutherford BackscatteringSpectrometry) est une méthode d'analyse quantitative basée sur les interactions coulombiennes entre noyaux atomiques. C'est une technique non destructive et indépendante des liaisons chimiques et permet de déterminer la composition chimique des régions proches de la surface (~ 1 µm) du matériau.

II.2.3.1. Principe de la technique

La spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) est basée sur la mesure des énergies des particules rétrodiffusées lorsqu'on bombarde un matériau par un faisceau d'ions de haute énergie (de 1 à 5 MeV). Il s'agit d'une méthode quantitative qui permet d'identifier et de quantifier les différents constituants d'une couche mince, sur une épaisseur de plusieurs

centaines d'Angströms. Un accélérateur Van de Graaf génère des particules 4He^+ monocinétiques. Les particules incidentes sont rétrodiffusées élastiquement par les atomes de la couche, leur direction et leur énergie sont alors modifiées. Connaissant l'énergie des ions rétrodiffusés, il est possible d'en déduire la nature de l'élément sondé, la composition en éléments et l'épaisseur de la couche. Le schéma de principe de la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) est représenté sur la figure II.15. Le spectre obtenu donne pour chaque élément détecté un pic dont la largeur et l'aire sont proportionnelles respectivement à l'épaisseur x de la couche et au nombre d'atomes par unité de surface

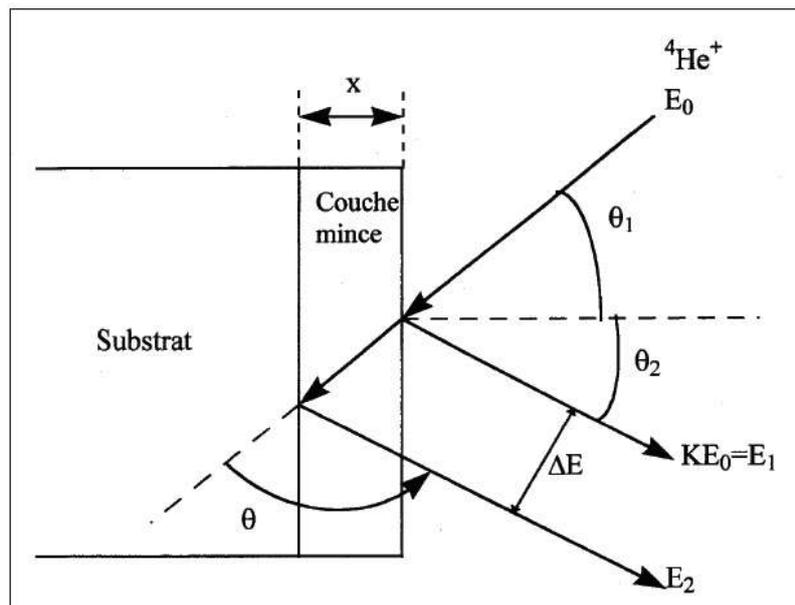


Figure II.15. Schéma de principe de la spectroscopie de Rutherford RBS. E_0 correspond à l'énergie des particules incidentes avant la collision, E_1 est l'énergie d'un ion rétrodiffusé à la surface de la couche mince et E_2 est l'énergie d'un ion rétrodiffusé après avoir parcouru l'épaisseur x de la couche mince.

II.2.3.2. Concepts de base

Il existe quatre concepts de base dans la RBS qui induisent les paramètres nécessaires pour mener à bien l'analyse.

- a- Concept de collision de deux particules qui entraîne le facteur cinématique.
- b- Concept de probabilité de collision d'où la section efficace de rétrodiffusion.
- c- Perte d'énergie du projectile dans la cible qui est déterminée par le pouvoir d'arrêt.
- d- Dispersion statistique dans la perte d'énergie ou straggling.

a- Le facteur cinématique K

L'énergie d'un ion rétrodiffusé après la collision (E_1) est proportionnelle à son énergie avant la collision avec un atome de la couche (E_0):

$$E_1 = k.E_0 \dots \dots \dots \text{II.5}$$

La détermination du facteur K suppose que la collision entre les particules incidentes et les atomes de la couche mince est élastique. Ainsi, lorsqu'un ion incident 4He^+ de masse M_1 et de vitesse constante subit une collision avec un atome immobile de masse M_2 , son énergie est partiellement transférée à l'atome immobile, à condition que des réactions nucléaires n'aient pas lieu. Le facteur cinématique K est donné par la relation suivante :

$$k = \left(\frac{\sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta} + M_1 \cos \theta}{M_2 + M_1} \right)^2 \dots \dots \dots \text{II.6}$$

Donc, le facteur cinématique K dépend des masses des deux particules qui entrent en collision et de l'angle de rétrodiffusion. Ainsi, la connaissance de la masse M_1 des ions 4He^+ et des énergies E_0 (fixée) et E_1 (mesurée) permet de déterminer la masse M_2 des atomes de la couche et la nature de l'élément sondé.

b- Section efficace de diffusion

Connaissant la masse M_1 et l'énergie E_0 de la particule incidente, ainsi que l'angle de rétrodiffusion θ , il est possible de déterminer la masse M_2 de l'atome cible grâce à la mesure de E_1 .

La densité d'atomes par unité de surface $(Nt)_i$ de l'élément i est donnée par:

$$(Nt) = \frac{A_1 \cos \theta_1}{Q \Omega \sigma_1(E_0, \theta)} \dots \dots \dots \text{II.7}$$

Où A_1 est l'aire du pic pour Q ions incidents, Ω est l'angle solide de détection, θ_1 l'angle entre le faisceau incident et la normale à l'échantillon et $\sigma_1(E_0, \theta)$ la section efficace différentielle. Dans le cas où la diffusion est une diffusion élastique d'ions légers sur des atomes lourds, on peut admettre que l'interaction est coulombienne (diffusion de Rutherford), et la section efficace est donnée par:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E}\right)^2 \frac{4}{\sin^4\theta} \frac{\left\{1 - \left(\frac{M_1}{M_2} \sin\theta\right)^2\right\}^{\frac{1}{2}} + \cos\theta}{\left\{1 - \left(\frac{M_1}{M_2} \sin\theta\right)^2\right\}^{\frac{1}{2}}} \dots\dots\dots\text{II.8}$$

Avec :

E : énergie du projectile juste avant la rétrodiffusion

Z₁ : numéro atomique du projectile

M₁: masse atomique du projectile

Z₂ : numéro atomique de l'atome-cible

M₂ : masse atomique de,l'atome-cible

c- Perte d'énergie

La différence d'énergie d'une particule rétrodiffusée à la surface et rétrodiffusée à une profondeur x est donnée par:

$$E(x) = KE_0 - \{S\}x \dots\dots\dots\text{II.9}$$

où {S} est le facteur de perte d'énergie en rétrodiffusion défini par:

$$\{S\} = K \left\{ \frac{dE}{dx} \right\}_{\text{aller}} \frac{1}{\cos\theta_1} + \left\{ \frac{dE}{dx} \right\}_{\text{retour}} \frac{1}{\cos\theta_2} \dots\dots\dots\text{II.10}$$

{S} permet de convertir l'échelle d'énergie en échelle de profondeur.

e- Straggling

La perte d'énergie spécifique (dE/dX) est assujettie à une fluctuation statistique dont l'importance augmente avec l'épaisseur. D'après Bohr, si une particule perd une énergie moyenne ΔE sur une épaisseur Δx, alors l'énergie de straggling autour de ΔE a une variance donnée par :

$$\Omega_B^2 = 4\pi Z_1^2 e^4 Z_2 N \Delta x \dots\dots\dots\text{II.11}$$

Avec

N : Nombre d'atomes cible par cm³

Z₁ : Particule incidente.

Z_2 : Particule cible

e : Charge de l'électron

La figure II.16 représente un spectre RBS typique d'un film mince ZnO sur du silicium. Les différents pics détectés permettent d'identifier les éléments contenus dans le film mince. Les éléments sont séparés grâce à leur position en énergie. Le rapport des hauteurs respectives des pics de rétrodiffusion permet d'obtenir la composition relative de chaque élément. La largeur d'un pic est reliée à l'épaisseur sur laquelle l'élément est présent. Enfin, un front de descente présentant une sorte de queue indique une dispersion en énergie des ions rétrodiffusés causée soit par une rugosité de surface importante ou par des phénomènes d'interdiffusion entre les éléments du film mince et du substrat.

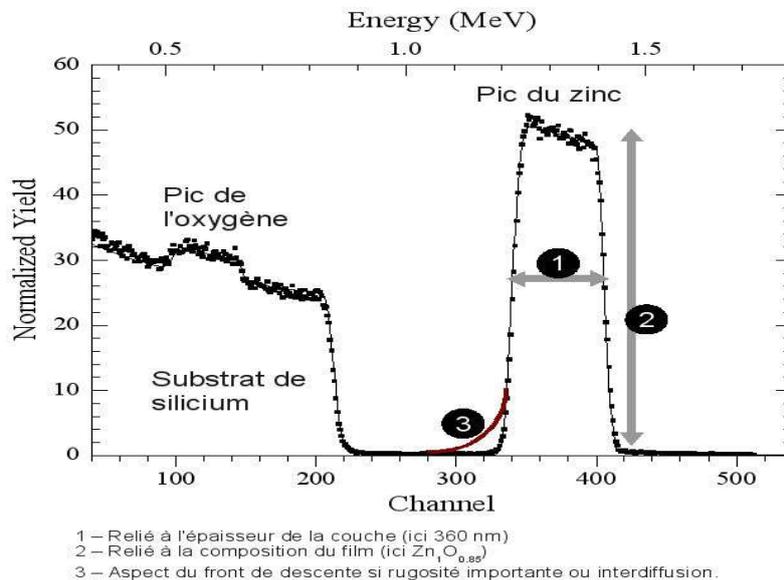


Figure II.16. Spectre RBS typique d'une couche mince ZnO déposée sur du silicium par PLD.

II. 2. 3. 3 Conditions expérimentales

L'accélérateur Van de Graaf du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (figures II.17-18) a été utilisé pour les mesures des spectres énergétiques RBS dans les conditions suivantes :

- Faisceau : $4He^+$
- Energie : 2MeV
- Courant du faisceau ≈ 50 nano Ampères
- Angle de détection : 165°

- Incidence normale « $\varphi=0$ »
- FWHM $\approx 45\text{KeV}$
- Charge $\approx 5\text{-}7 \mu\text{Coulombs}$
- Angle solide $\Omega = 5 \text{ mst}$
- Résolution du détecteur est de 20 KeV.

Pour le traitement et la simulation des spectres RBS, nous avons utilisé le programme universel RUMP [Dollittle, Nucl. Instr. and Meth. B15 (1986) 227]. Celui-ci simule la diffusion de particules chargées sur des cibles constituées de couches homogènes en composition et en épaisseur. Ce programme, en fonctionnant de manière itérative et en mode conversationnel, ajuste un spectre simulé à la simulation du spectre expérimentale en énergie des particules diffusées dans l'échantillon.

Les paramètres de calibrage pour les deux éléments Ni et Si utilisée expérimentalement sont les suivants : $E_0 = 2 \text{ MeV}$, $K_{\text{Ni}} = 0.7611$ $C_{\text{Ni}} = 488$ $K_{\text{Si}} = 0.5635$ $C_{\text{Si}} = 362$

Les constantes de conversion associées sont donc : **a = 2.37** et **b = -50**

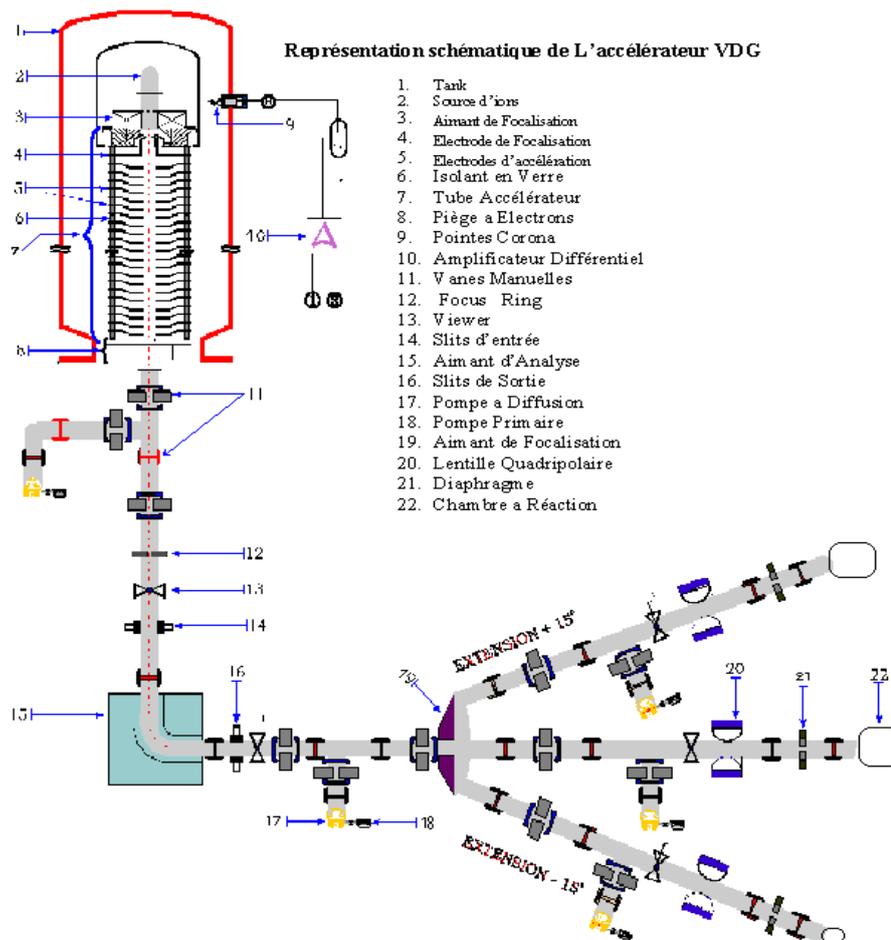


Figure II.17. Représentation schématique de l'accélérateur Van De Graaf.



Figure II.18. Accélérateur de particules linéaire Van de Graaff (2 MeV);
ici ouvert pour entretien.

II.2.4. Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible est une méthode d'analyse optique non destructive qui repose sur la transition d'un électron d'un atome ou d'une molécule depuis un état fondamental vers un état excité sous l'effet d'une excitation par une onde électromagnétique. Le principe du spectrophotomètre consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-Visible. Un monochromateur permet de sélectionner des longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme en déplaçant ce monochromateur. Le faisceau de photons de longueur d'onde sélectionnée traverse un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur puis le faisceau traverse l'échantillon et la référence. Et enfin, un amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par rapport à l'intensité d'émission [87].

A partir des spectres UV-Visible il est possible de déterminer la valeur de la largeur de la bande interdite (le gap) et les indices optiques. Les courbes de transmission et d'absorption des couches minces étudiées sont déterminées à l'aide d'un spectrophotomètre enregistreur à double faisceau UV-Vis de type UV-3101 PC-SHIMADZU, dont le principe de fonctionnement est représenté par le schéma de la figure II.19. Piloté par ordinateur, il peut

effectuer un balayagespectralentre300 et 800 nm. Le traitement des spectres s’effectue à l’aide du logiciel UVPC.

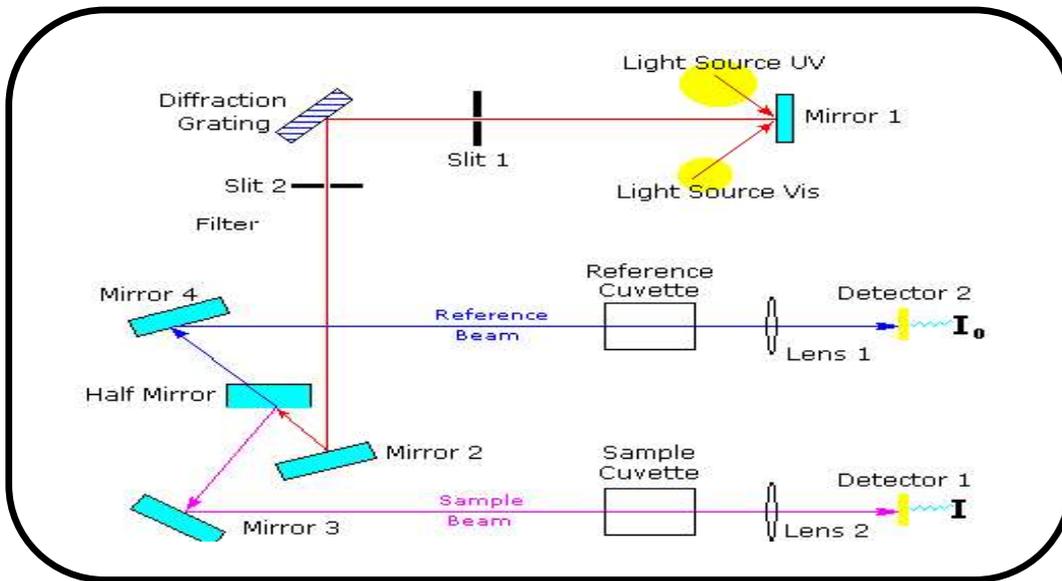


Figure II.19. Schéma de principe d’un spectrophotomètre à double faisceau.

Le type de spectre obtenu est en fait l’évolution de la transmittance en fonction de la longueur d’onde. La transmittance $T(\%)$ est définie comme étant le rapport de l’intensité lumineuse transmise à l’intensité lumineuse incidente [88].

En exploitant ces courbes, on peut calculer l’épaisseur des films ainsi que certaines caractéristiques optiques de la couche mince de ZnO : seuil d’absorption optique, coefficient d’absorption ou absorbance, largeur de queue de la bande de valence et l’indice de réfraction [89, 90].

La caractérisation optique consiste à la détermination des principales grandeurs optiques : l’indice de réfraction, le coefficient d’absorption et le coefficient d’extinction, le gap optique et l’énergie d’Urbach [91].

Une allure typique d’un spectre obtenu dans un échantillon ZnO/verre est rapportée sur la figure II.20.

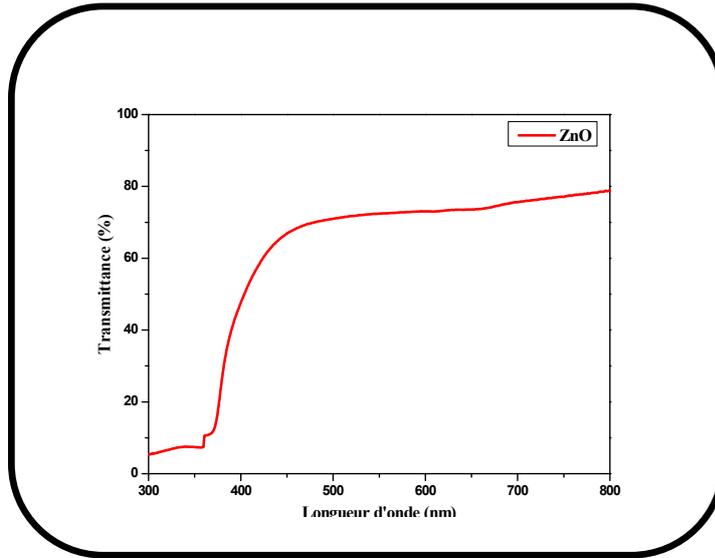


Figure II.20. Spectre typique de transmittance optique d'une couche mince de ZnO déposé sur du verre par PLD.

La chute abrupte de la transmission pour les longueurs d'ondes inférieures à 380 nm correspond au seuil de l'énergie d'absorption du film due à la transition entre la bande de valence et la bande de conduction.

A partir du spectre de transmission de la couche, on peut calculer les coefficients d'absorption α et d'extinction k du matériau constituant la couche en utilisant la relation de Bouguer-Lambert-Beer, ou souvent appelée tout simplement la loi de Beer[92] :

$$T = (1 - R)^2 e^{-\alpha d} \dots \dots \dots \text{II.12}$$

Si on exprime la transmittance T en (%), les coefficients d'absorption et d'extinction sont donnés par :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{T(\%)} \quad \text{et} \quad k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \dots \dots \dots \text{II.13}$$

Où d est l'épaisseur du film et T étant la transmittance.

Il faut noter que ce calcul sous-entend que $(100-T)$ est l'absorption de la couche, alors qu'en fait une partie de la lumière incidente n'est ni absorbée, ni transmise mais elle est réfléchie. Cette approximation est d'autant moins valable que l'épaisseur de la couche est plus faible. Il faut donc être très prudent si on veut comparer α pour des épaisseurs de couche très différentes.

Dans le domaine de forte absorption pour un gap direct tel que celui du TCO, α s'exprime en fonction du gap (E_g) selon l'équation suivante [93, 94]:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \dots \dots \dots \text{II.14}$$

A : constant.

E_g [eV] : gap optique.

$h\nu$ [eV] : l'énergie d'un photon.

En balayant tout le domaine d'énergie, on trace $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon $E = h\nu$ (sachant que $h\nu(\text{eV}) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{\AA})}$) et que l'on extrapole la partie linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ jusqu' à l'axe des abscisses, on obtient la valeur de E_g , (figure II.21)

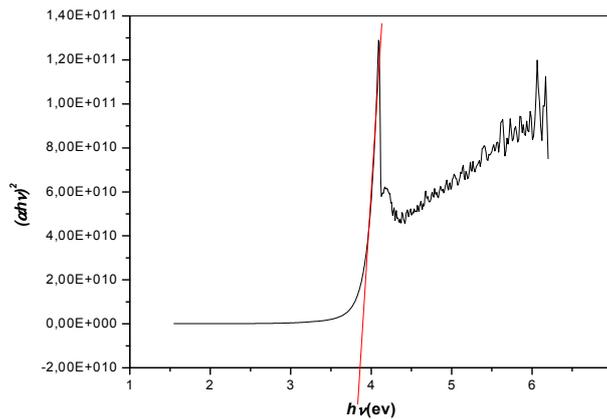


Figure II.21. Détermination du gap d'énergie par extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$.

Un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie d'Urbach. D'après la loi d'Urbach[95]l'expression du coefficient d'absorption est de la forme:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_g}\right) \dots \dots \dots \text{II.15}$$

En traçant $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ (figure II.22), on peut accéder à la valeur de E_g :

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{hv}{E_g} \dots \dots \dots \text{II.16}$$

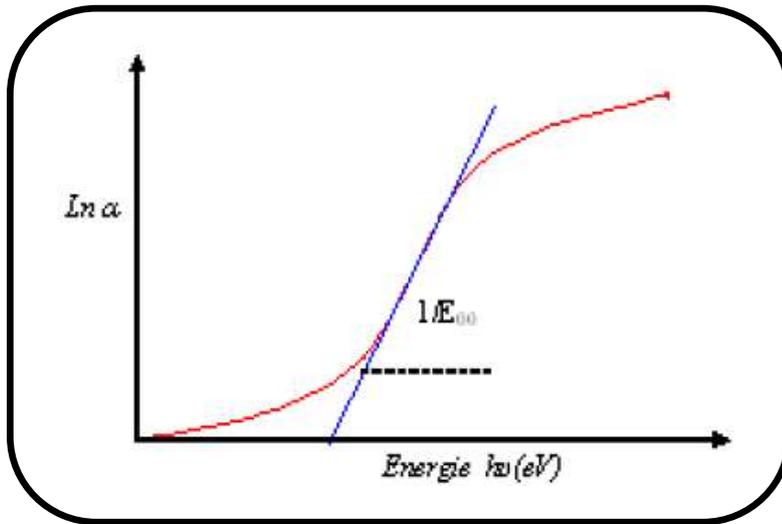


Figure II.22. Détermination du désordre par extrapolation à partir de la variation de $\ln \alpha$ en fonction de hv .

Les constantes physiques utilisées dans les calculs sont expliquées dans la figure II.23.

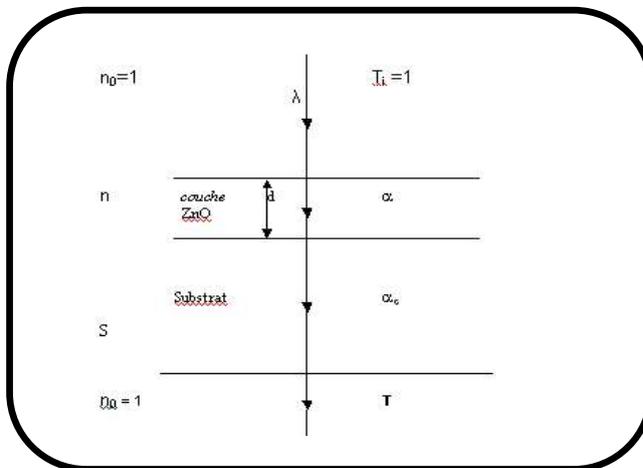


Figure II.23. Système d'une couche mince absorbante sur un substrat transparent épais.

Les figures d'interférence qui apparaissent sur la courbe de transmission optique T permettent de mesurer les épaisseurs des films (figure II.24). T est le coefficient de transmission, α est le coefficient d'absorption du film, λ est la longueur de la lumière incidente, n et s sont les indices de réfraction du film et du substrat respectivement. d représente l'épaisseur du film.

Dans le cas d'une couche épaisse et lisse, des réflexions multiples de la lumière ont lieu entre la surface inférieure en contact avec le substrat et la surface libre de la couche. Il en résulte dans le spectre de transmission des franges d'interférences avec des minima et des maxima en fonction de la longueur d'onde. Soient λ_1 et λ_2 les longueurs d'ondes de deux maxima consécutifs, T_{M1} et T_{M2} les transmissions respectives, T_m la transmission du minima qui se trouve entre les deux maxima (figure II.24). L'épaisseur de la couche est déterminée à partir de la relation suivante [95, 96]:

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \dots \dots \dots \text{II.17}$$

Les valeurs des indices de réfraction n_1 et n_2 de la couche pour les longueurs d'onde λ_1 et λ_2 sont tirées de la relation :

$$n_{1,2} = \left[N + (N^2 - S^2)^{1/2} \right]^{1/2} \dots \dots \dots \text{II.18}$$

S : indice de réfraction du substrat

$N_{1,2}$ peut être calculé par la relation :

$$N_{1,2} = 2S \left[\frac{(T_M - T_m)}{T_M T_m} \right] + \left(\frac{S^2 + 1}{2} \right) \dots \dots \dots \text{II.19}$$

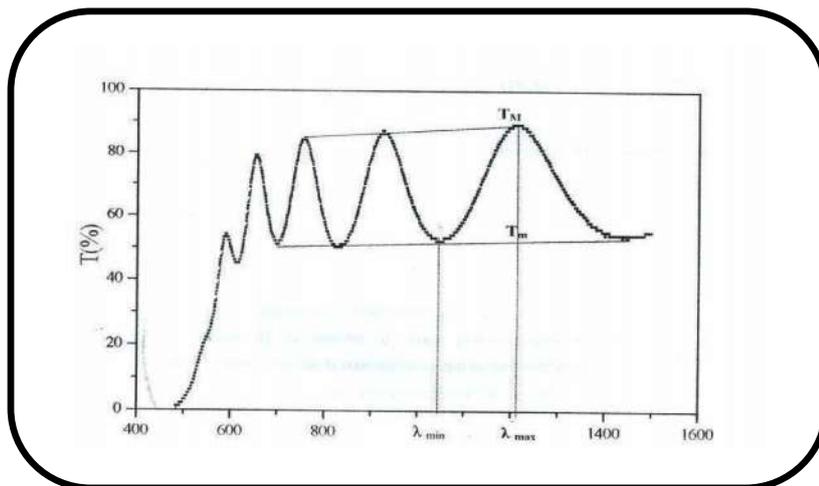


Figure II.24. Franges d'interférence optiques.

L'indice de réfraction des différents échantillons est déterminé tout d'abord à partir de la valeur du gap optique. Afin de s'assurer des valeurs de l'indice de réfraction des films, on a utilisé la relation suivante[97]:

$$n^2 = \frac{3}{\sqrt{E_g/20}} - 2 \dots \dots \dots \text{II.20}$$

n est l'indice de réfraction de la couche à analyser et E_g son gap optique.

II.2.5.Spectroscopie M-lines

L'utilisation de la lumière pour des applications optoélectroniques fait souvent appel à des guides d'ondes. L'intérêt de l'optique guidée est de permettre la propagation de la lumière sur une grande distance avec une faible atténuation. De plus, certaines propriétés optiques non-linéaires nécessitent des interactions photons-matière importantes et les guides, de part leurs faibles sections, permettent d'atteindre des densités énergétiques suffisant à l'établissement des interactions non-linéaires.

Dans cette partie, nous donnerons une description du guidage optique en utilisant une approche électromagnétique classique. Ensuite, nous présenterons le dispositif et le principe de la spectroscopie M-lines.

II.2.5.1. Montage expérimental

Le dispositif de spectroscopie M-lines utilise en général la configuration en réflexion représentée sur la figure II.25.

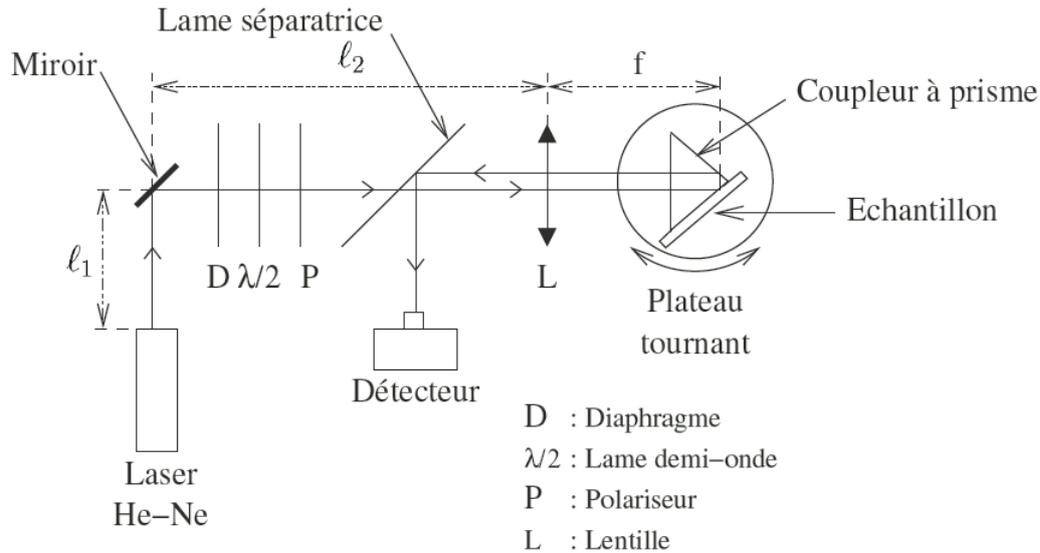


Figure II.25. Dispositif de la spectroscopie m-Lines.

Le faisceau laser est réfléchi par un miroir, traverse le diaphragme **D** puis la lame demi-onde $\lambda/2$ et le polariseur **P** qui permettent de régler la polarisation de l'onde lumineuse incidente. Le faisceau laser traverse ensuite une lame séparatrice puis il est focalisé dans un prisme par la lentille **L**. Ce faisceau est alors réfléchi deux fois dans le prisme à angle droit avant de ressortir de celui-ci parallèlement à la direction d'incidence. La lame séparatrice réfléchit à 90° une partie de ce faisceau lumineux sortant vers le détecteur où l'intensité est mesurée.

La couche mince que l'on souhaite analyser est pressée contre la base de ce prisme. L'ensemble prisme/film forme ce que l'on appelle un coupleur à prisme.

Pour le couplage de lumière, il existe différentes techniques de couplage qui permettent d'injecter la lumière dans une structure guidante telles que : le couplage par la tranche, par réseau et le couplage par prisme. Pour la caractérisation des propriétés optiques linéaires de nos guides d'ondes, nous avons utilisé la technique dite « spectroscopie m-lines » qui est basée sur le principe de couplage par prisme.

C'est une méthode pratique non destructive qui permet de caractériser rapidement et précisément les guides plans. Elle a été largement discutée par Ulrich et Torge [98]

II. 2. 5. 2. Couplage par prisme

Le couplage de la lumière dans le guide optique est réalisé grâce à un prisme de forte indice de réfraction. Un schéma de cette méthode d'injection est représenté par la figure II.26. Un faisceau laser est envoyé sur le prisme (figure II.27), y pénètre à l'intérieur et est réfléchi sur la base de ce prisme. Le principe du couplage est d'adapter les constantes de propagation à l'interface prisme/guide aux constantes de propagation des modes guidés en faisant varier l'angle d'incidence (θ_i). Lorsque les constantes sont adaptées, le transfert d'énergie se produit par effet tunnel optique entre le prisme et le guide d'ondes. Si l'espace entre le prisme et le guide possède une valeur convenable, il y a alors transfert d'énergie dans le guide d'ondes possédant les modes d'indice effectif (N_{eff}) pour les valeurs de θ_i définies par l'équation II.21.

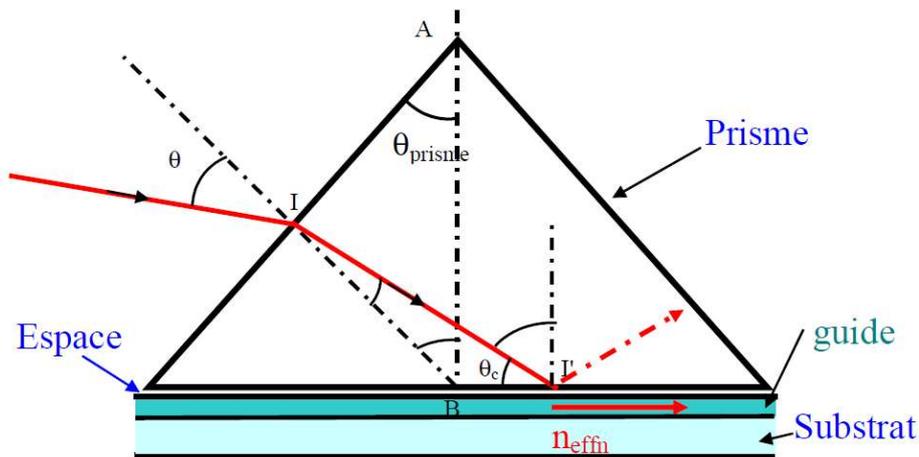


Figure II.26. Principe du couplage par prisme.

Avec :

$$\theta_i = \arcsin \left(n_{prisme} \sin (\theta_{prisme} + \arcsin \left(\frac{N_{eff}}{n_{prisme}} \right) \right) - 90^\circ \dots \dots \dots \text{II.21}$$

Où : θ_i est l'angle d'injection (incidence) pour le i^{eme} mode guidé, n_{prisme} et θ_{prisme} l'indice de réfraction et le demi angle du prisme, N_{eff} l'indice effectif du i^{eme} mode guidé.

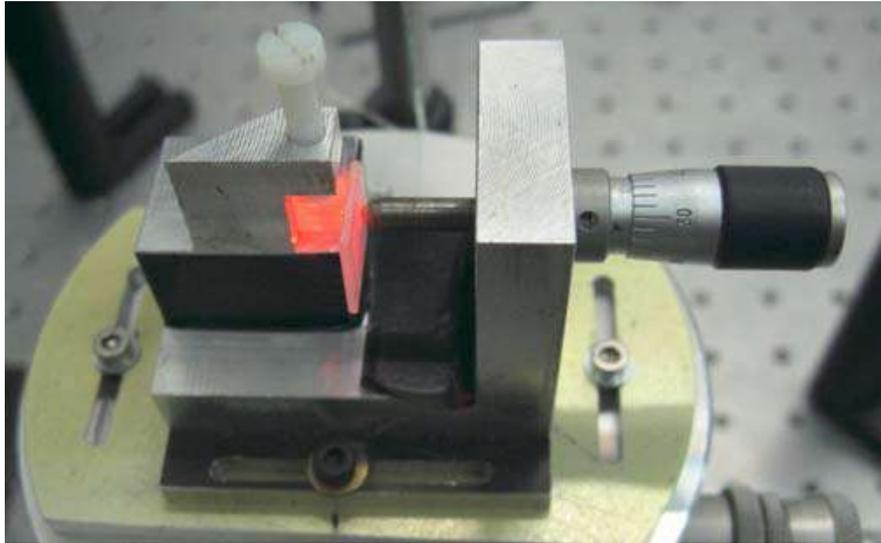


Figure II.27. Photographie du dispositif de couplage par prisme.

Ce transfert d'énergie n'aura lieu que si l'accord de phase entre la composante horizontale du vecteur d'onde de l'onde incidente et du mode guidé d'ordre m est satisfait et cela pour certains angles θ_m dits « angles synchrones », soit $N_{eff} = n_p \sin \theta_m$. On observe alors une ligne noire sur un écran placé devant la face de sortie du prisme dans le cône de la lumière réfléchie. En utilisant la relation de Descartes aux différentes interfaces, on obtient l'équation qui relie l'indice effectif N_{eff} à l'angle d'incidence θ_i :

$$N_{eff} = n_p \sin \theta_m = n_p \sin \left[A_p + \arcsin \left(\frac{\sin \theta_i}{n_p} \right) \right] \dots \dots \dots \text{II.22}$$

avec :

n_p : indice du prisme

A_p : l'angle du prisme exprimé en degré

θ_m : angle synchrone du mode d'ordre m

A partir de cette relation on peut déterminer les indices effectifs des modes guidés par simple connaissance des angles d'incidence θ_i qui sont facilement mesurables.

Les principes de la propagation guidée s'appuient sur le modèle du guide d'ondes plan [99] à saut d'indice constitué d'un empilement de trois films diélectriques différents : un

superstrat (dans notre cas il s'agit de l'air) d'indice de réfraction n_a et de dimension semi-infinie, une couche diélectrique guidante d'indice de réfraction n et un substrat d'indice de réfraction n_s et également de dimension semi-infinie (figure II.28). Les guides d'ondes plans seront considérés comme homogènes, isotropes et non-absorbants.

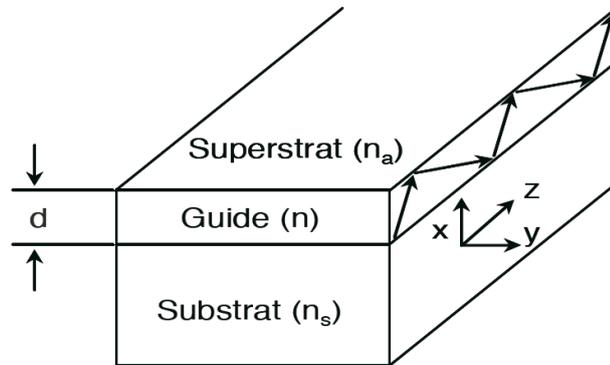


Figure II.28. Schéma d'un guide d'onde plan

Les couches minces que nous avons utilisées dans notre travail entrent dans la catégorie des matériaux diélectriques homogènes et transparents (d'indice n et d'épaisseur d), limités d'un côté par un substrat d'indice n_s et de l'autre côté par un superstrat (l'air) d'indice n_a .

La condition essentielle à vérifier pour qu'il y ait guidage, concerne l'indice du guide (la couche) qui doit être supérieur aux indices des deux milieux adjacents ($n > n_s, n_a$)

L'indice d'un guide d'onde peut être constant le long de son épaisseur, on parle alors de guide à saut d'indice (figure II.29.a). Il peut aussi varier avec la profondeur et il s'agit dans ce cas d'un guide à gradient d'indice (figure II.29.b).

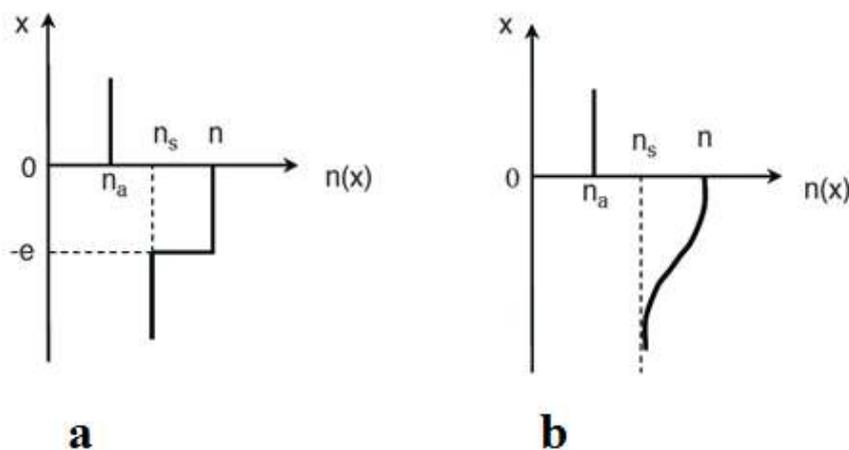


Figure II.29. Différents profils d'un guide d'onde plan : guide à saut d'indice (a) et guide à gradient d'indice (b).

Quand des ondes électromagnétiques se propagent suivant l'axe Oz dans la couche guidante, les champs électrique \vec{E} et magnétique \vec{H} dans un guide d'ondes sont solutions des équations de Maxwell. Le diélectrique (la couche dans notre cas) est supposé linéaire homogène et isotrope, non magnétique et ne possédant pas de charges libres. Les équations de Maxwell s'écrivent alors sous la forme suivante [100]:

$$\left. \begin{aligned} \operatorname{div} \vec{D} &= 0 \quad \text{avec} \quad \vec{D} = \epsilon \vec{E} \\ \operatorname{div} \vec{H} &= 0 \quad \text{avec} \quad \vec{H} = \frac{\vec{B}}{\mu_0} \\ \operatorname{rot} \vec{E} &= -\mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \\ \operatorname{rot} \vec{H} &= \epsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots \text{II.23}$$

II.2.5.3. Modes TE et modes TM

Les champs électrique \vec{E} et magnétique \vec{H} d'une onde électromagnétique quelconque peuvent s'exprimer dans une base particulière formée par les ondes transverses électriques (TE) et les ondes transverses magnétiques (TM). Une onde est transverse électrique lorsque son champ électrique ne possède pas de composante selon la direction de propagation Oz. De même, une onde est transverse magnétique lorsque son champ magnétique ne possède pas de composante selon la direction de propagation Oz. Les composantes des champs électrique et magnétique en mode (TE) et (TM) s'écrivent sous la forme suivante :

$$\text{TE} \vec{E} \begin{pmatrix} 0 \\ E_y \\ 0 \end{pmatrix} \vec{H} \begin{pmatrix} H_x \\ 0 \\ H_z \end{pmatrix}$$

$$\text{TM} \quad \vec{E} \begin{pmatrix} E_x \\ 0 \\ E_z \end{pmatrix} \vec{H} \begin{pmatrix} 0 \\ H_y \\ 0 \end{pmatrix}$$

Les composantes du champ magnétique \vec{H} en (TE) ne sont fonctions que de la composante du champ électrique E_y . De la même façon, les composantes du champ électrique \vec{E} en (TM) ne sont fonctions que de la composante du champ magnétique H_y . Il est donc possible d'étudier séparément les modes (TE) et (TM), sachant qu'ensuite toute onde peut être obtenue par une combinaison linéaire de ces modes.[101]:

II. 2. 5. 4. Mesure de l'indice de réfraction

La détermination de l'indice de réfraction s'appuie sur les propriétés des modes des guides d'onde. En effet, la résolution des équations de Maxwell définit les conditions de guidage dans une structure et son indice effectif. Si l'on développe les équations de Maxwell dans un guide plan avec comme axe de propagation Oz, les solutions générales sont des combinaisons linéaires des modes transverses électriques TE et transverses magnétiques TM. Selon le mode de polarisation, les équations de dispersion sont :

En polarisation TE :

$$\frac{2\pi}{\lambda_0} \sqrt{n_f^2 - N_{eff}^2} = \arctan\left(\sqrt{\frac{N_{eff}^2 - n_c^2}{n_f^2 - N_{eff}^2}}\right) + \arctan\left(\sqrt{\frac{N_{eff}^2 - n_s^2}{n_f^2 - N_{eff}^2}}\right) + m\pi \dots \dots \dots \text{II.24}$$

En polarisation TM :

$$\frac{2\pi}{\lambda_0} e \sqrt{n_f^2 - N_{eff}^2} = \arctan\left(\frac{n_f^2}{n_c^2} \sqrt{\frac{N_{eff}^2 - n_c^2}{n_f^2 - N_{eff}^2}}\right) + \arctan\left(\frac{n_f^2}{n_s^2} \sqrt{\frac{N_{eff}^2 - n_s^2}{n_f^2 - N_{eff}^2}}\right) + m\pi \dots \dots \dots \text{II.25}$$

Où : e est l'épaisseur du film, λ_0 la longueur d'onde du rayonnement incident, n_c l'indice du superstrat (air), n_f l'indice du film, n_s l'indice du substrat, m le numéro du mode et N_{eff} l'indice effectif du mode. Ces équations ne sont pas triviales et sont résolues numériquement. D'un

point de vue pratique, pour un substrat donné, l'indice effectif dépend seulement de l'épaisseur et de l'indice de réfraction du matériau. Ainsi, si un guide possède au moins deux modes, son indice de réfraction et son épaisseur sont déterminés. La précision de ce type de mesure est très élevée, l'incertitude sur l'indice de réfraction étant de l'ordre de 3×10^{-4} , et de l'ordre de 5 Angströms sur l'épaisseur. Si un guide possède plus de deux modes, ces incertitudes sont par ailleurs calculées en évaluant les propriétés des couches à partir des couples de modes N_0-N_1 , N_0-N_2 , N_0-N_n ... La différence entre les valeurs obtenues indique l'incertitude.

II.2.5.5. Pertes optiques dans les guides

La propagation du faisceau laser dans un guide peut être affectée par l'absorption, la radiation ou la diffusion d'une partie de la lumière propagée. Deux types de pertes sont considérés :

- Pertes intrinsèques liées à la nature du matériau, comme l'absorption et la radiation;
- Pertes extrinsèques liées à la diffusion de la lumière à cause des défauts du matériau (impuretés, nucléation inhomogène, discontinuité d'indice ou d'épaisseur, contraintes résiduelles, rugosité des interfaces, etc.).

Toutes ces pertes sont dépendantes les unes des autres. Elles sont quantifiées avec un coefficient d'atténuation global. Ce coefficient dépend de la longueur d'onde et de la répartition du champ électrique et s'exprime en dB/cm.

II.2.6. Mesure de l'Effet Hall

Lorsqu'un courant électrique traverse un matériau conducteur immergé dans un champ magnétique perpendiculaire à celui-ci, il apparaît une tension, appelée tension de Hall, dans une direction perpendiculaire à la direction du courant et du champ magnétique (figure II.30). Cette expérience, réalisée pour la première fois par Edwin Herbert Hall (1879), a permis à ce dernier de déterminer le type des porteurs de charge (électrons ou trous) dans un matériau conducteur grâce au signe de la tension de Hall. En effet, sous la force de Lorentz exercée par le champ magnétique appliqué, les porteurs de charge sont déviés de leur trajectoire dans le plan perpendiculaire à ce champ de manière différente.

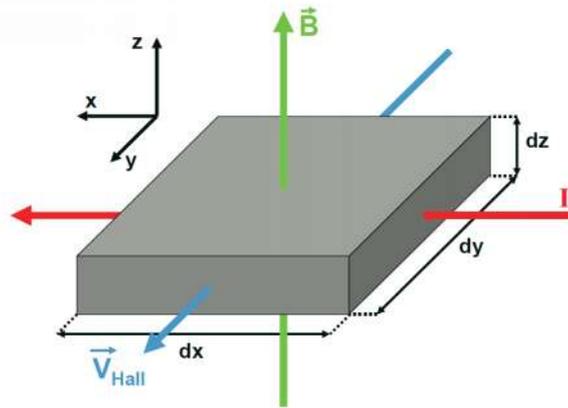


Figure II.30. Principe de l'expérience de Hall sur un échantillon massif.

II. 2. 6. 1. Principales configurations utilisées pour les mesures de l'effet Hall.

Il existe principalement deux types de géométries pour effectuer les mesures d'effet Hall : la géométrie Van der Pauw (figure II.31.a) et la géométrie en barre de Hall (figure II.31.b). Dans la géométrie Van Der Pauw, la tension de Hall pourra être mesurée entre les contacts 2 et 4, lorsque le courant est injecté entre les contacts 1 et 3, ou entre les contacts 3 et 1 lorsque le courant est injecté entre les contacts 4 et 2.

Dans la géométrie en barre de Hall, la tension de Hall sera systématiquement mesurée entre les contacts 2 et 4 avec un courant injecté entre les contacts 1 et 2.

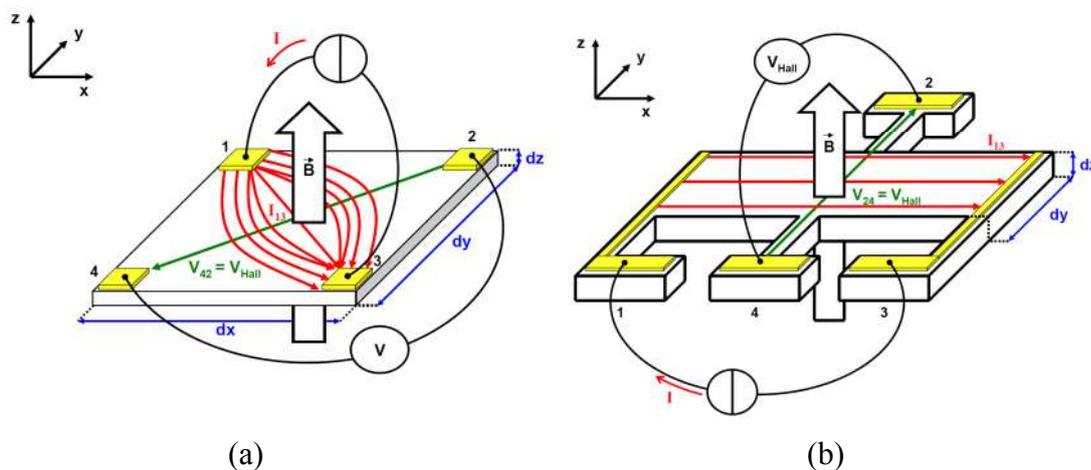


Figure II.31. Principales configurations utilisées pour les mesures d'effet Hall : (a) Configuration Van Der Pauw, (b) Configuration barre de Hall.

Dans ce travail, les résultats de la mesure d'effet Hall ont été obtenus en utilisant la configuration Van der Pauw pour des raisons de simplicité de mise en oeuvre. En effet, la géométrie Van der Pauw ne nécessite pas d'étape de gravure mais présente une résolution en tension inférieure, puisqu'elle est liée à la largeur des sondes de courant. De plus, en géométrie Van der Pauw il faudra être vigilant à bien placer les contacts en périphérie de l'échantillon, tout en prenant soin de ne pas métalliser les flans [102, 103]. Un autre inconvénient de la configuration Van der Pauw est sa plus grande sensibilité aux inhomogénéités éventuelles de l'échantillon, lié à la distance parcourue par les lignes de courant qui est de l'ordre des dimensions de l'échantillon (contacts en périphérie de l'échantillon). A l'inverse, en configuration barre de Hall, le courant ne circule que le long du motif qui a été gravé localement sur l'échantillon. Cette configuration en barre de Hall est plus compliquée à mettre en oeuvre que la configuration Van der Pauw.

L'appareil employé pour les mesures de l'effet Hall, est le modèle HMS 3000 de type Microworld. Ce dispositif permet d'une part de faire des mesures électriques selon la technique Van der Pauw [104] comprenant quatre contacts électriques sur l'échantillon (figure II.31). D'autre part, des mesures similaires sont réalisées sous champ magnétique (1T ou 0,55T) (figure II.32) pour les mesures de l'effet Hall proprement dit.

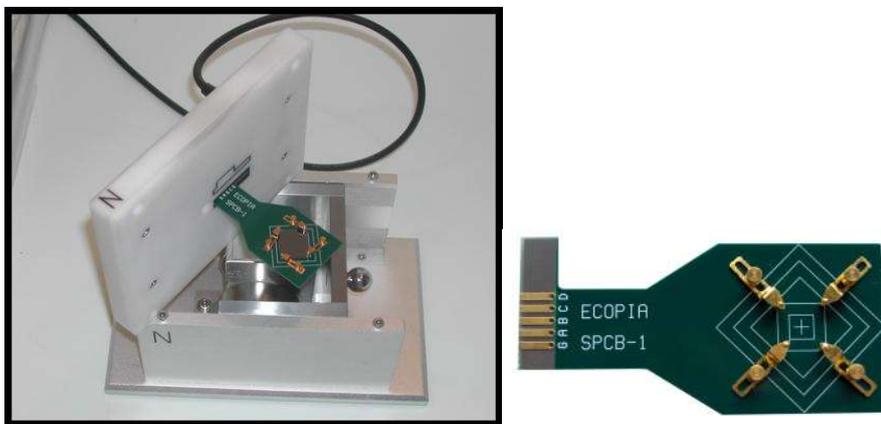


Figure II.31. Porte échantillon du dispositif expérimental. Contacts de mesure de la configuration Van der Pauw (échantillon de forme carrée).

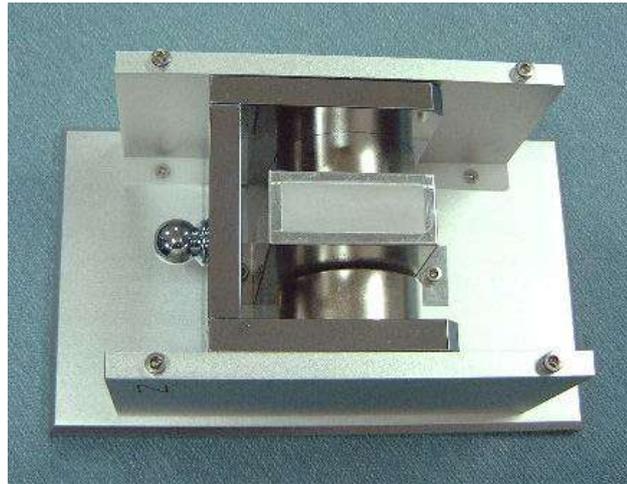


Figure II.32. Echantillon soumis à un aimant permanent.

Un courant est injecté entre deux contacts et une tension est mesurée entre deux autres bornes. Les mesures sont répétées entre les différentes bornes. La valeur de la résistance surfacique R_S résulte de ces mesures.

Le dispositif permet également de faire des mesures courant-tension de manière à vérifier la qualité des contacts (figure II.33)

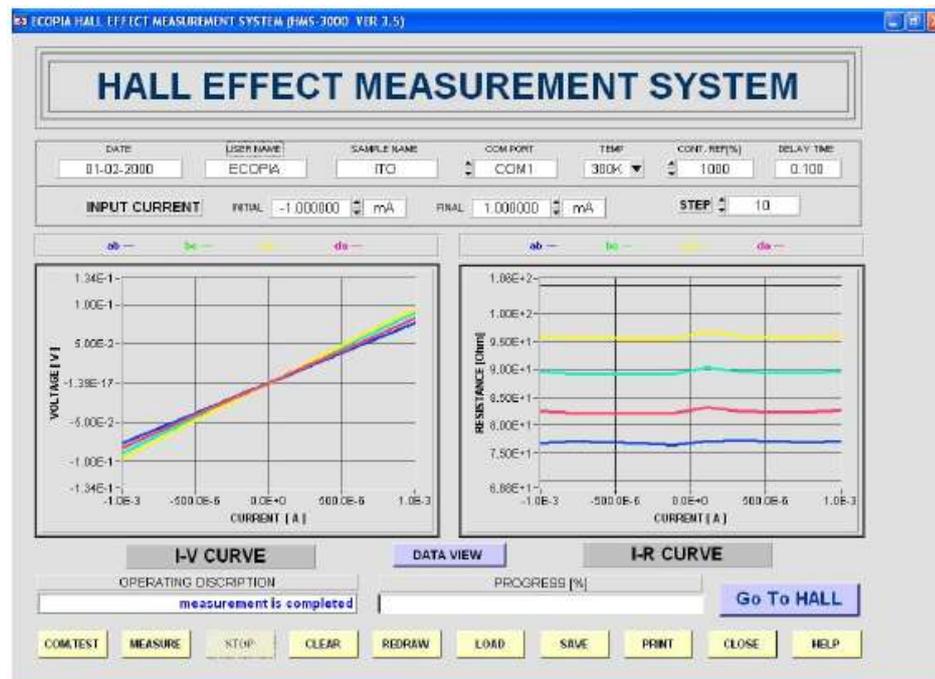


Figure II.33. Mesures courant-tension.

II.2.6.2. Mesures de l'effet Hall par la méthode Van der Pauw.

La résistance dépendant des différentes bornes de chaque tension mesurée est calculée. Puis des résistances moyennes dépendant du point A (moyenne de la résistance de V_{ab} , V_{ac} et V_{da}) et du point B (V_{bc} , V_{cb} et V_{bd}) appelées R_A et R_B sont calculées. D'après la **méthode Van der Paw**, la résistance surfacique R_s se déduit de la résolution de l'équation (II.26) en injectant les valeurs de R_A et R_B [104]:

$$\exp(-\pi R_A / R_s) + \exp(-\pi R_B / R_s) = 1 \dots\dots\dots \text{II.26}$$

Connaissant l'épaisseur e de notre dépôt, on en déduit la résistivité ρ_{\square} selon la relation :

$$\rho_{\square} = R_s \times e \dots\dots\dots \text{II.27}$$

D'après la théorie de l'effet Hall, la concentration surfacique des porteurs $n_s(\text{cm}^{-2})$ est calculée en utilisant la relation (II.28). Des mesures de tensions sont effectuées en appliquant un champ magnétique. Les mesures sont répétées en inversant la direction du champ pour connaître le type de porteurs : électrons ou trous.

$$n_s = \frac{I \cdot B}{q \cdot U_H \cdot y} \dots\dots\dots \text{II.28}$$

- où :
- I : courant injecté
 - B : champ magnétique
 - q : la charge électrique élémentaire de l'électron (1.6×10^{-19} C)
 - U_H : la tension de Hall mesurée
 - y: valeur géométrique de notre système

La concentration des porteurs volumiques $n_v(\text{cm}^{-3})$ est le rapport de la concentration surfacique à l'épaisseur :

$$n_v = n_s / e.$$

Finalement, si on connaît les valeurs de n_s et R_s , la mobilité μ des porteurs est calculée grâce à la relation (II.29):

$$\mu = \frac{1}{q \cdot n_s \cdot R_s} \dots\dots\dots \text{II.29}$$

Cette formule est déduite de l'expression de la conductivité électrique:

$$\sigma = q \cdot n_v \cdot \mu = \frac{1}{\rho}$$

II.2.6.3. Principe expérimental des mesures de l'effet Hall.

Nos mesures sont entièrement automatisées, excepté les valeurs du courant injecté et le champ magnétique sont introduites par l'utilisateur. Les mesures courant-tension ont été faites de manière à vérifier la qualité ohmique des contacts. D'abord, le dispositif teste la qualité des quatre contacts en effectuant des mesures de résistances, puis trace la courbe $I = f(V)$ (figure II.33) entre les contacts A-B et C-D. L'obtention de droites passant par l'origine confirme le bon contact ohmique aux extrémités de l'échantillon. Cette opération est nécessaire pour une meilleure précision de mesures. Ensuite, la résistivité de l'échantillon est déterminée par la méthode Van Der Pauw, en s'appuyant sur la mesure de la résistance $R_{AB,CD}$, qui est la résistance mesurée entre les contacts A et B lorsque le courant est injecté entre C et D. Pour améliorer la précision de la mesure, l'appareillage mesure automatiquement les résistances aux bornes des contacts (A-B, C-D, B-C, A-D, C-B, B-A, D-C et D-A), afin de donner une valeur moyenne de la résistivité. Puis à l'aide d'un aimant permanent, un champ magnétique de (1T ou 0.55 T) est appliqué perpendiculairement à la surface de l'échantillon.

Si le courant est appliqué entre les contacts A et C, la tension de Hall est mesurée entre les bornes B et D.

Pour inverser le signe du champ magnétique, on pivote inversement l'aimant autour de l'échantillon. Pour les mêmes raisons que la mesure de résistivité, cette opération est répétée aux bornes des contacts (V_{ACn} , V_{ACp} , V_{CAn} , V_{CAP} , V_{BDn} , V_{BDp} , V_{DBn} , V_{DBp}) où n et p indiquent la polarité du champ magnétique pendant la mesure. Une fois cette opération terminée, les valeurs relatives à la résistivité, la concentration volumique des porteurs de charges et la mobilité de conduction de l'échantillon étudié sont fournies automatiquement par le dispositif.

Chapitre III :

Résultats et discussion

III.1. Analyse structurale et morphologique

Dans cette partie du travail, nous décrivons l'influence du dopage Al et de la nature des substrats utilisés (verre, silicium) sur les caractéristiques structurales et morphologiques des couches minces d'oxyde de zinc, non dopé ZnO et dopé aluminium AZO, élaborées par la technique PLD.

III.1.1. Analyse par diffraction des rayons X.

a. Substrat de verre

Dans la figure III.1, nous avons présenté les spectres de DRX relatifs aux couches ZnO non dopé et dopé aluminium (3 et 5% atomique) déposées sur des substrats de verre maintenus à 450°C.

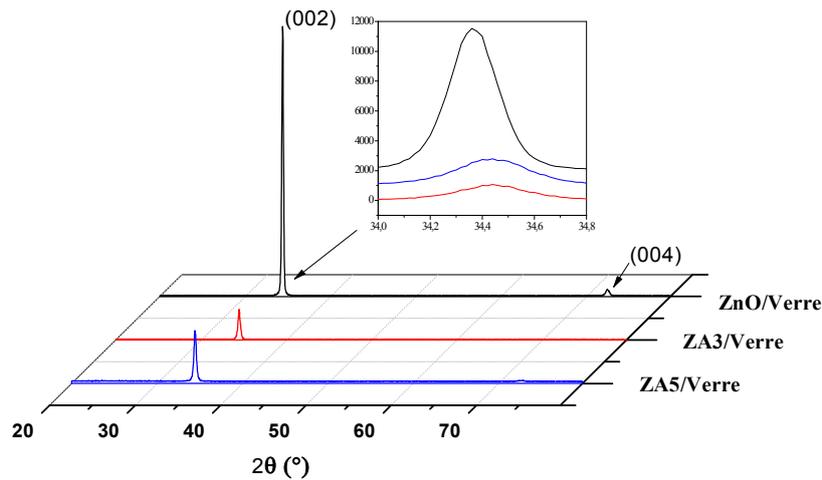


Figure III.1. Spectres de diffraction des rayons X (θ - 2θ) des couches minces ZnO et AZO déposées à 450°C sur un substrat de verre.

Dans tous les spectres, nous constatons clairement que deux pics de diffraction sont enregistrés pour des angles de diffraction 2θ égaux à $\sim 34,36$ et $72,40^\circ$ qui correspondent respectivement aux pics (002) et (004) de la structure hexagonale wurtzite de ZnO [89,104,105]. Cette structure est confirmée par la présence d'une orientation préférentielle suivant la direction (002) qui est confondue avec l'axe cristallographique c .

On remarque aussi une forte diminution de l'intensité du pic (002) dans le cas du dopage. De plus, aucun pic associé à des phases parasites, tels que l'aluminium métallique Al ou l'oxyde d'aluminium Al₂O₃, n'a été observé dans les spectres des échantillons AZO. Ceci témoigne du fait que les ions d'aluminium s'incorporent parfaitement dans la matrice de l'oxyde ZnO.

On peut donc conclure, d'après ces diagrammes de diffraction, que le dopant Al de teneur maximale 5% n'affecte pas le réseau cristallin wurtzite des films ZnO déposés. Ce résultat est en bon accord avec les travaux de Tang et al.[106]

Il convient de noter que le pic (002) pour ZnO pur apparaît à 34.36°, et pour AZO dopés 3 et 5% at.Al le même pic se positionne à 34.44°. Le décalage angulaire de ce pic vers les grands angles témoigne d'une diminution du paramètre cristallin *c* à cause du dopage et, donc, de la présence de contraintes dans les couches déposées.

La diminution du paramètre *c* peut être expliquée par l'incorporation des ions Al⁺³ dans les sites substitutionnels du réseau ZnO, sachant que le rayon de Al⁺³ (0.53 Å) est plus petit que celui de Zn⁺² (0.72 Å). Des résultats similaires sur la substitution conduisant à une contraction du réseau ont été rapportés antérieurement [107].

Les valeurs du paramètre *c* de la maille (et la distance inter réticulaire $d_{002}=c/2$) des films ZnO et AZO, déduites à partir des spectres DRX, varient entre 0.5208 et 0.5220 nm (tableau III.1). Ces valeurs sont supérieures à la valeur donnée par fiche JCPDS N° 36-1451 de ZnO massif (0.5205 nm).

Tableau III.1. Paramètres de la structure des films minces ZnO et AZO déposés sur un substrat de verre.

Echantillon	$2\theta(^{\circ})$	Taille des grains (nm)	Distance inter réticulaire (nm)	Déformation ϵ ($\times 10^{-3}$)	Contrainte résiduelle σ (GPa)	Paramètre de la maille <i>c</i> (nm)
ZnO	34.36	37	0.2610	2,88184	-0.6709	0.5220
3 at.% Al: ZnO	34.44	27	0.2604	0,57637	-0.1342	0.5208
5 at.% Al: ZnO	34.44	25	0.2604	0,57637	-0.1342	0.5208

Le tableau III.1 présente, entre autres, l'évolution du paramètre *c* et la distance inter-réticulaire, ainsi que la taille des grains et les contraintes en fonction de la teneur atomique de dopage en aluminium. Ces résultats sont en bon accord avec ceux d'autres travaux [108, 109].

Pour mieux analyser l'état du réseau cristallin des films ZnO sous l'effet du dopage par Al, nous avons calculé les déformations et les contraintes des films en utilisant le modèle des contraintes uniaxiales [110].

Les deux facteurs principaux qui sont à l'origine des contraintes dans les films sont:

- le désaccord des paramètres de maille entre le substrat et la couche déposée,
 - la différence entre les coefficients de dilatation thermique du film et du substrat,
- par exemple : ($\alpha_{\text{ZnO}} = 4 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, $\alpha_{\text{verre}} = 9 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$)

Les contraintes dans les films ZnO ont été estimées à partir de l'exploitation du décalage de la position angulaire du pic (002) des spectres de diffraction X. Les détails du calcul ont été présentés dans le chapitre précédent. Le fait que la position du pic relatif au plan (002) soit supérieure à la position du pic de référence (de la poudre), cela indique la présence de contraintes de dilatation.

Dans le tableau III.1, nous avons rapporté les valeurs des contraintes en fonction du dopage en aluminium. Ces valeurs sont situées entre (-0,6709) et (-0,1342) GPa.

Les contraintes dans nos couches semblent être d'origine intrinsèque que thermique. Les contraintes thermiques induites par la différence entre les deux coefficients de dilatation thermique sont inférieures à celles déjà calculées. Cela laisse supposer que l'origine principale des contraintes mesurées serait liée au processus ou à la méthode de croissance lui-même.

Les valeurs du paramètre c des différentes couches ZnO et AZO sont supérieures à la valeur de celui de ZnO massif (0,5205 nm), indiquant que les contraintes dans toutes nos couches sont de nature compressive [111].

On note aussi que le dopage Al affecte la qualité cristalline des couches déposées. En effet, on enregistre, avec la teneur du dopant Al, une diminution de l'intensité et un élargissement de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction de rayons X. Ceci reflète une mauvaise cristallinité suivant l'orientation c et une réduction de la taille des grains des films.

La taille moyenne des grains des couches a été calculée à partir de la largeur à mi-hauteur du pic (002) en utilisant la formule de Scherrer. Bien que cette méthode ne prenne pas en considération la contribution des contraintes dans la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction

utilisé pour le calcul, elle donne une bonne estimation de la taille des cristallites et plus particulièrement pour les cristallites de petite taille [112].

La variation de la taille des grains des films déposés sur du verre en fonction du pourcentage d'aluminium est indiquée dans le tableau III.1. Elle décroît, de 37 à 25 nm quand la concentration d'Al varie de 0 à 5% atomique. La couche mince non dopée ZnO possède des grains de taille plus grande, présentant ainsi une meilleure cristallinité par rapport aux autres couches dopées à l'aluminium. En même temps, les contraintes dans ZnO sont plus faibles.

b. Substrat de silicium monocristallin Si(100)

La figure III.2 représente les diffractogrammes des couches ZnO et AZO déposées à 450°C sur un substrat de silicium monocristallin Si(100).

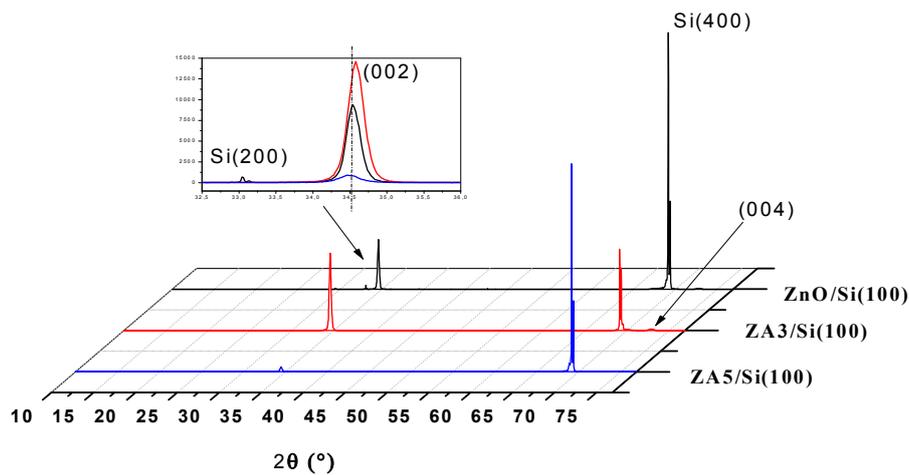


Figure III.2. Spectres de diffraction des rayons X (θ - 2θ) des couches minces ZnO et AZO déposés à 450°C sur Si(100).

Deux pics de diffraction ont été enregistrés pour des angles de diffraction 2θ de $\sim 34,58^\circ$ et $72,82^\circ$ qui correspondent aux pics (002) et (004) de la structure hexagonale wurtzite. Les pics du substrat Si(200) et Si(400) apparaissent aux angles 33 et 69° respectivement. Comme dans le cas du substrat en verre, la croissance de nos films se fait préférentiellement suivant l'axe c . D'autre part, on remarque que l'intensité du pic (002) diminue d'une façon notable dans le cas du dopage 5% atomique aluminium. Aucun pic d'un autre élément ou phase n'a été observé dans les couches AZO, comme dans le cas des

substrats de verre. Ces résultats permettent de conclure que l'incorporation de l'aluminium comme élément dopant n'affecte pas aussi le réseau des films ZnO déposés sur Si(100).

Pour ZnO pur, le pic (002) apparaît à 34.54° , mais pour les échantillons AZO dopés 3 et 5% atomique, les pics se positionnent à 34.58° et 34.50° respectivement. Le pic du film AZ3 se déplace du côté des valeurs élevées de θ , comme d'ailleurs dans le cas des films ZnO déposés sur du verre. Ceci atteste d'une diminution du paramètre c de la maille cristalline du film. Cette diminution du paramètre du réseau, correspondant à une contraction, est produite probablement par l'incorporation des ions Al^{+3} dans les sites substitutionnels du réseau (cas précédent) [113, 114, 115]

Mais pour les couches AZ5, le pic subit un déplacement vers les faibles valeurs de θ ce qui atteste d'une augmentation du paramètre c . Cet accroissement est probablement une conséquence de l'incorporation des ions Al^{+3} dans les sites interstitiels, après la saturation des sites substitutionnels [116]. La substitution de Zn^{+2} par Al^{+3} ne conduit pas à une dilatation du réseau.

Aussi, l'augmentation du paramètre c de la maille peut également être liée aux effets des contraintes dues à la différence entre les coefficients de dilatation thermique du film ZnO et du substrat Si(100).

Les valeurs du paramètre c de la maille des films ZnO dopé et non dopé, déduites à partir de la DRX, sont présentées dans le tableau III.2.

Tableau III.2. Paramètres de la structure des films minces ZnO et AZO déposés sur un substrat Si(100).

Echantillon	$2\theta(^{\circ})$	Taille des grains (nm)	Distance inter réticulaire (nm)	Déformation $\epsilon (10^{-3})$	Contraint e résiduell $e\sigma$ (GPa)	Paramètre de la maille c (nm)
ZnO	34.54	38	0.2597	-2,1133	+0.4920	0.5194
3 at.% Al: ZnO	34.58	32	0.2594	-3,2660	+0.7603	0.5188
5 at.% Al: ZnO	34.50	26	0.2600	-1,1527	+0.2684	0.5199

Les contraintes résiduelles σ dans les films ZnO ont été estimées à partir de l'exploitation du décalage de la position du pic (002) des spectres de diffraction X par rapport à 34.42° . Les valeurs de ces contraintes sont toutes positives, indiquant que les couches sont soumises à des contraintes de traction perpendiculaires à l'axe c .

Les valeurs des contraintes apparaissant dans nos couches sont situées entre (+0,2684) et (+0,7603) GPa. La présence des contraintes de traction est probablement due à l'insertion d'atomes étrangers dans le réseau cristallin.

Concernant la qualité cristalline des couches déposées, on s'aperçoit que le dopage par Al a une grande influence sur la taille des cristallites, ainsi que l'intensité et la largeur à mi-hauteur des pics DRX. Ceci indique qu'il y a une mauvaise cristallinité suivant l'orientation c induite par un élargissement de la largeur à mi-hauteur, et une réduction de la taille des grains des films de 38 à 26 nm environ quand la concentration d'Al varie de 0 à 5% atomique.

c. Substrat de silicium Si(111)

Dans le cas des films déposés sur un substrat Si (111), les diffractogrammes des couches ZnO non dopé et dopé aluminium AZO déposées à 450°C sont présentées sur la figure III.3. Les couches AZO présentent toujours une croissance préférentielle suivant l'axe c du fait que les spectres DRX révèlent la présence des deux pics de diffraction pour des angles de diffraction 2θ de 34.41° et $72,81^\circ$ qui correspondent aux pics (002) et (004) de la structure hexagonal wurtzite. Les pics de diffraction localisés à $2\theta \approx 28,50^\circ$ et 59° sont associés aux raies Si(111) et Si(222) du substrat.

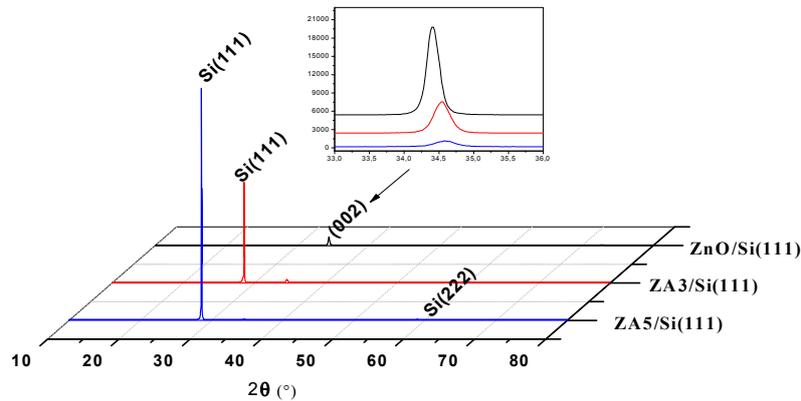


Figure III.3. Spectres de diffraction des rayons X (θ - 2θ) des couches minces ZnO et AZO déposées sur Si(111) à 450°C.

Aucun pic relatif à Al ou à Al_2O_3 , n'a été observé dans les spectres enregistrés dans les couches AZO. Ce résultat atteste que l'incorporation de l'aluminium comme élément dopant n'affecte pas le réseau de ZnO. On remarque également une diminution de l'intensité du pic (002) avec l'augmentation du taux de dopage d'aluminium.

Pour ZnO pur, le pic (002) apparaît à 34.40° , et pour les échantillons AZO dopés 3 et 5% atomique les pics se positionnent à 34.41° et 34.60° respectivement. Ça veut dire que le pic relatif aux couches dopées Al est déplacé vers les grandes valeurs de 2θ justifiant donc une diminution du paramètre c et de la distance inter-réticulaire dans le film. Cette diminution du paramètre de réseau est produite probablement par l'incorporation des ions Al^{+3} dans les sites substitutionnels, ce qui se traduit par une contraction du réseau.

Dans le tableau III.3, on présente les valeurs de paramètres liés à la structure des films ZnO dopé et non dopé tels que la taille des grains, le paramètre de maille c et les contraintes. Toutes ces valeurs sont déduites à partir de la DRX.

Tableau III.3. Paramètres de la structure des films minces ZnO et AZO déposés sur un substrat Si(111)

Echantillon	2θ (°)	Taille des grains (nm)	Distance interréticulaire (nm)	Déformation ϵ (10 ⁻³)	Contrainte résiduelle σ (GPa)	Paramètre de la maille c (nm)
ZnO	34.40	40	0.2607	1,7291	- 0.4025	0.5214
3 at.% Al: ZnO	34.41	38	0.2606	1,5369	- 0.3578	0.5213
5 at.% Al: ZnO	34.60	25	0.2592	- 4,0345	+ 0.9392	0.5184

La diminution de l'intensité et l'accroissement de la largeur à mi-hauteur des pics DRX montrent que le dopage par Al affecte la qualité cristalline. En effet, il y a une mauvaise cristallinité suivant l'orientation c et une réduction de la taille des grains des films de 40 nm à 25 nm environ quand la concentration d'aluminium varie de 0 à 5% atomique.

La couche mince ZnO non dopée admet la taille des grains la plus grande présentant ainsi une meilleure cristallinité par rapport aux autres couches dopées à l'aluminium.

D'une manière générale, le dopage de film et la présence des impuretés sont des moyens très efficaces pour augmenter ou réduire les contraintes internes des matériaux élaborés sous forme de couches minces. Les contraintes résiduelles dans les films ZnO ont été estimées à partir de l'exploitation du décalage de la position du pic (002) des spectres de diffraction X par rapport à l'angle 34.42° . Les valeurs des contraintes trouvées de nos couches sont situées entre (- 0.4025) et (+ 0.9392) GPa.

D'après ces résultats, on remarque que les couches non dopées et dopées 3% Al ont subi des contraintes de compression, mais dans le cas de 5% Al, les contraintes résiduelles des films présente un signe positif, indiquant que nos couches sont sous des contraintes de traction, toujours perpendiculaires à l'axe c .

La présence des contraintes extensives est probablement due à l'insertion d'atomes étrangers dans le réseau cristallin.

d. Substrat de silicium polycristallin (Si_Poly).

La figure III.4 montre les diffractogrammes des couches ZnO non dopé et dopé aluminium (AZO) déposées, dans les mêmes conditions que précédemment, sur un substrat Si_Poly. En plus des pics de diffraction associés au silicium polycristallin, deux pics de diffraction ont été enregistrés pour des angles de diffraction 2θ de 34 et $72,80^\circ$ et correspondent aux raies (002) et (004) de la structure hexagonale wurtzite. Ce résultat indique que nos couches AZO présentent une croissance préférentielle suivant l'axe c . On remarque aussi que l'intensité du pic (002) diminue avec le dopage d'aluminium, et qu'aucun pic caractéristique de Al ou de Al_2O_3 n'a été observé dans les spectres relatifs aux couches AZO déposée sur Si_Poly. Ceci prouve que l'incorporation de l'aluminium comme élément dopant dans ces conditions n'affecte pas le réseau du ZnO.

D'autre part, la persistance des raies de diffraction ($2\theta \sim 34^\circ$) associées au plan (002) s'explique par une forte orientation suivant l'axe c , avec une structure hexagonale wurtzite.

Le pic (002) relatif à ZnO pur apparaît à 34.58° . Mais pour les échantillons AZO dopés 3 et 5% atomique, le même pic se positionne à 34.54° et 34.40° respectivement (tableau III.4). Donc, le décalage vers les faibles valeurs de θ pour les couches dopées, est synonyme d'une augmentation du paramètre c et de la distance inter réticulaire dans les films. L'augmentation du paramètre de réseau est liée à l'incorporation des ions Al^{+3} dans les sites interstitiels et à des effets de contrainte dus aux différences entre les coefficients de dilatation thermique du film et du substrat Si-Poly ($\sim 2,1 \times 10^{-6} K^{-1}$).

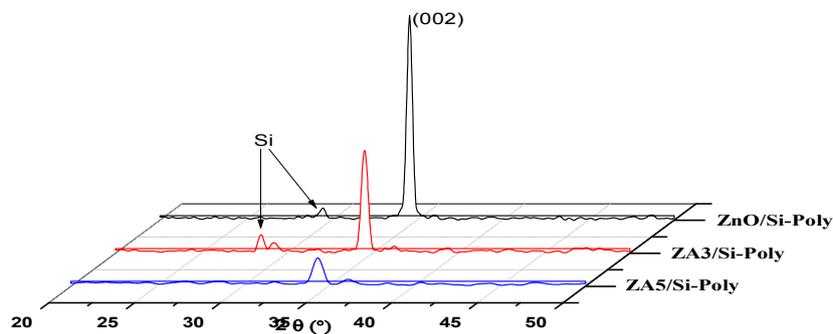


Figure III.4. Spectres de diffraction des rayons X (θ - 2θ) des couches minces ZnO et AZO déposés sur un substrat Si-Poly à $450^\circ C$.

La figure III.4 montre clairement l'effet du dopage par Al sur la qualité cristalline qui s'illustre par une diminution de la l'intensité et un accroissement de la largeur à mi-hauteur des pics DRX. Ceci atteste, dans ce cas aussi, d'une mauvaise cristallinité suivant l'orientation c avec la teneur en Al.

Le tableau III.4, regroupe les données, déduites à partir de la DRX des films ZnO dopé et non dopé. Le paramètre c de la maille varie entre 0.5188 et 0.5214 nm. La taille des grains diminue de 22 à 12 nm quand la concentration d'aluminium varie de 0 à 5% atomique.

La couche mince non dopée possède la taille la plus grande, présentant ainsi une meilleure cristallinité par rapport aux autres couches dopées à l'aluminium.

Tableau III.4. Paramètres de la structure des films minces ZnO et AZO déposés sur un substrat Si_Poly.

Echantillon	2 θ (°)	Taille des grains (nm)	Distance inter réticulaire (nm)	Déformation ϵ (10 ⁻³)	Contrainte résiduelle σ (GPa)	Paramètre de la maille C (nm)
ZnO	34.58	22	0.2594	- 3,266	+ 0.7603	0.5188
3 at.% Al: ZnO	34.54	17	0.2597	- 2,113	+ 0.4920	0.5194
5 at.% Al: ZnO	34.40	12	0.2607	+ 1,729	- 0.4025	0.5214

Les valeurs des contraintes trouvées dans nos couches sont situées entre (- 0.4025) et (+ 0.7603) GPa.

Le signe positif des contraintes bi-axiales déduites pour les couches non dopées et dopées 3% Al indique que les cristallites ont subi des contraintes d'extension. Et pour le dernier cas, la valeur des contraintes bi-axiale est négative, indiquant que ces couches sont sous des contraintes de compression, exactement l'inverse du cas précédant (substrat Si(111)).

Comme nous l'avons cité avant, il ya plusieurs raisons à l'origine des contraintes dans les couches minces, on ajoute aussi, que durant le dépôt d'un film du matériau sur la surface d'un

substrat, la périodicité de ce matériau est perdue à l'interface ou à la surface du film, ce qui peut engendrer ou créer des contraintes de surface.

Dans les tableaux suivants, on résumera la variation des différents paramètres des couches minces de ZnO non dopées et dopées Al déposées sur différents substrats, pour avoir une idée globale sur l'effet du dopage par Al.

Tableau III.5. Variation des paramètres de la structure des couches minces ZnO déposées sur différents substrats.

Echantillon (ZnO)	$2\theta(^{\circ})$	Taille des grains (nm)	Distance inter réticulaire (nm)	Contrainte (GPa)	Paramètre de la maille c (nm)
Verre	34.36	37	0.2610	- 0.6709	0.5220
Si(111)	34.40	40	0.2607	- 0.4025	0.5214
Si(100)	34.54	38	0.2597	+ 0.4920	0.5194
Si-Poly	34.58	22	0.2594	+ 0.7603	0.5188

Tableau III.6. Variation des paramètres de la structure des couches minces AZ3 déposées sur différents substrats.

Echantillon (AZ3)	$2\theta(^{\circ})$	Taille des grains (nm)	Distance inter réticulaire (nm)	Contrainte (GPa)	Paramètre de la maille c (nm)
Verre	34.44	27	0.2604	- 0.1342	0.5208
Si(111)	34.41	38	0.2606	- 0.3578	0.5213
Si(100)	34.58	32	0.2594	+ 0.7603	0.5188
Si-Poly	34.54	17	0.2597	+ 0.4920	0.5194

Tableau III.7. Variation des paramètres de la structure des couches minces AZ5 déposées sur différents substrats.

Echantillon (AZ5)	$2\theta(^{\circ})$	Taille des grains (nm)	Distance inter réticulaire (nm)	Contrainte (GPa)	Paramètre de la maille c (nm)
Verre	34.44	25	0.2604	- 0.1342	0.5208
Si(111)	34.60	25	0.2592	+ 0.9392	0.5184
Si(100)	34.50	26	0.2600	+ 0.2684	0.5199
Si-Poly	34.40	12	0.2607	- 0.4025	0.5214

En effet, les analyses effectuées par DRX ont montré que tous les films déposés présentent une orientation de croissance privilégiée selon l'axe c (002) perpendiculaire au plan du substrat. Ceci atteste que toutes nos couches cristallisent dans une structure de type wurtzite. Cette orientation est la même, mais elle est plus ou moins marquée en fonction de la nature du substrat et du taux de dopage en aluminium.

Cette orientation préférentielle suivant l'axe (002) est favorisée par l'énergie de surface minimale du plan c de la structure hexagonal des cristallites de ZnO qui correspond au plan le plus dense[117].

De plus, il faut noter que la présence d'aucune autre phase (par exemple Al ou Al_2O_3) n'a été mise en évidence par la diffraction X. Ceci atteste que l'incorporation de l'aluminium comme élément dopant n'affecte pas le réseau du ZnO.

Nous avons étudié aussi la variation de la taille des grains en fonction de la teneur en aluminium dans nos couches ZnO déposées sur différents substrats. Les résultats obtenus ont montré une diminution remarquable de la taille des grains avec l'augmentation de la teneur en Al de 0 à 5% at. indépendamment du type de substrat. Les films non dopés déposés sur du verre et sur Si(100) semblent présenter des tailles de grains plus grandes et une bonne cristallinité (fortes intensités du pic de diffraction (002)).

Les valeurs de la taille des grains de nos films varient entre 40 et 12 nm.

La diminution de l'intensité du pic (002) avec l'augmentation de la concentration en Al dans tous les films atteste d'une détérioration de la qualité cristalline du réseau. Cette détérioration peut être attribuée à la présence d'une certaine quantité d'atomes Al dans ou près des régions des joints de grains.

De plus, nous avons observé que les pics (002) présentent un décalage par rapport à la position du même pic de référence présenté sur la fiche JCDS N° 36-1451. Ce décalage est une conséquence de la présence de contraintes dans les couches déposées[118]. Il convient de rappeler que le désaccord de maille entre les films déposés et les substrats utilisés est la cause principale de l'apparition de contraintes au cours du processus de croissance des films minces ZnO.

Les valeurs des contraintes, déduites des analyses DRX, peuvent avoir deux signes différents et elles varient de (-0.6706) à (+0.9392)GPa. Par conséquent, l'analyse des résultats montre clairement que le réseau est dans un état compressif (signe -) pour les films déposée sur verre et Si(111), mais il est en état de traction (signe +) pour les films déposée sur Si(100) et Si-Poly cristallin. Il convient de remarquer que la valeur absolue minimale de la contrainte (0.1342 GPa) est associée au cas du substrat en verre.

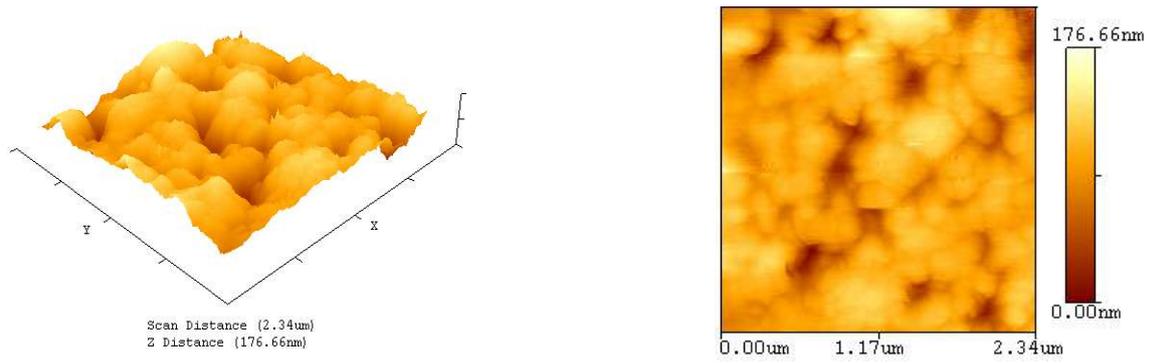
III.1.2. Analyse par AFM [89]

La rugosité de surface est une caractéristique fondamentale dans la plus part des solides et joue un rôle très important dans la physique des couches minces, particulièrement dans le domaine optique. Il a été constaté que le dopage influence l'état de surface des couches minces. Dans notre travail de thèse, l'état de surface des couches ZnO non dopé et dopé aluminium AZO est investigué par microscopie à force atomique (AFM).

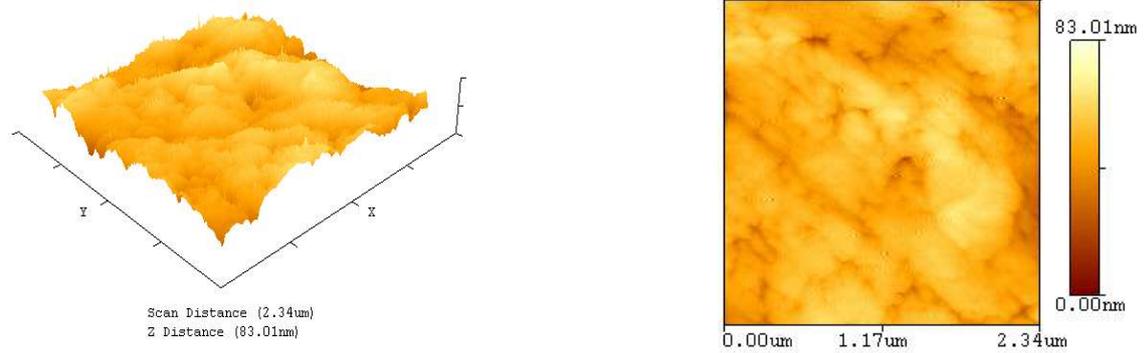
L'observation de la morphologie de la surface et la mesure de sa rugosité contribuent à l'étude structurale menée sur les couches de ZnO. La détermination de la rugosité nous permet de juger de la qualité des couches déposées sur des surfaces différentes.

a. Substrat en verre.

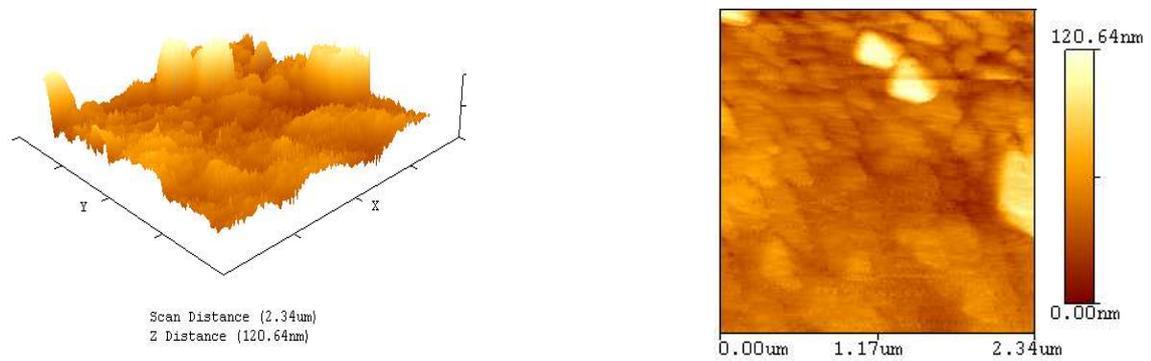
La figure III.5 représente des images (2.34 μ m x 2.34 μ m) AFM en 2D et 3D des couches d'oxyde de zinc dopé aluminium AZO.



(a)



(b)



(c)

FigureIII.5. Images AFM en 2D et 3D (sur $2.34 \mu\text{m} \times 2.34 \mu\text{m}$) des couches ZnO déposées sur du verre et dopées aluminium: 0 (a), 3 (b), 5% atomique(c).

La rugosité de surface des différents échantillons a été calculée à partir des images de l'observation AFM en utilisant le logiciel "NanoRule". Les valeurs obtenues sont montrées sur le tableau III.8.

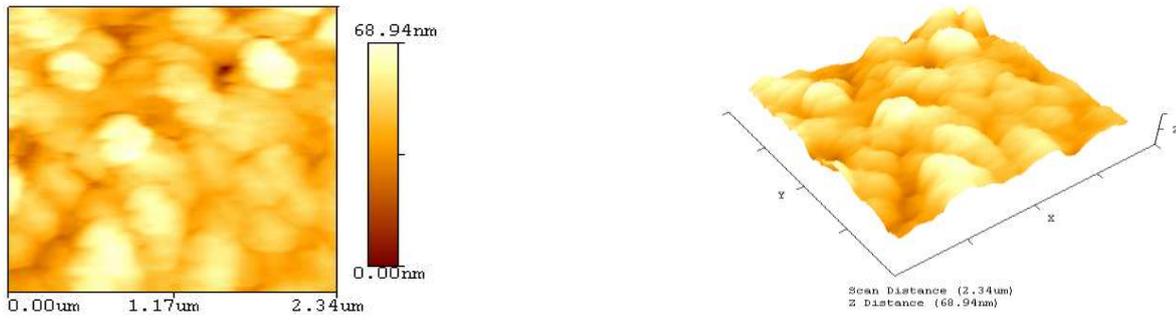
Tableau III.8. Valeurs de la rugosité de surface des couches ZnO non dopées et dopées Al et déposées sur un substrat de verre à 450°C.

Echantillon	Rugosité de surface Ra (nm)
ZnO	15.6
ZA3	5.3
ZA5	10.7

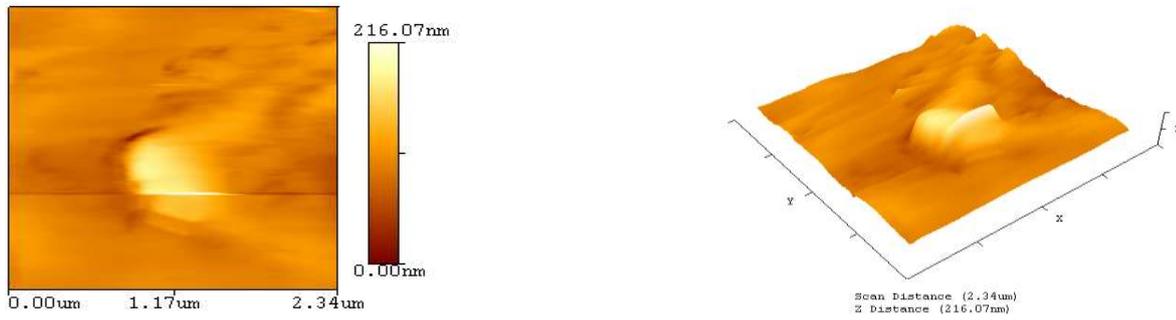
Les mesures de la rugosité (Tableau III.8) montrent que la couche ZnO est plus rugueuse que les couches dopées 3 et 5% atomique Al. Il faut rappeler que le film ZnO est le plus épais (~364 nm). Ces morphologies de surface jouent un rôle important dans l'amélioration du piégeage de la lumière, et particulièrement dans le domaine des applications photovoltaïques.

b. Substrats Si(100)

La figure III.6 présente des images AFM 2D et 3D des couches déposées à différents dopage d'aluminium AZO sur substrat de Si(100).



(a)



(b)



(c)

Figure III.6. Images AFM en 2D et 3D (sur 2.34 μm X 2.34 μm) des couches ZnO déposées sur Si(100) et dopées aluminium: 0 (a), 3 (b), 5% atomique (c).

Les valeurs de la rugosité de surface pour les différents échantillons, obtenues à partir des images AFM, sont présentées sur le tableau III.9.

Tableau III.9. Valeurs de la rugosité de surface des couches ZnO déposées sur un substrat Si(100) à 450°C.

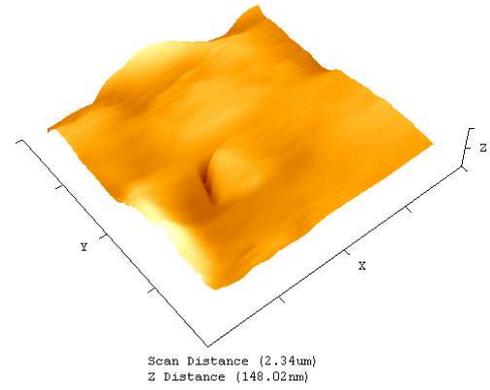
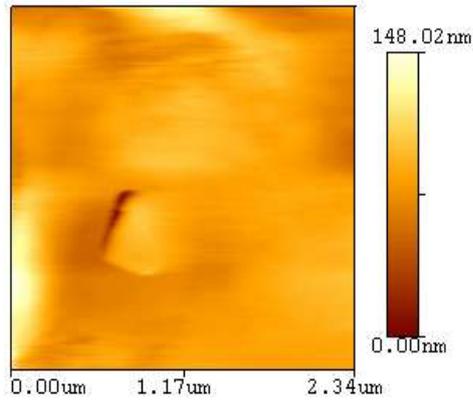
Echantillon	Rugosité de surface Ra (nm)
ZnO	6.5
ZA3	11.6
ZA5	3.1

On voit que la rugosité Ra de la surface des couches ZnO diminue énormément par rapport à celle du film déposé sur du verre et que Ra des films AZ5 est la plus faible. De plus, l'échantillon AZ3 possède la surface la plus rugueuse dont la valeur de la rugosité (11.6nm) est deux fois plus importante que celle de AZ3 déposé sur du verre (5.3nm).

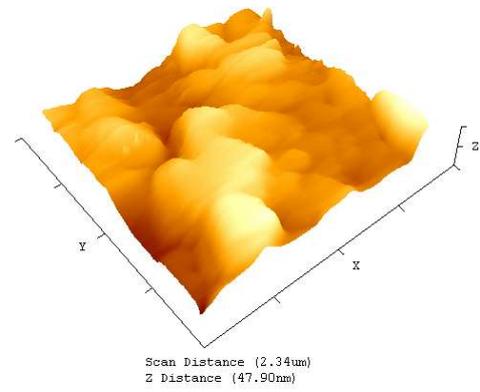
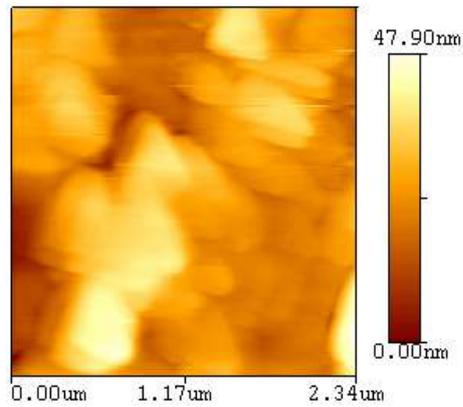
La morphologie des couches laisse apparaître des structures denses et compactes, ce qui les rendrait très efficaces pour le piégeage de la lumière dans les cellules solaires à base de silicium.

c. Substrats Si(111).

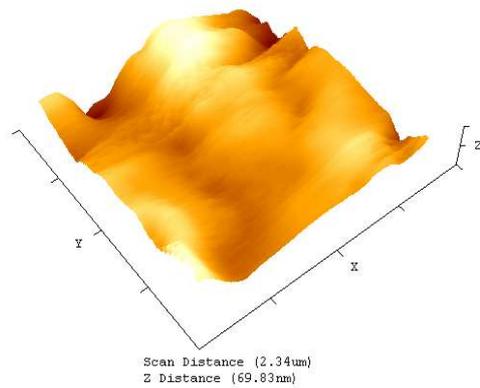
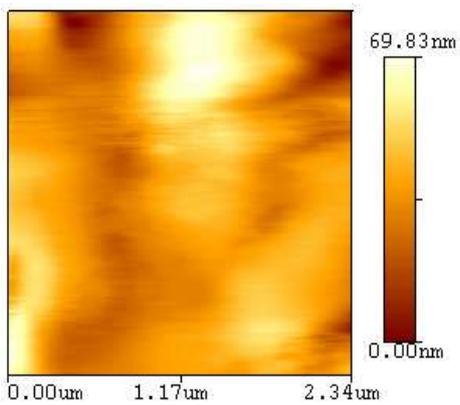
La figure III.7 montre les images AFM des couches d'oxyde non dopé ZnO et dopé aluminium AZO déposées sur du silicium monocristallin d'orientation (111) dans ce cas.



(a)



(b)



(c)

Figure III.7. Images AFM en 2D et 3D (sur $2.34 \mu\text{m} \times 2.34 \mu\text{m}$) des couches ZnO déposées sur Si(111) et dopées aluminium: 0 (a), 3 (b), 5% atomique (c).

Les valeurs de la rugosité de surface des différents échantillons, déduites à partir des observations AFM, sont regroupées dans le tableau III.10.

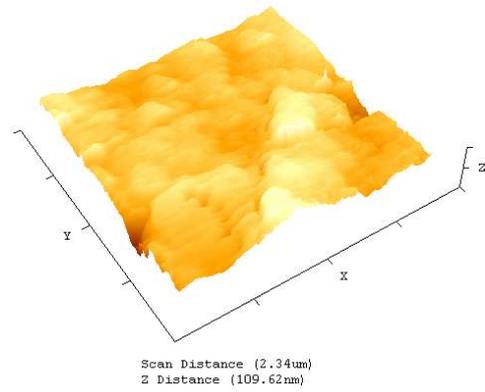
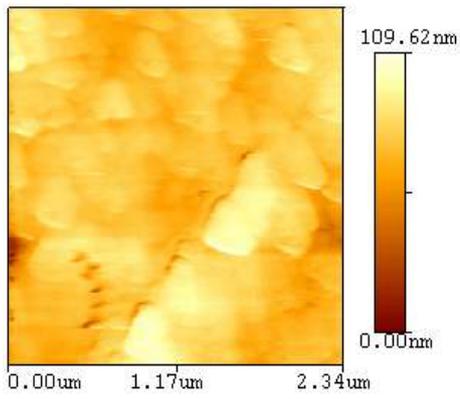
Tableau III.10. Valeurs de la rugosité de surface des couches ZnO déposées sur Si(111) à 450°C.

Echantillon	Rugosité de surface Ra (nm)
ZnO	9.4
ZA3	6.0
ZA5	8.8

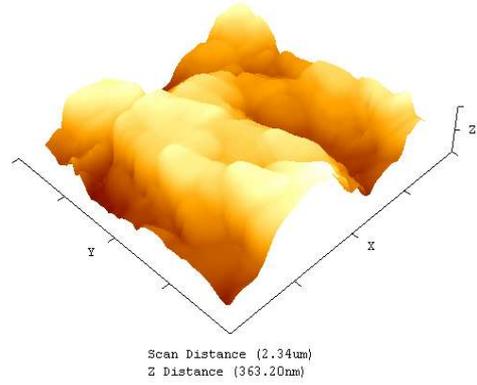
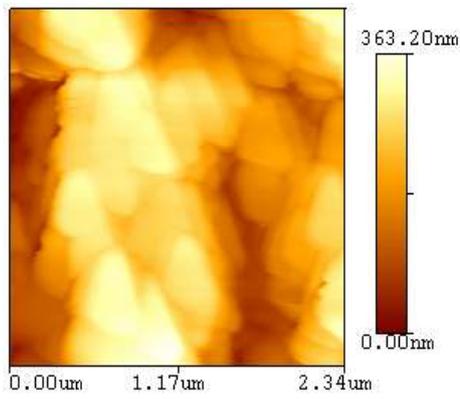
Ces valeurs montrent que la rugosité Ra de surface diminue dans le cas de ZA3 et augmente légèrement dans le film ZA5. Cependant, les valeurs de la rugosité des différents films déposés sur Si(111) ne sont pas élevées et globalement comparables. Les observations AFM montrent des structures moins compactes.

d. Substrats Si-polycristallin.

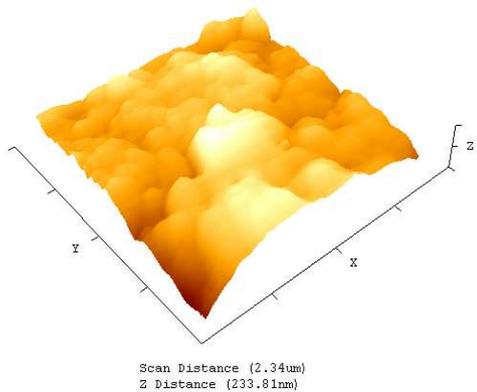
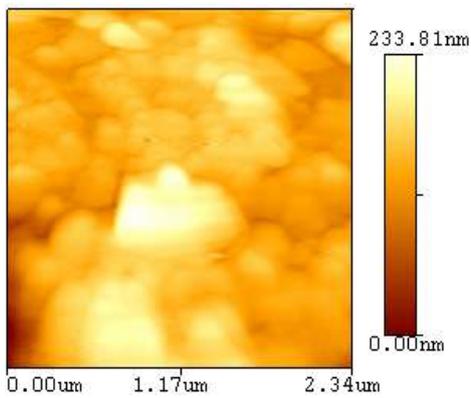
La figure III.8 représente les observations AFM des films ZnO et AZO déposés sur du silicium polycristallin.



(a)



(b)



(c)

Figure III.8. Images AFM en 2D et 3D (sur 2.34 μm X 2.34 μm) des couches ZnO déposées sur Si-polycristallin et dopées aluminium: 0 (a), 3 (b), 5% atomique (c).

L'analyse de la morphologie de surface de ces échantillons nous permet de mettre en évidence les effets à la fois du dopage Al et de la structure polycristalline du substrat sur la rugosité surfacique des couches.

Les valeurs obtenues de la rugosité de surface sont présentées sur le tableau III.11. Ces valeurs montrent que la rugosité Ra des couches augmente considérablement avec le dopage en aluminium dans le cas du substrat Si-poly par rapport au substrat Si-mono. L'échantillon AZ3/Si-poly est caractérisé par la surface la plus rugueuse (68nm).

Tableau III.11. Valeurs de la rugosité de surface des couches ZnO et AZO déposées sur un substrat Si-poly à 450°C.

Echantillon	Rugosité de surface Ra (nm)
ZnO	7.0
ZA3	67.7
ZA5	22.8

Les observations AFM, opérées dans les échantillons dopés ZA3 et ZA5, permettent de constater que la forme des grains est pyramidale et que la structure est plus ou moins compacte.

III.2. Analyse de composition et détermination de l'épaisseur par RBS

La technique RBS est une méthode d'analyse quantitative basée sur les interactions coulombiennes entre noyaux atomiques. C'est une technique non destructive qui permet de déterminer la composition chimique des régions proches de la surface ($\sim 1 \mu\text{m}$) du matériau. En d'autres termes, les spectres énergétiques RBS permettent de déterminer, en plus de l'épaisseur du film, la proportion atomique d'oxygène et de zinc, et aussi la teneur du dopant Al. Cette analyse revêt un intérêt certain car, comme nous l'avons rapporté à travers la littérature, la composition de ZnO influence énormément sur ses caractéristiques physico-chimiques.

Le faisceau analytique utilisé est constitué par un faisceau d'ions d'hélium d'énergie égale à 2 MeV et délivrés par un accélérateur électrostatique. Les particules incidentes sont rétrodiffusées par les noyaux des atomes cibles et puis détectées suivant un angle de rétrodiffusion de 170° par rapport à la direction initiale d'incidence. Cet angle permet de rendre maximum le rendement de rétrodiffusion, donc la sensibilité de détection.

La forme des spectres énergétiques RBS dépend de la composition et de la répartition en profondeur des éléments constituant la cible (l'échantillon). Les spectres sont constitués de paliers dans le cas de matériaux massifs et de pics pour les couches minces. Puisque le zinc (Zn) est l'élément le plus lourd, son pic caractéristique correspond à la plus grande valeur de l'énergie des particules rétrodiffusées, c'est-à-dire du côté des hautes énergies du spectre RBS correspondant.

La Figure III.9 montre le spectre énergétique RBS expérimental en mode aléatoire (random) de la couche mince d'oxyde de zinc non dopé déposée sur un substrat de verre à 450°C et le spectre correspondant simulé par le programme Rump (en rouge).

Le spectre RBS est constitué d'un signal relatif au zinc (Zn) du côté des hautes énergies et d'un signal associé à l'oxygène (O) du côté des faibles énergies. Le plateau énergétique apparaissant entre ces deux pics correspond à l'élément Si du substrat.

La simulation de ce spectre a permis d'estimer à 364 nm l'épaisseur de la couche ZnO (présentée sous forme de cinq sous couches adjacentes) et de déterminer les compositions atomiques moyennes de Zn et O de valeurs 51.3 et 48.7% at. respectivement. Il ressort de cette analyse RBS que l'oxyde de zinc formé est non stœchiométrique avec un faible manque d'oxygène et, donc, un léger excès de zinc. Ce résultat est en bon accord avec les nombreuses études réalisées sur ZnO par différents auteurs [119]

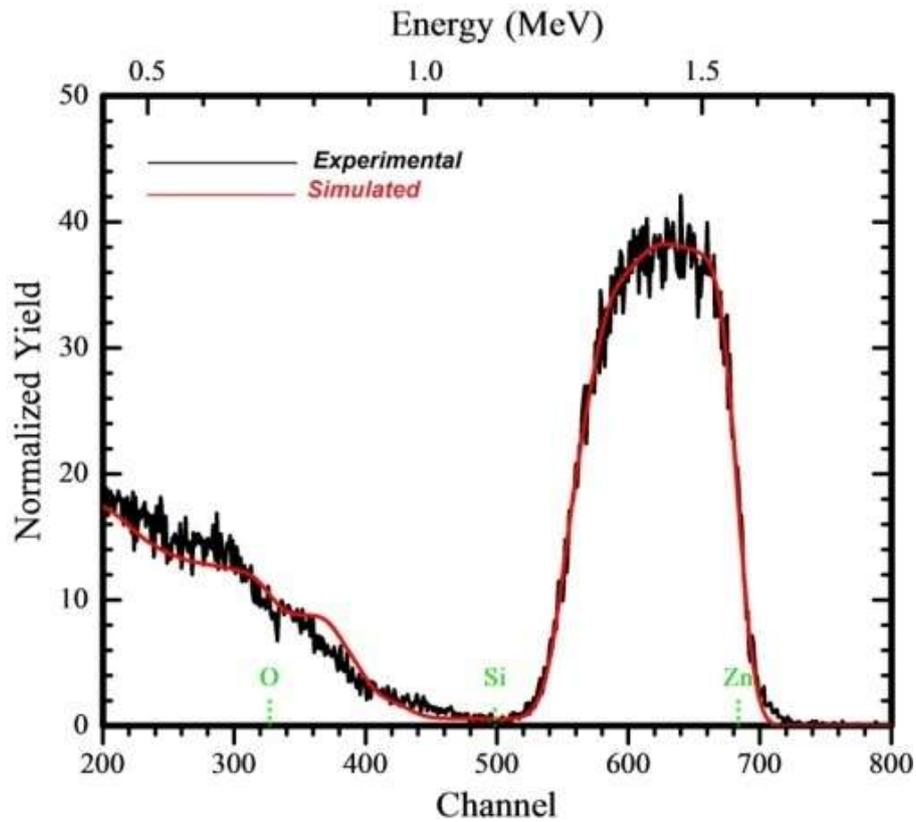


Figure III.9. Spectre RBS expérimental et simulé d'une couche mince d'oxyde de zinc préparé par PLD sur Verre à 450°C.

La Figure III.10 représente le spectre énergétique RBS enregistré expérimentalement et simulé théoriquement dans une couche mince d'oxyde de zinc dopé 3 %at. aluminium et déposé sur un substrat de verre.

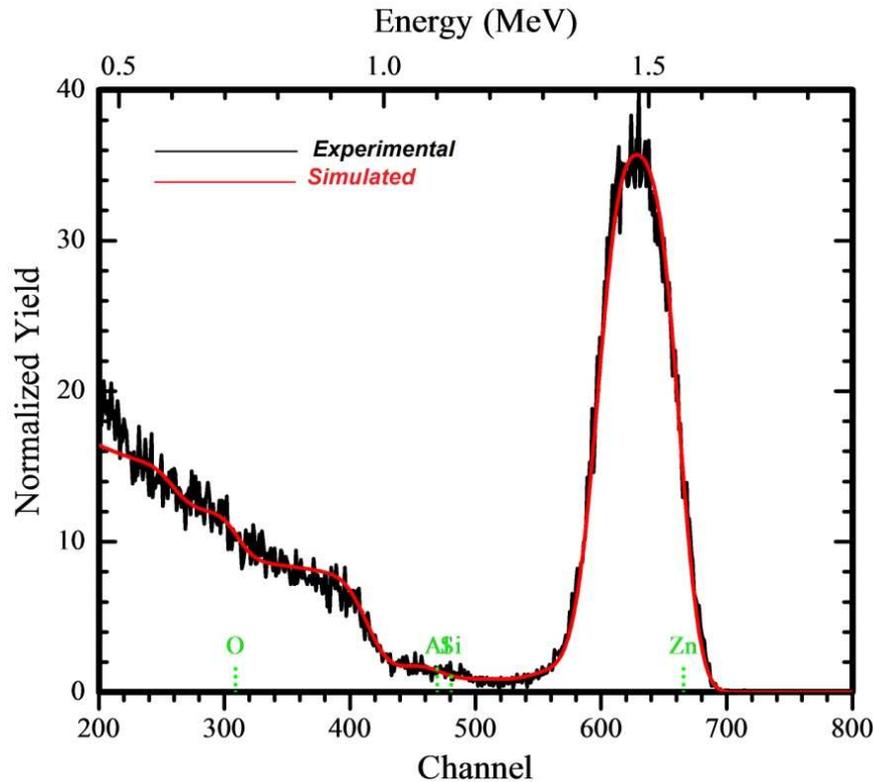


Figure III.10. Spectre RBS expérimental et simulé d'une couche mince d'oxyde de zinc dopé aluminium (3% at. Al) préparé par PLD sur Verre à 450°C.

On voit clairement que l'aspect du spectre RBS est globalement analogue au spectre précédent. Autrement dit, le spectre est constitué de trois signaux relatifs à l'oxygène, le silicium et le zinc. Les valeurs des compositions atomiques obtenues par la simulation de ce spectre RBS sont 45.5% Zn, 50.9% O et 3.6% pour l'aluminium. Il est intéressant de noter que la concentration atomique d'aluminium est très proche de sa valeur nominale.

Cependant, la couche ZA3, élaborée dans ces conditions, admet une épaisseur égale à environ 270 nm (simulée sous forme de trois sous couches). Cette épaisseur est nettement inférieure à celle du film ZnO non dopé. La superposition des deux spectres RBS enregistrés expérimentalement dans les deux échantillons, met clairement en évidence une largeur énergétique plus importante du signal Zn pour l'échantillon non dopé.

La Figure III.11 montre le spectre RBS de l'échantillon ZA5 qui représente une couche mince d'oxyde de zinc dopé 5 %at. Al et déposé sur un substrat de verre.

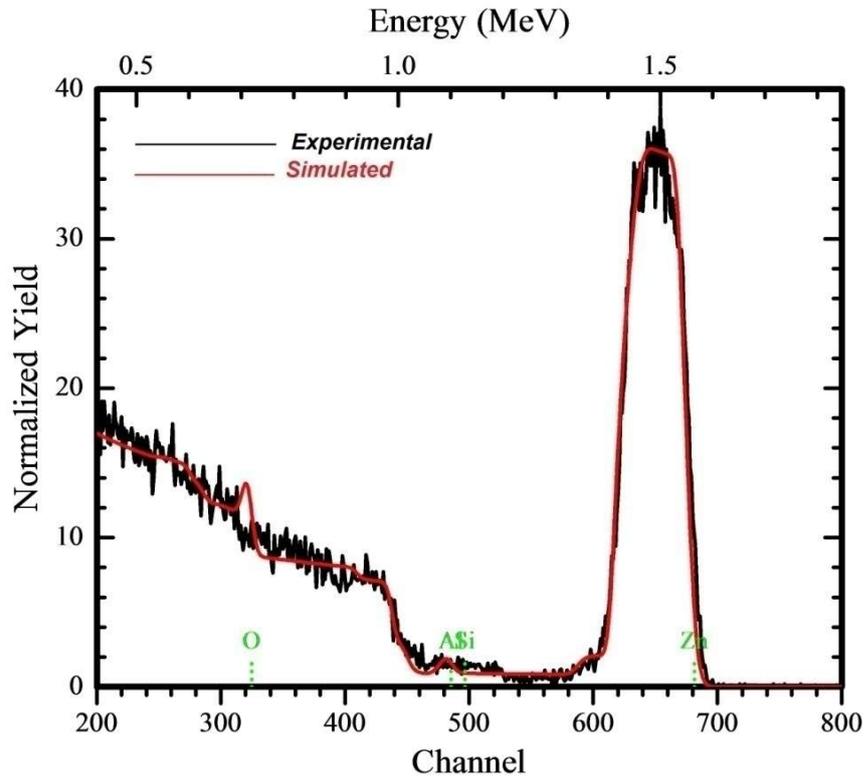


Figure III.11. Spectre RBS expérimental et simulé d'une couche mince d'oxyde de zinc dopé aluminium (5% at. Al) préparé par PLD sur Verre à 450°C.

D'une façon analogue aux deux situations précédentes, la simulation montre la présence d'une couche (supposée une superposition de quatre sous-couches) d'épaisseur environ 230 nm qui est constituée de 44.7 % at. Zn, 49.2 % at. O et 6.1 % at. Al. Ces résultats indiquent d'une part que la teneur du dopant simulée coïncide parfaitement avec sa valeur nominale. D'autre part, le film déposé est aussi non stœchiométrique par rapport aux deux éléments Zn et O, ce qui suppose que la matière ablatée par laser subit depuis son transport de la cible jusqu'au substrat une modification dans sa composition atomique (Zn et O).

Pour mieux comprendre l'allure des spectres RBS obtenus, les positions énergétiques en surface des différents éléments sondés sont déterminées par simulation et elles se situent autour de 1.5 MeV pour Zn, de 0.7 MeV pour O et 1 MeV pour Al (Figures III.9,10,11).

La distribution des ions Al dans la matrice de ZnO est établie par simulation des spectres RBS et elle s'avère être homogène tout au long de l'épaisseur des films AZO. Il convient de souligner qu'aucune impureté n'est décelée dans les films déposés.

L'oxygène de la couche est indissociable de l'oxygène susceptible de provenir du substrat. C'est pourquoi il est impossible de d'établir par RBS l'évolution des sites d'oxygène dans ZnO.

Les résultats de l'analyse quantitative établis par simulation des spectres RBS sont récapitulés dans le tableau III.12 ci-dessous.

Tableau III.12. Epaisseurs et compositions chimiques des films ZnO, AZ3 et AZ5, déduites par RBS.

Film	Composition chimique (%. at)			Epaisseur (nm)
	Zn	O	Al	
ZnO _{pur}	51.3	48.7	00.0	364
AZ3	45.5	50.9	03.6	270
AZ5	44.7	49.2	06.1	230

III. 3. Propriété optique.

III. 3. 1. Spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis)

Dans cette partie de la thèse, nous essayons d'accéder aux principales grandeurs optiques telles que la transmittance, le gap optique et l'indice de réfraction. La transmission est un paramètre important qui permet de juger de la qualité des couches déposées ZnO et AZO. Il convient de rappeler que la transmittance optique doit être maximale dans le visible. Pour cela, on a investigué les films ZnO et AZO qui sont déposés sur le substrat en verre.

Sur la figure III.12 sont regroupés les spectres de transmission enregistrés dans la gamme des longueurs d'onde λ de 300 à 800 nm dans des films ZnO non dopés et dopés 3 et 5%at. Al. Tous les films ont montré une transmission moyenne de 75% dans la région visible du spectre. On constate donc les couches ZnO élaborées sont transparentes peuvent servir comme électrodes pour des applications dans les dispositifs optoélectroniques. On remarque aussi un déplacement important vers le bleu à la limite d'absorption de ZnO avec

l'augmentation de la concentration d'aluminium dans les films, et, par conséquent, un accroissement de la largeur de la fenêtre de transmission.

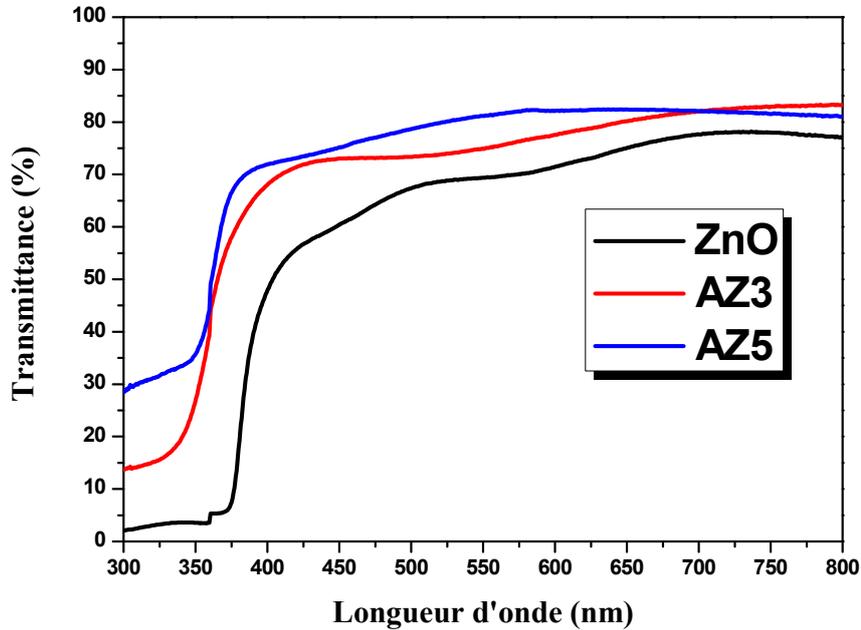


Figure III.12. Spectres de transmission optique des films ZnO non dopé et dopé Al (3 et 5%at.)

Bien qu'ils aient une allure générale identique, ces spectres de transmission sont composés de deux régions:

- Une région de forte transmittance, elle est de l'ordre de 70 à 84 % pour l'ensemble des films sur une large gamme de longueur d'onde de 400 à 800 nm, ce qui est rapportée aussi par plusieurs auteurs [120] Cette transparence élevée est l'une des propriétés qui explique l'intérêt porté aux couches minces de ZnO.
- Une région caractérisée par une forte absorption située à $\lambda < 400$ nm, cette absorption est due à la transition électronique inter bande, la variation de la transmission dans cette région est exploitée pour la détermination de la largeur du gap optique.

De plus, on observe, avec l'augmentation de pourcentage du dopage Al, un décalage du seuil d'absorption vers les grandes énergies. Ce décalage, accompagné par un accroissement de la

concentration des porteurs libres dans le film AZO[121], est aussi égal à la variation du gap ΔE_g qui est exprimée par la relation suivante [122]:

$$\Delta E_g = \frac{h^2}{8m^*} (3n/\pi)^{\frac{2}{3}} \dots\dots\dots \text{III. 1}$$

où, h , m^* et n sont respectivement la constante de Planck, la masse effective des porteurs et la concentration des électrons libres.

Cette relation suggère que la variation du gap est causée principalement par la concentration des électrons libres. Par conséquent, les films préparés avec un différent pourcentage du dopage en aluminium contiennent une concentration élevée d'électrons libres [123].

A partir du spectre de transmission de la couche on peut calculer son coefficient d'absorption et son gap optique, en utilisant les deux relations citées dans le chapitre II.

Les énergies de la bande interdite sont déterminées à partir de l'extrapolation des courbes de la figure III.13 déduites des spectres de transmission des couches. Nous avons trouvé 3.23 eV pour le film ZnO et 3.36 eV pour les couches ZnO dopé aluminium (3,5 %at.). Les valeurs obtenues sont proches de la valeur rapportée pour ZnO pur (3.37 eV) [124, 125].

Quand le dopage en Al croît de 0 à 5% atomique, la variation est supposés attribuer au décalage (ou effet) de Burstein-Moss, [126, 127]. Le gap des films augmente avec l'ajout d'aluminium [128, 129].

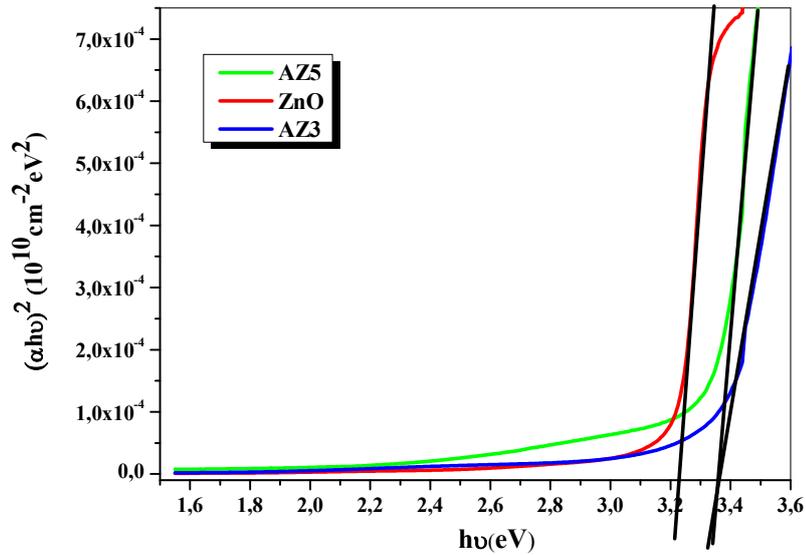


Figure III.13. Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie de photon $h\nu$ pour les films ZnO et AZO.

Les valeurs des indices de réfraction des films minces ZnO et AZO analysés sont montrées sur le tableau III.13. L'indice de réfraction diminue légèrement avec le dopage en aluminium ; il semble décroître de 2,34 pour ZnO à 2,31 pour AZO. Il convient de noter que, comparées à la valeur de l'indice de réfraction de ZnO massif (environ 2) rapportée dans la littérature, ces valeurs sont relativement élevées et, a priori, elles laissent planer un doute quant à la crédibilité des approximations appliquées dans ce cas. Pour dissiper cette confusion, nous allons confronter ces résultats de mesure de l'indice de réfraction avec ceux obtenus par couplage optique pour les mêmes échantillons.

Tableau III.13. Variation de l'indice de réfraction des films minces ZnO et AZO déposés sur des substrats en verre.

Echantillon	ZnO/Verre	AZ3/Verre	AZ5/Verre
Indice de réfraction	2.34	2.31	2.31

III. 3. 2. Caractérisation par spectroscopie des lignes noires (m-lines)

Les couches minces de l'oxyde de zinc ont été analysées par la spectroscopie des lignes noires (m-lines) afin de tester leurs performances dans le guidage de la lumière d'un côté et de déterminer leurs caractéristiques opto-géométriques de l'autre. Cette méthode de caractérisation optique est basée sur le couplage par prisme de la lumière dans la couche guidante. A partir de l'enregistrement des mesures expérimentales, elle permet de remonter aux paramètres associés au film considéré comme guide d'onde.

Généralement, les propriétés de guidage optique d'un film dépendent de la structure du matériau constituant le film : la rugosité de la surface, la porosité, la taille des grains et les joints de grains. Ces propriétés sont à leur tour reliées aux conditions de fabrication des couches telles que la nature et la température du substrat, la pression d'oxygène dans l'enceinte à durcir le dépôt, la nature des cibles.

Les paramètres caractéristiques des guides d'ondes sont : les indices de réfraction, l'épaisseur et les indices effectifs des ondes guidées. Ces trois paramètres sont liés entre eux par l'équation de dispersion (voir chapitre II).

L'analyse à l'aide de cette technique nécessite la présence d'au moins deux modes optiques se propageant dans le guide pour pouvoir effectuer des mesures exactes sur l'indice et l'épaisseur.

Les mesures par spectroscopie m-lines consistent en un spectre de l'intensité de la lumière réfléchie (par le prisme) en fonction de l'angle d'incidence de cette dernière. Les résultats obtenus pour les différents échantillons montrent que nos couches supportent au moins un mode guidé dans chaque polarisation (TE et TM). Les minima d'intensité indiquent l'excitation de modes guidés dans les couches minces. La position angulaire de ces minima conduit aux angles synchrones caractéristiques des modes guidés de la couche mince [130, 132].

Pour chaque angle synchrone mesuré ϕ_m , on détermine l'indice effectif N_m du mode guidé correspondant, et l'indice de réfraction N_c et l'épaisseur d de la couche mince sont reliés à ces indices effectifs par l'équation de dispersion.

Donc, afin de déterminer N_c et d , le programme intégré du dispositif nécessite la connaissance de deux angles synchrones mesurés pour calculer un couple de solutions (N_c , d).

La figure III.14 montre le résultat obtenu dans le cas des couches ZnO pur. Ces spectres donnent la variation de l'intensité du rayonnement réfléchi à la sortie du prisme en fonction de l'angle du faisceau incident.

L'analyse des spectres enregistrés montre clairement que les couches minces ZnO non dopées supportent uniquement un seul mode guidé en polarisation TE et deux modes guidés en polarisation TM. Par conséquent, il est possible de calculer un seul couple de solutions (N_c , d). Ainsi, les valeurs déduites de l'indice de réfraction et de l'épaisseur pour le film ZnO sont 1,9785 et 367 nm respectivement.

En outre, l'excitation d'un seul mode guidé en polarisation TE peut s'expliquer par le fait que le film ZnO est formé d'une épaisseur relativement faible (367 nm) ne permettant la propagation d'un seul mode optique TE.

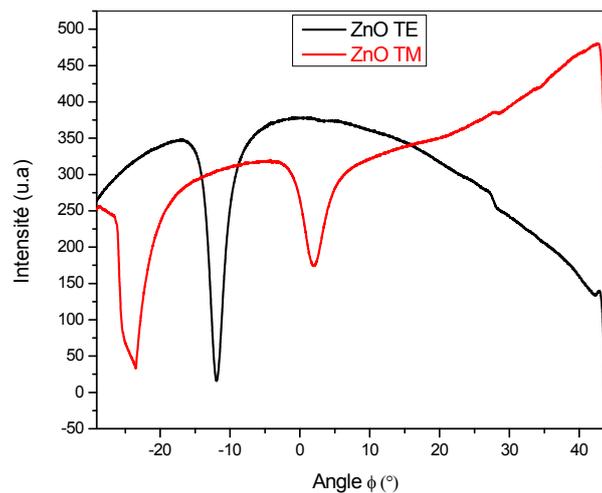


Figure III.14. Spectres m-lignes obtenus sur un échantillon ZnO/Verre en modes TE et TM.

Les résultats des mesures expérimentales du couplage optique opérées dans les couches ZA3 et ZA5 sont présentés dans les figures III.15 et III.16 respectivement. Il est facile de constater que les spectres m-lignes mesurés dans ces deux échantillons sont identiques et ils sont constitués d'un seul mode guidé en chaque polarisation (TE et TM).

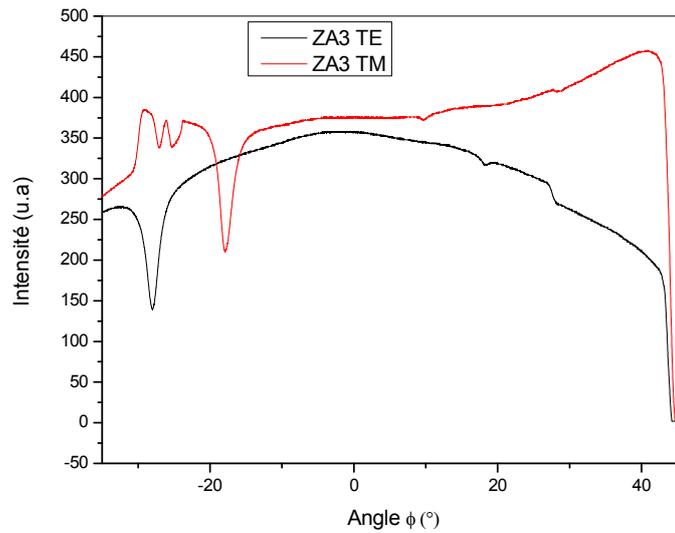


Figure III.15. Spectres m-lines obtenus dans ZA3 en modes TE et TM.

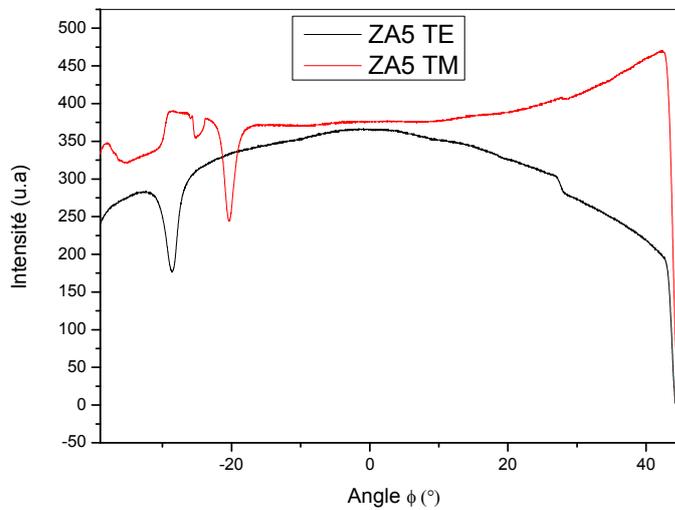


Figure III.16. Spectres m-lines obtenus dans ZA5 en modes TE et TM.

D'une façon analogue au cas des couches ZnO, en utilisant les valeurs des angles synchrones correspondant aux modes excités dans l'équation de dispersion, nous nous sommes arrivés à déterminer les indices de réfraction et les épaisseurs des deux films AZO. Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau III.14.

Tableau III.14. Valeurs des indices de réfraction et des épaisseurs des couches ZnO, ZA3 et ZA5 déduites de la spectroscopie m-lines

Film	Indice de Réfraction	Epaisseur (nm)
ZnO	1,9785	367
ZA3	1,8322	227
ZA5	1,8819	178

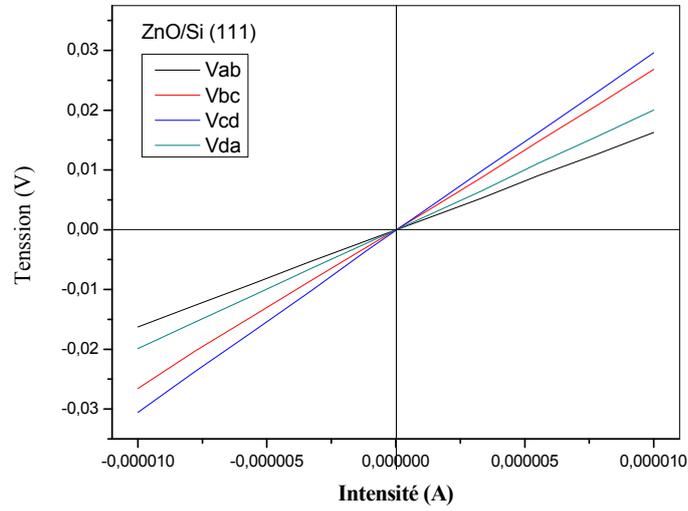
Il est évident que les valeurs de l'indice de réfraction obtenues à l'aide de la technique de spectroscopie des lignes noires sont inférieures à celles déduites des mesures de transmittance UV-Vis, mais elles sont en bon accord avec les données de la littérature (environ 2). Il faut rappeler que la méthode m-lines fournit des mesures directes et, par conséquent, elle est considérée comme une technique de détermination précise de l'indice de réfraction. L'indice de réfraction des films ZnO et AZO soumis à l'étude est légèrement inférieur à l'indice de ZnO massif. Le dopage réduit faiblement la valeur de l'indice.

En ce qui concerne les épaisseurs, il est très intéressant de noter que les mesures par m-lines sont en très bon accord avec celles obtenues par RBS, plus particulièrement pour le film ZnO non dopé.

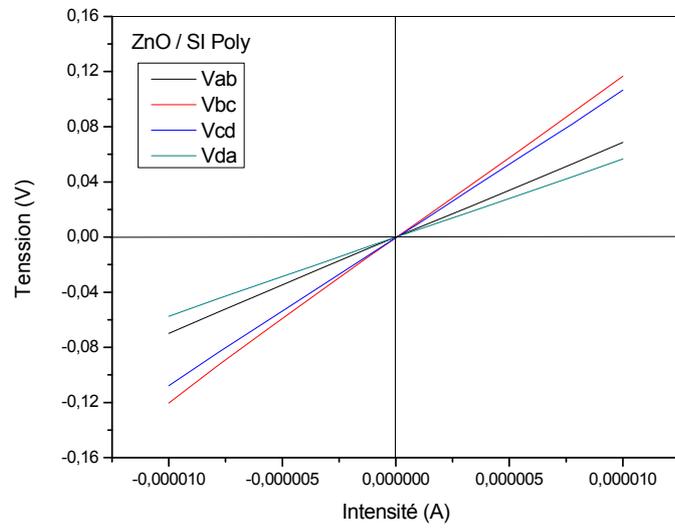
III. 4. Mesures par effet Hall des propriétés électriques.

Des mesures de propriétés électriques par effet Hall en mode Van Der Pauw ont été effectuées sur les films ZnO et AZO déposés sur des substrats de verre et de silicium.

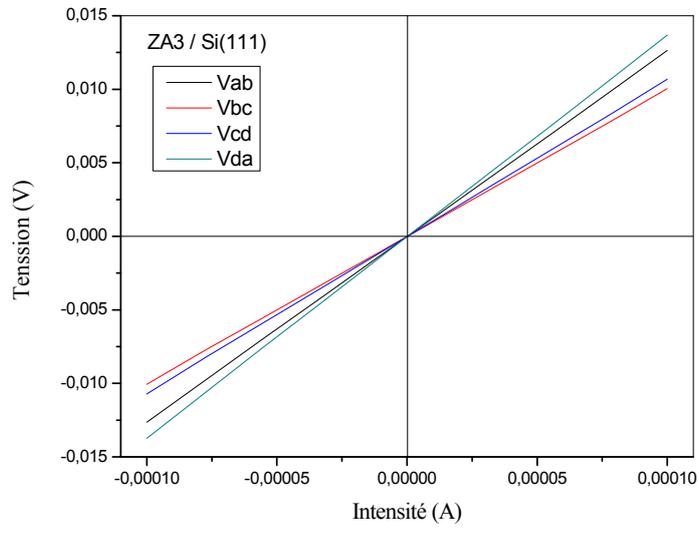
Avant de procéder aux mesures effectives de l'effet Hall, il est impératif de vérifier au préalable le bon emplacement des quatre contacts (quatre pointes) amovibles. Pour cela, des mesures I(V) (figure III.17) ont été réalisées entre les contacts (ab, bc, cd et da) à la température ambiante et sans champ magnétique sur tous les échantillons. Le tracé I(V) au niveau des bornes (ab, bc, cd et da) présente dans chacune des configurations une forme linéaire, ce qui signifie que les contacts sont de type ohmique. Par conséquent, ces conditions rendent ainsi possible la mesure des propriétés de transport dans nos échantillons.



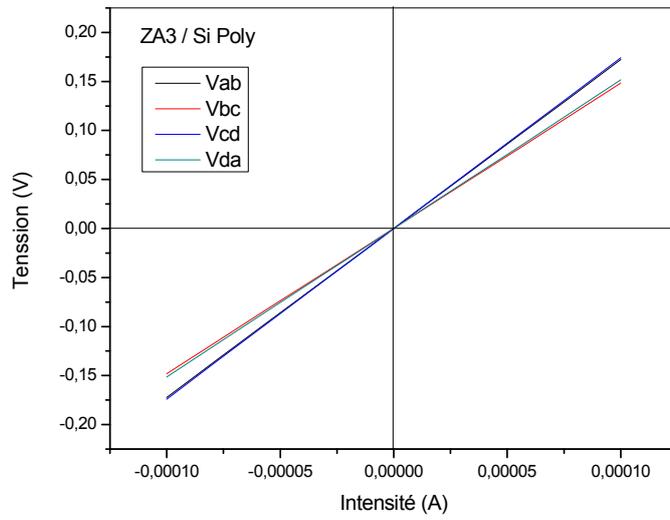
(a)



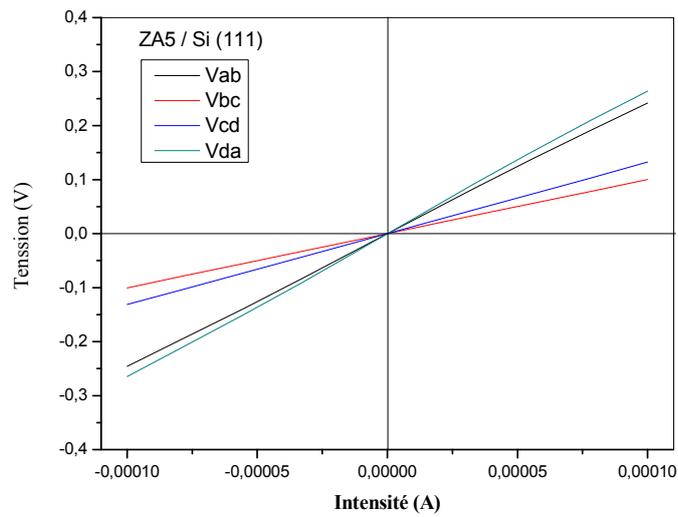
(b)



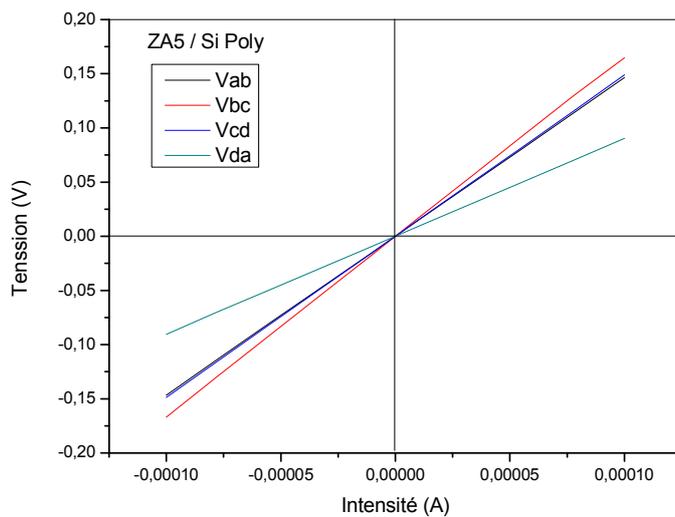
(c)



(d)



(e)



(f)

Figure III.17. Courbes I (V) des contacts (bornes ab, bc, cd et da) des films ZnO non dopé (a,b) et des films ZA3 (c,d) et ZA5 (e,f) dopés Al, déposés sur Si(111) et sur Si-poly.

La mobilité Hall μ , la concentration des électrons libres n et la résistivité ρ sont mesurées à la température ambiante et les valeurs obtenues pour les quatre différents substrats sont regroupées dans les tableaux III.15-18.

Tableau III.15. Valeurs mesurées par effet Hall des caractéristiques électriques des couches minces ZnO et AZO déposées sur du verre.

Echantillon	Concentration des électrons libres n (cm^{-3})	la Mobilité Hall μ ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	Résistivité ρ ($\Omega.\text{cm}$)
ZnO/Verre	-1.058×10^{19}	8.565×10^0	6.891×10^{-2}
ZA3/Verre	-4.734×10^{20}	3.191×10^1	4.132×10^{-4}
ZA5/Verre	-1.115×10^{20}	1.124×10^1	4.985×10^{-3}

Tableau III.16. Valeurs mesurées par effet Hall des caractéristiques électriques des couches minces ZnO et AZO déposées sur Si(100).

Echantillon	Concentration des électrons libres n (cm^{-3})	Mobilité Hall μ ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	Résistivité ρ ($\Omega.\text{cm}$)
ZnO/Si(100)	-7.505×10^{18}	1.823×10^1	4.563×10^{-2}
ZA3/Si(100)	-4.161×10^{20}	2.869×10^1	5.229×10^{-4}
ZA5/Si(100)	-8.521×10^{19}	1.072×10^1	6.833×10^{-3}

Tableau III.17. Valeurs mesurées par effet Hall des caractéristiques électriques des couches minces ZnO et AZO déposées sur Si(111).

Echantillon	Concentration des électrons libres n (cm ⁻³)	Mobilité Hall μ (cm ² /V.s)	Résistivité ρ (Ω .cm)
ZnO/Si(111)	-2.720 x10 ²⁰	1.107 x10 ¹	1.381 x10 ⁻⁴
ZA3/Si(111)	-4.161 x10 ²⁰	7.943 x10 ¹	3.305 x10 ⁻⁴
ZA5/Si(111)	-2.602 x10 ²⁰	2.183 x10 ¹	1.099 x10 ⁻³

Tableau III.18. Valeurs mesurées par effet Hall des caractéristiques électriques des couches minces ZnO et AZO déposées sur Si-poly.

Echantillon	Concentration des électrons libres n (cm ⁻³)	Mobilité Hall μ (cm ² /V.s)	Résistivité ρ (Ω .cm)
ZnO/Si-poly	-4.057 x10 ¹⁹	2.693 x10 ⁰	5.713 x10 ⁻²
ZA3/Si-poly	-1.833 x10 ¹⁹	3.793 x10 ¹	8.977 x10 ⁻³
ZA5/Si-poly	-9.965 x10 ¹⁹	1.152 x10 ¹	5.438 x10 ⁻³

Ces mesures d'effet Hall montrent que la conduction électrique est de type N pour toutes les couches ZnO et AZO indépendamment de la nature du substrat et du taux de dopage en aluminium. De plus, on voit à l'évidence que le dopage par Al, comme étant donneur, induit un accroissement dans la concentration des porteurs de charge. Globalement, la concentration des électrons libres n est de l'ordre de 10¹⁹-10²⁰ cm⁻³. Quant à la résistivité, ses faibles valeurs sont caractéristiques d'un matériau conducteur et elles varient en général de 10⁻² pour ZnO à 10⁻⁴ Ω .cm pour AZO. Ces données sont totalement compatibles avec les valeurs trouvées pour les concentrations n.

L'augmentation de la densité de porteurs dans les films AZO peut être attribuée à la substitution des ions Al^{3+} dans les sites cationiques Zn^{2+} ou à l'incorporation des ions Al dans des sites interstitiels.

Cependant, on remarque qu'il ya une légère augmentation de la résistivité dans les films ZA5 par rapport au film ZA3. Ce fait peut être associé à la diminution du degré de la cristallinité des films ZA5 comme rapporté dans la littérature [133] et observé dans les spectres DRX. Des résultats similaires ont été mis en évidence par d'autres auteurs [134].

En fait, lorsque la concentration d'aluminium dans la cible est supérieure à 2%at., les atomes Al en excès ne peuvent pas être incorporés dans le réseau ZnO à cause de la limite de leur solubilité solide dans ZnO. Donc, les atomes Al peuvent s'associer avec les atomes d'oxygène, présents dans l'échantillon, pour former des clusters d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 non conducteurs dans les films. Ces clusters de taille nanométrique provoquent un désordre du réseau cristallin et agissent comme des pièges à porteurs au lieu de donneurs d'électrons [135, 136].

D'après les tableaux III.15-18, on constate également que la mobilité des films AZO diminue dans le cas du dopage 5%at. Al. Cette diminution de la mobilité peut être attribuée à la diminution de la taille des grains de ces films (comme consigné dans les tableaux III.1-4).

Il est clair que le phénomène de diffusion des électrons libres dans les films dépend de la taille des grains dans ces films. En effet, plus la taille des grains cristallins est faible plus est important le nombre de joints, ce qui constitue un obstacle à la mobilité des électrons libres en réduisant le temps de leur durée de vie.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons conclu qu'il est possible de synthétiser par la technique d'Ablation Laser Pulsé (PLD) des couches minces de l'oxyde de zinc homogènes et transparentes. Les analyses DRX et montre que les couches minces obtenues cristallisent dans une structure hexagonale de type würtzite à 450°C. A partir des caractérisations optiques effectuées par UV-Visible et spectroscopie M-Lines, ces couches sont transparentes dans le visible, et se comportent comme des guides d'onde avec un indice de réfraction d'environ 1,7.

Les mesures électriques étudiées par effet Hall de nos films à température ambiante indiquent une conduction de type n pour toutes les échantillons.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le travail présenté dans cette thèse a porté sur l'élaboration et l'étude des différentes propriétés physiques de couches minces d'oxyde de zinc, L'influence de la nature des substrats, et le taux de dopage en Aluminium a été étudiée en détail dans l'objectif d'améliorer la qualité des couches minces déposées.

Nous avons choisi la technique d'Ablation Laser Pulsé (PLD) pour déposer les films sur des substrats de verre et de silicium chauffés à 450°C. La source utilisée est un laser excimer KrF (248 nm, 25 ns, 2 J/cm²). Cette intéressante technique permet la croissance des films minces couche par couche, avec un très bon contrôle des éléments déposés.

La première partie de ce travail, est une étude bibliographique sur les propriétés structurales, électroniques et optiques de l'oxyde de zinc, et ses applications potentielles. Ainsi que quelques méthodes de dépôt des couches minces des oxydes. Les procédures expérimentales et les techniques de caractérisation utilisées dans cette étude sont présentés dans la deuxième partie.

La caractérisation par diffraction des rayons X a montré que les couches obtenues sont cristallisées dans une structure hexagonale quelque soit le taux de dopage, et le substrat utilisée, avec une orientation préférentielle suivant l'axe c (002) perpendiculaire au plan du substrat. D'autre part, l'analyse de ce dernier pic a montré une détérioration de la qualité cristalline du réseau par la diminution de son intensité avec l'augmentation de la concentration en Al dans tous les films. Cette détérioration peut être attribuée à la présence d'une certaine quantité d'atomes Al dans ou près des régions des joints de grains. Aussi le décalage de ce pic par rapport à la position du même pic de référence est une conséquence de la présence de contraintes causées principalement par le désaccord de maille entre les films déposés et les substrats utilisés. Une diminution remarquable de la taille des grains est enregistrée avec l'augmentation de la teneur en Aluminium indépendamment du type de substrat. Les films non dopés déposés sur du verre et sur Si(100) semblent présenter des tailles de grains plus grandes et une bonne cristallinité. Les valeurs des contraintes, déduites des analyses DRX, peuvent avoir deux signes différent et elles varient de (-0.6706) à (+0.9392) GPa.

L'analyse de la surface des couches minces de ZnO dope aluminium par microscopie à force atomique (AFM), a montré que la rugosité de la surface est affectée par le dopage. Les images AFM des couches ont toutes fait apparaître une morphologie presque similaire, avec une forme pyramidale des grains dans les échantillons dopés, et une structure plus ou moins compacte.

La caractérisation de la composition chimique des films par RBS a montré que la distribution des ions d'aluminium dans la matrice de ZnO est homogène tout au long de l'épaisseur des films, et qu'aucune impureté n'est décelée dans les films déposés.

La caractérisation optique UV-visible par spectrophotométrie a montré que toutes les couches minces ont une transmission optique élevée, environ 75% dans le domaine du visible. Cette valeur diminue de façon brutale à 380 nm, ce qui correspond à un seuil d'absorption autour de 3.23 eV pour le film ZnO et 3.36 eV pour les couches ZnO dopé aluminium. L'augmentation du gap des films avec l'ajout du dopant est supposés attribuer au décalage (ou effet) de Burstein-Moss.

En outre, les résultats de l'optique guidé obtenus par la technique de spectroscopie des lignes noires (M-Lines), nous a donné une idée sur les performances dans le guidage de la lumière de nos films, et de déterminer leurs caractéristique opto-géométriques. Les spectres m-lines enregistrés montre clairement que tous les couches minces ZnO supportent uniquement un seul mode guidé (monomode) dans les deux polarisations (TE_0 et TM_0), qui peut s'expliquer par le fait que les films ZnO ont formés d'une épaisseur relativement faible, ne permettant la propagation d'un seul mode optique.

Les valeurs de l'indice de réfraction obtenues à l'aide de la technique m-lines sont inférieures à celles déduites des mesures de transmittance UV-Vis, mais elles sont en bon accord avec les données de la littérature (≈ 2), et pour les épaisseurs, il est très intéressant de noter que les mesures par m-lines sont en très bon accord avec celles obtenues par RBS, plus particulièrement pour le film ZnO non dopé.

Pour étudier les propriétés électriques des couches élaborées, des mesures de par effet Hall en mode Van Der Pauw ont été effectuées. Ces mesures montrent que la conduction électrique est de type n pour toutes les couches d'oxyde de zinc dopé et non dopé indépendamment de la nature du substrat et du taux de dopage en aluminium. Le dopage par aluminium a induit un accroissement dans la concentration

des porteurs de charge, elle est de l'ordre de 10^{19} - 10^{20} cm^{-3} . Cependant, les faibles valeurs de la résistivité, qui varient en général de 10^{-2} pour ZnO à 10^{-4} $\Omega \cdot \text{cm}$ pour AZO correspondant à un matériau conducteur. L'augmentation de la densité de porteurs dans les films dopés peut être attribuée à la substitution des ions Al^{3+} dans les sites cationiques Zn^{2+} ou à l'incorporation des ions Al dans des sites interstitiels.

Au-delà de 3% at. du dopage aluminium, on a remarqué qu'il y a une légère augmentation de la résistivité dans les films, Ce fait peut être associé à cause de la limite de solubilité solide des atomes d'aluminium dans ZnO, donc les atomes d'aluminium en excès s'associer avec les atomes d'oxygène, -présents dans l'échantillon-, pour former des clusters d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 non conducteurs, au lieu d'être incorporés dans le réseau ZnO. Ces clusters provoquent un désordre-le réseau cristallin (observé dans les spectres DRX) et agissent comme des pièges à porteurs au lieu de donneurs d'électrons [31- 34].

D'après les résultats de la même étude, on constate également que la mobilité de Hall des films AZO diminue dans le cas du dopage 5% at. Al. Cette diminution de la mobilité peut être attribuée à la diminution de la taille des grains de ces films, c-d-r, l'augmentation des joints des grains par cet effet.

Finalement, et pour conclure, on peut dire que durant ce travail de thèse, on a arrivé à synthétiser par la technique d'Ablation Laser Pulsé (PLD) des couches minces d'oxyde de zinc, de bonnes qualités cristallines, homogènes, transparentes et conductrices sur différents substrats, ce qui les rend très adaptées pour des applications pratiques tels les guides d'onde optique et le domaine d'optoélectroniques.

Références bibliographique

Références bibliographique

- [1] A.S. Perl, *Am. Ceram.Soc. Bull.*, 73 (1994) 140.
- [2] K. Mukae, *Ceramic Bulletin*, 66 (1987) 1329.
- [3] Zouhair SOFIANI « *Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO* », Thèse de doctorat, Université d'Angers -Université d'Ibn Tofail, Juin, 2007.
- [4] Tayeb BROURI, « *Élaboration et étude des propriétés électriques de couches minces et de nanofils de ZnO* » Thèse de doctorat d'Université Paris-Est, 31 mai 2011.
- [5] R. Tena-Zaera, M.A. Ryan, A. Katty, G. Hodes, S. Bastide, C. Lévy-Clément, *Fabrication and characterization of ZnO nanowires/CdSe/CuSCN eta -solar cell*, *C.R. Chimie* 9 (2006) pp. 717-729.
- [6] D. Kim, H. Kim, *Self-textured transparent conductive oxide film improves efficiency of solar cells*, *Proc. of SPIE* 7603 (2010) pp. 76030G-1-76030G-8.
- [7] J.Y. Lee, J.H. Lee, H.S. Kim, C.-H. Lee, H.-S. Ahn, H.K. Cho, Y.Y. Kim, B.H. Kong, H.S. Lee, *A study on the origin of emission of the annealed n-ZnO/p-GaN heterostructure LED*, *Thin Solid Films*, 517 (2009) pp. 5157-5160.
- [8] S. Krishnamoorthy, A.A. Iliadis, *Properties of high sensitivity ZnO surface acoustic wave sensors on SiO₂/(100) Si substrates*, *Solid-State Electronics* 52 (2008) pp. 1710-1716
- [9] Y.C. Lin, C.R. Hong, H.A. Chuang, *Fabrication and analysis of ZnO thin film bulk acoustic resonators*, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) pp. 3780-3786
- [10] K.M. Zhang, Y.P. Zhao, F.Q. He, D.Q. Liu, *Piezoelectricity of ZnO films prepared by sol-gel method*, *Chin. J. Chem. Phys.* 20 (2007) pp. 721-726
- [11] D. Royer, V. Kmetik, *Mesure optique de constantes piézoélectriques à l'aide d'une sonde interférométrique hétérodyne*, *J. Phys. IV France* 02 (1992) pp. C1-785-C1-788.
- [12] F. Pan, C. Song, X.J. Liu, Y.C. Yang, F. Zeng, *Ferromagnetism and possible application in spintronics of transition-metal-doped ZnO films*, *Mater. Sci. Eng. R* 62 (2008) pp. 1-35.
- [13] A. Fert, *Présent et futur de la spintronique*, *Conférences du LAAS-CNRS* (2008).

- [14] Arnaud Fouchet, « *Croissance et caractérisations de films minces de ZnO et ZnO dopé cobalt préparés par ablation laser pulsé* », Thèse de Doctorat, Université de Caen / BASSE-NORMANDIE, 27 novembre 2006.
- [15] E.S. Elmolla, M. Chaudhuri, *Degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution by the UV/ZnO photocatalytic process*, *J. Hazard. Mater.* 173 (2010) pp. 445-449.
- [16] N.V. Kaneva, D.T. Dimitrov, C.D. Dushkin, *Effect of nickel doping on the photocatalytic activity of ZnO thin films under UV and visible light*, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) pp. 8113-8120
- [17] A. Laplanche, *La photocatalyse, une technique prometteuse en émergence*, *La revue trimestrielle du réseau Ecrin*, N°60 (2005) pp. 20-26.
- [18] F. Ding, Z. Fu, and Q. Qin, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2 (1999) 418.
- [19] P. Jayaram, T.P. Jaya, Smagul Zh. Karazhanov, P.P. Pradyumn. Structural and Physical Property Analysis of ZnO-SnO₂-In₂O₃-Ga₂O₃ Quaternary Transparent Conducting Oxide System, *J. Mater. Sci. Technol.* 29(5), (2013), 419-422
- [20] Ling Cao, Liping Zhun, Jie Jiang, Ran Zhao, Zhizhen Ye, Buihui Zhao. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 95 (2011) 894–898.
- [21] R. G. Gordon, *Proceedings of the Materials Research Society Symposium* 426 (1996).
- [22] Sylvie FAÏ, « *l'oxyde de zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires* », Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, (2003).
- [23] T. Minami, S. Ida, T. Miyata, Y. Minamino, *Thin Solid Films*, 445 (2003) pp 268-445.
- [24] Ozgur, U and all; *A comprehensive review of ZnO materials and devices*, *Journal of Applied Physics*, 98(4) (2005) pp.041301–103
- [25] J. Jousot-Dubien, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Vol. 5, Masson & Cie, Paris (1962)
- [26] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C.G. Van de Walle, *Phys. Rev.B*, 61 (2000) 15019.

- [27] B. J. Lokhand, M. D. Uplane, *App. Surf. Sci.* 167 (2000) 243-246.
- [28] Van Heerden, P. Bhattacharya, R.S. Katiyar, *Materials Science and Engineering B103* (2003) 9-15.
- [29] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouna, M. Troyon, *Material Chemistry and Physics* 80 (2003) 438-445.
- [30] V. Srikant, D.R. Clarke, *J. App. Phys.*, 83, (1998) 5447
- [31] K.I. Chopra, S. Major and D.K. Pandya, *Thin solid films* 1, (1986) 102.
- [32] Liu YANG, « *Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu* », Thèse de doctorat de l'université du LITTORAL CÔTE D'OPALE, 21 septembre 2012
- [33] X.L. Xu, S.P. Lau, J.S. Chen, Z. Sun, B.K. Tay, J.W. Chai, *Dependence of electrical and optical properties of ZnO films on substrate temperature, Mater. Sci. Semicon. Proc.* 4 (2001) pp. 617-620.
- [34] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, *Effect of substrate temperature on the physical properties of DC reactive magnetron sputtered ZnO films, Opt. Mat.* 13 (1999) pp. 239-247.
- [35] R. Al Asmar, G. Ferblantier, F. Mailly, P. Gall-Borrut, A. Foucaran, *Effect of annealing on the electrical and optical properties of electron beam evaporated ZnO thin films, Thin Solid Films* 473 (2005) pp. 49-53.
- [36] M. Bouderbala, S. Hamzaoui, M. Adnane, T. Sahraoui, M. Zerdali, *Annealing effect on properties of transparent and conducting ZnO thin films, Thin Solid Films* 517 (2009) pp 1572-1576.
- [37] K. Tominaga, T. Murayama, I. Mori, T. Ushiro, T. Moriga, I. Nakabayashi, *Thin Solid Films*, 386 (2001) 267.
- [38] D. Zhang, Y. He, C.Z. Wang, *Structure and optical properties of nanostructured zinc oxide films with different growth temperatures, Opt. Laser Technol.* 42 (2010) pp. 556-560.
- [39] *Handbook of Chemistry and Physics*, 56th Edition, Ed. R.C. Weast, CRS Press, (1975).
- [40] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin Solid Films*, 348 (1999) 165
- [41] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, *Cryst. Res. Technol.*, 35 (2000) 193 .

- [42] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, C.H. Fischer, *App. Phys. Lett*, 80 (2002) 3518
- [43] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 31 (1998) 71
- [44] D. Vaufrey, «*Optimisation de structures ITO / semiconducteurs organiques* », Thèse de doctorat de l'école centrale de lyon (2003).
- [45] 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.
- [46] G.C. Bond, "*Heterogeneous catalysis, Principale and Applications*", second Edition (Oxford).
- [47] J. M. Davidson, C. H. Lawrie, and K. Sohail. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34 (1995) 2981.
- [48] G. Gordillo, and C. Calderon, *Adv. Mat. Sci & Tech.*, 70 (1997) 2230
- [49] T.R. Rubin, J.G. Calvert, G.T. Tankin, W. Mac-Nevvin, *J. Am. Chem.*, 57 (1953) 2850.
- [50] M.C. Markham, M.C. Hanan, S.W. Evans., *J. Am. Chem. Soc.*, 76 (1954) 82
- [51] H. Yoshiki, K. Hashimoto, A. Fujishima, *J. Electrochem. Soc.*, 142 (1995) 428.
- [52] Yasua Iida, *AIST Today*, 3 (2003) 14.
- [53] M. Mitsuya et S. Imazeki, *Rev. Sci. Instr.* 61, 2466(1990).
- [54] H. Alius et R. Schmidt, *Rev. Sci. Instr.* 61, 1200(1990)
- [55] L.I. Popova, M.G. Michailov, V.K. Gueorguiev and A. Shopov, *Thin Solid Films* 186, (1990) 259-262
- [56] H. Katto and Y. Koga, *J. Electrochem. Soc.* 118/B76, 1619-1623(1971).
- [57] M. T. Duffy and W. Kern, *RCA review* A25, 754-770(1970).
- [58] J.M. Mochel, *US Patent*, 2564- 707(1951).
- [59] J.E. Hill, and R.R. Chamberlin, *US Patent*, 3, 084-148(1964).
- [60] L.F. Francis, *Sol-Gel methods for oxide coatings, Internet. and Ceram. Coat.* 2 (1999) 31
- [61] Romain BACHELET, « *Couches minces d'oxydes élaborées par voie sol-gel, épitaxiées et nanostructurées par traitements thermiques post-dépôt* », Thèse de doctorat, Université de Limoge, décembre (2006).
- [62] D. Meyerhofer, *J. Appl. Phys.* 49, 3993(1978)..
- [63] D.b. wolfe, j.c. love, k.e. paul, m.l. chabinye and g.m whitesides, *Appl. Phys. Lett*, 12, 80(2002)..

- [64] J.p. boilot, f. Chaput, l. Malier, a. Brun, y. Levy et j.p. galaup, Images de la Physique, Presse Universitaire de France, (1998)
- [65] B. Darracq, f. Chaput, k. Lahlil, j.p. boilot, y. Levy, v. Alain, l. Ventelon and m. Blanchard-desce, Optical Materials, 9, 265(1998).]
- [66] J. zhang, b. li, z. wang, g. cheng and s. dong, Analytica Chemica Acta, 71 388(1999)
- [67] D. Bouchier, thèse de Doctorat, Université de Paris-sud Centre d'Orsay, (1985), P. 122
- [68] A.Bosseboeuf, Thèse de doctorat, Université de Paris-sud Centre d'Orsay, (1989).
- [69] Kosmas Galatsis, Kang L. Wang, Mihri Ozkan, Cengiz S. Ozkan, Yu Huang, Jane P. Chang, Harold G. Monbouquette, Yong Chen, Paul Nealey, and Yousry Botros. *Patterning and templating for nanoelectronics*. Advanced Materials, 22(6), (2010) 769-778
- [70] McClanahan E.D, Laegreid N, "Sputtering by particle bombardment III", Berlin: Springer Verlag, Chapter 7, Production of thin films by controlled deposition of sputtered material, 339(1991)
- [71] Maissel L, Glang R, "Handbook of thin film technology". New York: McGraw-Hill, (1970).
- [72] I.OZEROV, Thèse de doctorat de l'Université de Limoges,(2004).
- [73] PULSED LASER DEPOSITION OF THIN FILMS, Edited by Robert Eason, Optoelectronics Research Centre, University of Southampton, UK, 2007
- [74] Herrade BIEBER, « Couches minces de ZnCoO déposées par ablation laser pulsée: effet de dopage sur les propriétés structurales et magnétiques », These De Doctorat, Universite De Strasbourg, Septembre 2009.
- [75] Blank, D. H. A., G. Koster, G. A. J. H. M. Rijnders, E. van Setten, P. Slycke, and H. Rogalla. J. Crystal Growth, 211 (2000) 98–105.
- [76] J.H. VAN DER MAAS et HEYDEN, "Basic Infrared Spectroscopy", Second édition, (1972).
- [77] G. Fang, D. Li, B. Yao, Vacuum, 68, 363(2003).
- [78] S. Peulon, D. Lincot. J. Electrochem. Soc, 145 (1998) 864

- [79] J. Ye, S. Gu, S. Zhu, T. Chen, L. Hu, F. Qin, R. Zhang, Y. Shi, Y. Zheng, J. Cryst. Growth, 243 (2002) 151.
- [80] B.J. Lokhande, P.S. Patil, M.D. Uplane, Mater.Lett0. 57 (2002) 573.
- [81] R. Ayouchi, F. Martin, D. Leinen, J.R. Ramos-Barrado, J. Cryst, Growth, 247 (2003) 497.
- [82] J.W. Elam, Z.A. Sechrist, S.M. George, Thin Solid Films, 414 (2002) 43.
- [83] E.B. Yousfi, J. Fouache, D. Lincot, App. Surf. Sci., 153 (2000) 223.
- [84] Łukasz BOROWIK, « Étude de propriétés électroniques de nanostructures par microscopie à force atomique sous ultra-vide », Thèse de doctorat , Université des Sciences et Technologies de Lille, (2009)
- [85] V. A. Karpina, V. D. Khranovskyy, V. I. Lazorenko, G. V. Lashkarev, I.V. Blonsky , and V. A. Baturin, Zinc Oxide - A Material for Micro- and Optoelectronic Applications, CHAPITRE VI “*structure, morphology, and photoluminescence of ZnO films* », Series II: Mathematics, Physics and Chemistry – Vol. 194, 2004
- [86] Fouad Kermiche, « *élaboration et étude physico-chimique de silicures de fer* », Mémoire de Magistère, Université de BATNA, 2007.
- [87] Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry, Edit. Frank A. Settle, Edit. Prentice Hall, U.S.A, (1997).
- [88] R. JURGEN MEYER-ARENDT, Introduction to Classical and Modern Optics, Fourth edition, Published by Prentice-Hall Inc, (1995)
- [89] T. Adel, « *Contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser* », Memoire de magister Université de Constantine, (2010).
- [90] G. Huertas, Thèse de doctorat, université de Bordeaux, (2006).
- [91] A.Moustaghfir, Thèse de doctorat, université Blaise Pascal, (2004).
- [92] Charles S. Williams and Orvillia. Bechlund, A short course for Engineers and Scientists, John Wiley et sons (1972).
- [93] T. Gungor, H. Tolunay, J. Non-Cryst. Solids. 282, 197-202(2001).
- [94] T. Gungor, H. Tolunay, Turk J Phys. 26, 269 – 275(2002).
- [95] F. Urbach, Phys. Rev. , 92 (1953) 1324.
- [96] C.C. Chen, M.M. Nasrallah, and H.U. Anderson, J. Electrochem. Soc, 12,140 3555(2003).

- [97] C.J. Brinker, G.C. Frye, A.J. Hurd, and C.S. Ashley, *Thin Solid Films*, 1, (1991). 97-201
- [98] N. Ekem, S. Korkmaz, S. Pat, M.Z. Balbag, E.N. Cetin, M. Ozmumca, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 5218-5222 (2009).
- [99] Ulrich R., Torge R., *Appl. Opt.*, 1 (1973) 2901.
- [100] A. Yariv and P. Yeh. *Optical Waves in Cristal : Propagation and Control of Laser Radiation*. Wiley publishers, 1983. ISBN : 0-471-09142-1.
- [101] Julien CARDIN, « *elaboration et caracterisation de couches minces ferroelectriques pour des applications optiques* », Thèse de Doctorat, Université de Nantes, (2004)
- [102] J. P. Perez. *Electromagnétisme : Fondements et applications*. Masson édition, 2001. ISBN : 2100055747.
- [103] O. Bierwagen, T. Ive, C. G. Van de Walle et J. S. Speck. « Causes of incorrect carrier-type identification in van der Pauw–Hall measurements ». *Applied Physics Letters* 93.24 (2008), p. 242108 (cf. p. 44, 55, 152).
- [104] T. Ohgaki, N. Ohashi, S. Sugimura, H. Ryoken, I. Sakaguchi, Y. Adachi et H. Haneda. « Positive Hall Coefficients Obtained from Contact Misplacement on Evident n-Type ZnO Films and Crystals ». *Journal of Materials Research* 23.09 (2008), p. 2293–2295 (cf. p. 55, 152).
- [105] Zhong Lin Wang, *J. Phys.: Condens. Matter* 16 (2004) R829–R858
- [106] En-Gang Fu, D-M. Zhuang, G. Zhang, Z. Ming, W-F. Yang and J-J. Liu, *Microelectronics Journal*, **35** (2004) 383.
- [107] F. K. Shan and Y. S. Yu, *Journal of the European Ceramic Society*, 24 (2004) 1869.
- [108] S. Venkatachalam, Y. Iida, Yoshinori Kanno, *Superlattices and Microstructures* 44 (2008) 127– 135.
- [109] K.H. Kim, K.Ch. Park, D.Y. Ma, *J. Appl. Phys.*, 81 (1997) 7764.
- [110] Fouad Kermiche, Adel Taabouche, Faouzi Hanini, Sarah Menakh, Abderrahmane Bouabellou, Yacine Bouachiba, Tahar Kerdja, Chawki Benazzouz, Chawki Benazzouz, Mohamed Bouafia and Saad Amara, *International Journal of Nanoparticles*, 6 (2013) 93–102
- [111] A. Segmuller, M. Murakami, R. Roscoberg, *Analytical Techniques for Thin Films*, Academic Press, Boston, (1988) p. 143

- [112] Xue-Yong Li, Hong-Jian Li, Zhi-Jun Wang, Hui Xia, Zhi-Yong Xiong, Jun-Xi Wang, Bing-Chu Yang, *Optics Communications* 282 (2009) 247–252.
- [113] A. Neiderhofer, P. Nesladek, H.D. Männling, K. Moto, S. Veprek and M. Jille, *Surf. Coat. Technol.*, 173 (1999) 120-121.
- [114] Xu Zi-qiang, Deng Hong, Li Yan, Cheng Hang, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 9 (2006) 132–135.
- [115] R.K. Shukla, Anchal Srivastava, Atul Srivastava, K.C. Dubey, *Journal of Crystal Growth* 294 (2006) 427–431
- [116] K.P. Bhuvana, J. Elanchezhian, N. Gopalakrishnan, T. Balasubramanian, *Applied Surface Science*, 255 (2008) 2026–2029.
- [117] Qing Hua Li, Deliang Zhu, Wenjun Liu, Yi Liu, Xiao Cui Ma, *Applied Surface Science*, 254 (2008) 2922–2926.
- [118] N. Fujimura, T. Nishihara, S. Goto, *Journal of Crystal Growth*, 130 (1993) 269.
- [119] S. J Henley, M.N.R. Ashfold, D. Cherns, *Surf. Coat. Technol.*, 271 (2004) 177–178.
- [120] M. Selmi, F. Chaabouni, M. Abaab, B. Rezig, *Superlattices and Microstructures* 44 (2008) 268–275
- [121] L. A. Goodman, *RCA Rev*, 35 (1974) 613.
- [122] J. Mass, P. Bhattacharya, R.S. Katiyar *Materials Sciences and Engineering B103* (2003) 9-15.
- [123] I. Ozeroy, D. Nelson, A.V. Bulgakov, W. Marine, M. Sentis, *Applied Surface Science*, 212-213 (2003) 349-352.
- [124] D.P. Norton, Y.W. Heo, M.P. Ivill, K. I. S.J. Pearton, M.F. Chisholm, T. Steiner, *Mater.Today*, 7 (2004) 34.
- [125] F.K. Shan, Y.S. Yu / *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004) 1869–1872
- [126] E. Burstein; *Phys. Rev.* 93 (1954) 632.
- [127] T.S. Moss, *Proc; Phys. Soc. Lond. B* 67 (1954) 775.
- [128] Sang-Moo, Tomoaki Ikegami, Kenji Ebihara, Paik-Kyun Shin, *Applied Surface Science*, 253 (2006) 1522-1527.
- [129] Wei Lin, Ruixin Ma, Wei Shao, Bin Liu, *Applied Surface Science*, 253 (2007) 5179–5183.

- [130] R. T. Kersten. The prism-film coupler as a precision instrument Part I. Accuracy and capabilities of prism couplers as instruments. *Optica acta.*, 22 (1975) 503– 513.
- [131] R. T. Kersten. A new method for measuring refractive index and thickness of liquid and deposited solid thin film. *Optics Communications*, 13(3) (1975) 327–329.
- [132] E. Pelletier, F. Flory, and Y. Hu. Optical characterization of thin films by guided waves. *Applied Optics*, 28 (1989) 2918–2924.
- [133] En-Gang Fu, Da-Ming Zhuang, Gong Zhang, Wei-Fang Yang, Ming Zhao, *Appl. Surf. Sci.*, 217 (2003) 88–94.
- [134] Dong-Joo Kwak , Min-Woo Park , Youl-Moon Sung , *Vacuum* 83 (2009) 113–118
- [135] J. Hu, R.G. Gordon, *J. Appl. Phys.*, 71 (1992) 880.
- [136] A.F. Aktaruzzaman, G.L. Sharma, L.K. Malhotra, *Thin Solid Films*, 67 (1991) 198.

Liste des publications et communications

Publications :

- [1] **Fouad Kermiche**, Adel Taabouche, Faouzi Hanini, Sarah Menakh, Abderrahmane Bouabellou, Yacine Bouachiba, Tahar Kerdja, Chawki Benazzouz, Chawki Benazzouz, Mohamed Bouafia and Saad Amara, "Properties of Al-doped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition on Si(100) substrates", *International Journal of Nanoparticles*, 6, 93 – 102, 2013.
- [2] Adel Taabouche, Abderrahmane Bouabellou, **Fouad Kermiche**, Faouzi Hanini, Yacine Bouachiba, Azzedine Grid, Tahar Kerdja, "Properties of Co-doped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition on glass substrates", *Materials Science in Semiconductor Processing*, 28, 54-58, 2014.

Communications:

- [1] A. Taabouche, A. Bouabellou, **F. Kermiche**, F. Hanini and Y. Bouachiba, "Properties of Co-doped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition on glass substrates", *1st International Semiconductor Science and Technology Conference (ISSTC-2014)*, période du 13 au 15 janvier 2014, Istanbul (Turkey).
- [2] A. Taabouche, A. Bouabellou, **F. Kermiche**, F. Hanini, Y. Bouachiba and A.Grid; "Piezoelectric Co-doped ZnO thin films grown by pulsed laser using a series of high quality ceramic targets", *International Conference on Nanostructures for Sensing & Energy Conversion (NaSEC'14)*, période du 16 au 19 mars 2014, Alger (Algeria).
- [3] A. Taabouche, A. Bouabellou, **F. Kermiche**, F. Hanini, Y. Bouachiba and A.Grid, "C-axis Oriented ZnO piezoelectric thin films prepared by Pulsed Laser Deposition", *Séminaire National sur le Laser et ses Applications (SENALAP'2014)*, période du 11 et 12 mai 2014 Sétif (Algeria).

- [4] **Fouad. Kermiche**, Adel. Taabouche, Faouzi. Hanini, Sarah. Menakh, Abderrahmane. Bouabellou, Yacine. Bouachiba, Tahar. Kerdja, Chawki. Benazzouz, Mohamed. Bouafia, Saad. Amara, “Studies on structural properties of Al-doped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition on Si(100) substrates”, *The 11th Beam Injection Assessment of Microstructures in Semiconductors (BIAMS) international Workshop*, période du 25 au 28 June 2012, Annaba (Algeria).
- [5] **Fouad Kermiche**, Adel Taabouche, Faouzi Hanini, Sarah Menakh, Yacine Bouachiba, Abderrahmane Bouabellou, Tahar Kerdja, Mohamed Bouafia, Saad Amara, “Growth and characterization of undoped and Al-doped ZnO thin films on Si(111) substrats by PLD”, *First International Conference on New Materials and Active Devices (NMCA'2011)* , période du 23 au 25 may 2011, Oum El-Bouaghi (Algeria).
- [6] **Fouad Kermiche**, Adel Taabouche, Faouzi Hanini, Sarah Menakh, Abderrahmane Bouabellou, Tahar Kerdja, Yacine Bouachiba, “Effect of different substrates on structural and optical properties of ZnO thin films prepared by pulsed laser deposition (PLD)”, *Séminaire International sur la Physique des Plasmas (SIPP'2011)*, période du 13 - 17 February 2011, Ouargla (Algeria).
- [7] **F. Kermiche**, A. Taabouche, A. Bouabellou, T. Kerdja, “Structural and optical characterization of Al doped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition”, *E-MRS 2010 Spring Meeting, 11 J: Laser materials processing for micro and nano applications*, période du 09 au 13 May 2011, Strasbourg (France).
- [8] **F. Kermiche**, A. Taabouche, A. Bouabellou, T. Kerdja, “Effect of substrates on the structural and optical properties of ZnO thin films grown by pulsed laser deposition”, *E-MRS 2010 Spring Meeting, 11 J: Laser materials processing for micro and nano applications*, période du 09 au 13 May 2011, Strasbourg (France).

« Synthesis of ZnO thin films by Pulsed Laser Deposition and their physical characterisation »

Abstract

Our thesis aims to achieve and study of the physical properties (Structural, morphological, optical and electrical) of conductive and transparent thin layers of undoped zinc oxide (ZnO) and doped aluminum (AZO) prepared by the pulsed laser deposition technique (PLD) on glass and silicon substrates heated to 450°C. The source used is a KrF excimer laser (248 nm, 25 ns, 2 J/cm²). The structural study by X-ray diffraction (XRD) showed that these layers has a hexagonal crystal structure with a preferential growth according to the (002) orientation, and a decrease in grain sizes of about 40 to 25 nm with increasing aluminum doping rates of 0 to 5 at%. leading to a deterioration of the crystalline quality of the layers. The Atomic Force Microscope AFM was used to study the state of the surfaces and their roughness which was found to be between 3 and 15 nm. Rutherford backscattering spectroscopy RBS was used to determine the chemical composition and thickness of the prepared films, the layer thickness ranges from about 179-366 nm. Study by UV-visible spectrophotometry showed that the transmittance of the samples is around 75% in visible with an optical band gap varying from 3.23 to 3.36 eV when the content of Al doping increases from 0 to 5 at.%. Analysis by (M-Lines) helped us to extract approximate values for the refractive index of these layers, which is between 1.83 and 1.97, and thicknesses very close from those estimated by the RBS analysis, as well as the possibility of using the layers in the field of the optical waveguide. In addition to these results, the electrical measurements by (Hall Effect) have shown that all the layers prepared in this study are n-type semiconductor, and that, the aluminum doping increases the concentration of charge carriers and reduces resistance.

Keywords: ZnO thin films, aluminum doped ZnO, PLD, RBS, M-lines, Hall Effect

إعداد و دراسة فيزيائية لشرائح رقيقة من أكسيد الزنك المحضرة بطريقة الاستئصال الليزري.

ملخص

تمحورت هذه الرسالة حول تحضير و دراسة الخواص الفيزيائية (بنيوية، مرفولوجية، ضوئية و كهربائية) لشرائح رقيقة من أكسيد الزنك الشفافة و الناقلة، غير المطعمة ZnO و المطعمة بالألمنيوم AZO الموضوع على مساند من الزجاج و أخرى من السليسيوم بطريقة الإستئصال الليزري (PLD) و المسخنة حراريا في درجة حرارة $450^{\circ}C$. الشعاع المستعمل هو الليزر eximer KrF ($248nm, 25 ns, 2 J/cm^2$).

الدراسة البنيوية باستعمال إنحراف الأشعة السينية (DRX) بينت أن هذه الشرائح تتمتع ببنية بلورية سداسية مع نمو مفضل وفق الاتجاه (002) العمودي على سطح المساند، و أن حجم الحبيبات يتناقص من حوالي 40 إلى 25 nm عند تزايد نسبة التطعيم بالألمنيوم من 0 إلى 5% ذرياً، مما يؤدي إلى تدهور النوعية البلورية لهذه الشرائح. أما مجهر القوة الذرية AFM فقد استعمل لدراسة حالة السطوح و خشونتها التي تتراوح ما بين 3 إلى 15 nm. و استعملت مطيافية زرفورد (RBS) لتحديد التركيبة الكيميائية و سمك الشرائح الذي تراوح من حوالي 179 إلى 366 nm. و أثبتت الأشعة فوق البنفسجية المرئية (UV-Visible) أن شفافية العينات من رتبة 75% في المجال المرئي بعرض النطاق الممنوع يتغير ما بين 3,23 و 3,36 eV عندما تكون الشرائح مطعمة بالألمنيوم بصفة متزايدة من 0 إلى 5% ذرياً.

الدراسة باستعمال "مطيافية الخطوط السوداء M-Lines" ساعدت على استخراج قيم تقريبية لقرينة الإنكسار لهذه الشرائح المتروحة بين 1,83 و 1,97، و سمكها المتقارب جدا مع نتائج (RBS)، و كذا إمكانية استعمالها في مجال النقل أو التوجيه الضوئي (guidage optique).

بالإضافة إلى هذه النتائج، بينت تجارب القياسات الكهربائية "أثر هول (Effet Hall)" أن الشرائح المحضرة خلال هذه الدراسة، كلها نصف ناقلة من النوع n. و أن التطعيم بالألمنيوم يزيد من تركيز حوامل الشحنات و يقلل من المقاومة.

الكلمات المفتاحية: أكسيد الزنك، شرائح رقيقة، الألمنيوم، الإستئصال الليزري PLD، مطيافية زرفورد (RBS)، مطيافية الخطوط السوداء M-Lines، أثر هول (Effet Hall)

Résumé

Notre travail de thèse a pour objectif la réalisation et l'étude des propriétés physiques (Structurel, morphologique, optique et électrique) des couches minces d'oxydes de Zinc transparentes et conductrices non dopé (ZnO) et dopé au aluminium (AZO) déposés par la technique d'ablation laser pulsé (PLD) sur des substrats de verre et de silicium chauffés à 450°C.

La source utilisée est un laser excimer KrF (248 nm, 25 ns, 2 J/cm²).

L'étude structurale par la Diffraction des Rayons X (DRX) a montré que ces couches présente une structure cristalline hexagonale avec une croissance préférentielle suivant l'orientation (002), et une diminution des tailles des grains d'environ 40 à 25 nm avec l'augmentation du taux du dopage par Aluminium de 0 à 5% at. qui a conduit à une dégradation de la qualité cristalline de ces couches. Le microscope à force atomique AFM a été utilisé pour étudier l'état des surfaces et leur rugosité qui s'est avéré être comprise entre 3 et 15 nm. La spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford est utilisée pour déterminer la composition chimique et l'épaisseur des couches élaborées, qui varie d'environ 179 à 366 nm. La spectrophotométrie UV-visible a prouvée que la transmittance des échantillons est de l'ordre de 75% avec une largeur de la bande interdite varie entre 3.23 à 3.36 eV lorsque les couches sont dopées en aluminium 3 et 5%at. L'analyse en utilisant la Spectroscopie des lignes noires (M-Lines) a aidé à extraire des valeurs approximatives pour l'indice de réfraction de ces couches qui est entre 1.83 et 1.97, et des épaisseurs très proche de ceux estimés par RBS, ainsi que la possibilité d'utiliser ces couches dans le domaine du guidage optique. En plus de ces résultats, les mesures électriques par (Effet Hall) ont montrés que tous les couches préparés dans cette études sont semi-conductrices de type n, et que le dopage en aluminium augmente la concentration des porteurs de charge et réduit la résistance.

Mots clés : ZnO, couche mince, ZnO dopé aluminium, PLD, RBS, M-lines, Effet hall