

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة فرحات عباس، سطيف 1

Université Ferhat Abbas Sétif 1

## THÈSE

Présentée à l'institut d'optique et mécanique de précision pour l'obtention du

Diplôme de

### Doctorat 3<sup>ème</sup> CYCLE

Domaine : sciences et techniques

Filière: Optique et Mécanique de Précision

Spécialité: Optique et photonique

Par

Lameche Nor El Houda

## THÈME

*Effet du Laser et du milieu environnant de dépôt sur les performances des films des oxydes transparents*

Soutenue publiquement le 25/05/2017

### Devant le Jury

Président	AYADI Khaled	Pr.	Université FA Sétif 1
Rapporteur	BOUZID Said	Pr.	Université FA Sétif 1
Examineur	FERRIA Kouider	Dr.	Université FA Sétif 1
Examineur	KHELLADI Mohamed Redha	Dr.	Université BBA
Examineur	ABDESLAM Saad	Dr.	Université FA Sétif 1
Invité	HAMICI Melia	Dr.	Université FA Sétif 1



---

---

# REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été effectué au sein du Laboratoire d'optique appliquée, institut d'optique et mécanique de précision en collaboration avec le laboratoire de Dosage Analyse et Caractérisation de la Faculté des Sciences de l'université Ferhat Abas Setif1

Mes remerciements vont en premier lieu à Allah le tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a données pour l'achèvement de ce travail

Je remercie vivement mon directeur de thèse M.Bouزيد Said , Professeur à l'université de Sétif 1 pour m'avoir dirigé au cours de ce travail.

Mes vifs remerciements vont à Madame Hamici Melia maitre de conférence à l'université de Sétif 1 pour l'accueil qu'elle m'a réservé dans leur laboratoire et pour toute l'aide précieuse qu'elle m'a apportée lors de la réalisation de ce travail ainsi que pour ses qualités humaines et sa disponibilité, je lui en suis très reconnaissante .

Je remercie très sincèrement Monsieur Feria Kouider maitre de conférence à l'université de Sétif 1 pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et son aide dans la partie expérimentale "endommagement laser", je tiens à le remercier aussi d'avoir accepté de faire partie du jury.

Mes sincères remerciements sont adressés aux membres du jury : Monsieur Ayadi Khaled, Professeur à l'université de Sétif 1 qui m'a fait l'honneur de présider le jury de soutenance. Ensuite à Monsieur Khelladi Mohamed Redha maitre de conférences à l'université de Bordj Bou Arréridj d'avoir accepté de participer à ce jury de thèse.

Je tiens également à remercier Monsieur Boudissa Mokhtar, Professeur à l'université de Sétif 1 de m'avoir accueilli au sein du laboratoire « élaboration de Nouveaux Matériaux et leurs Caractérisations ».

Je tiens à remercier ma famille, et tout particulièrement mes parents, mes frères et sœurs qui m'ont toujours soutenu pendant ma vie et mes études.

Je remercie tous mes camarades et mes amies et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

---

---

---

## Sommaire

Introduction générale.....	1
<b>Chapitre I : OXYDE DE ZINC</b>	
I.1.Introduction.....	3
I.2.Oxyde de zinc (ZnO) .....	3
I.3. Propriétés des couches minces de ZnO.....	4
I.3.1.Propriétés structurales .....	4
I.3.2.Propriétés électriques .....	6
I.3.3.Structure électronique de bande .....	7
I.3.4. Propriétés optiques.....	8
I.3.5.Propriétés électromécaniques du ZnO .....	10
I.4.Les couches minces de ZnO et ZnO dopées .....	10
I.4.1.Dopage de ZnO par le Cobalt (Co) .....	12
I.4.2.Dopage de ZnO par Indium (In) .....	12
I.5.Applications du ZnO.....	13
I.5.1.Couches de revêtement anti UV - Vitrages intelligents .....	13
I.5.2.Diodes électroluminescentes LED .....	14
I.5.3.Capteurs de gaz .....	14
I.5.4. Oxyde transparent conducteur .....	15
I.5.5.Applications en spintronique .....	16
I.5.6.Applications optiques.....	17
<b>CHAPITRE II : TECHNIQUES DU DÉPÔT ET MÉTHODES DE LA CARACTÉRISATION</b>	
II.1.Introduction .....	19
II.2.Procédés de dépôt des couches minces .....	20
II.2.1.Dépôts physiques en phase vapeur (PVD).....	20
II.2.2.Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	22
II.2.3.procédé sol-gel .....	23
II.2.3.1.Processus réactionnels intervenant dans la formation du ZnO .....	24
II.2.3.2.Systèmes multi composants par voie sol-gel .....	25
II.2.3.3.Le processus de dépôt .....	26
II.2.3.3.1. Centrifugation ou spin-coating .....	26
II.2.3.3.2. Le dip-coating ou trempage-tirage.....	27
II.2.3.4.Traitement thermique des films .....	27
II.2.3.5.Influence de différents Paramètres sur et les propriétés des couches minces .....	28
II.3. Techniques de caractérisations utilisées .....	30
II.3.1.Diffraction des rayons X (DRX).....	30
II.3.2.Spectrophotomètre UV-visible-PIR.....	32
II.3.2.1.Mesure de l'épaisseur et les paramètres optiques.....	32
II.3.3.Microscopie à force atomique .....	34
II.3.4.Le microscope électronique à balayage (MEB).....	36
<b>CHAPITRE III : LE PHENOMENE DE L'ENDOMMAGEMENT LASER</b>	
III.1.Introduction .....	39
III.2. Les lasers de puissance.....	39
III.2.1. Génération de la lumière laser .....	40
III.2.1.1. Les lasers continus .....	40
III.2.1.2. Les lasers impulsions.....	40
III.2.2.Quelque type de laser puissant .....	41



III.2.2.1.Laser à CO <sub>2</sub> .....	41
III.2.2.2.Laser Nd:YAG .....	41
III.2.2.3.Laser Excimère.....	41
III.2.2.3.Laser à fibre .....	42
III.2.2.Paramètres d’irradiation laser.....	42
III.2.3.Interaction laser-matière.....	43
III.2.3.1.Interaction thermique .....	43
III.2.3.2.Interaction photoélectronique .....	44
III.2.3.3.Interaction mécanique .....	44
III.2.4.Endommagement laser dans les couches minces optiques minces .....	44
III.2.5.Définition du seuil d’endommagement et procédure de test.....	46
III.2.5.1.Procédure : 1-on-1 .....	47
III.2.5.2.Procédure : S-on-1 .....	48
III.2.5.3.Procédure : R-on-1 .....	49
III.2.5.4.Méthodes de Détection de l’endommagement .....	49
III.2.5.5.Paramètres influant sur le seuil d’endommagement laser .....	50
III.2.5.6.Dépendance du seuil d’endommagement.....	52
III.2.5.6.1.la durée de l’impulsion et la longueur d’onde.....	52
III.2.5.6.2.Méthode de dépôt .....	52

## **CHAPITRE IV : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS**

IV.1.Introduction .....	54
IV.2.Elaboration des couches minces d’oxyde de zinc .....	54
IV.2.1.Les étapes de préparations des films minces de ZnO .....	55
IV.2.1.1.Préparation de la solution pure .....	55
IV.2.1.2.Préparation de la solution dopé Indium et Cobalt .....	55
IV.2.1.3.Nettoyage du substrat .....	56
IV.2.1.4.Dépôt des couches minces de ZnO pures et dopées par In et Co .....	56
IV.3.Résultats.....	57
IV.3.1.Effet de % (In) sur les propriétés des couches minces de ZnO .....	58
IV.3.1.1.Effet sur la structure des couches minces de ZnO .....	58
IV.3.1.2.Effet sur les Propriétés optiques .....	59
IV.3.1.2.1.Effet sur la transmission optique .....	59
IV.3.1.2.2.Effet sur L’indice de réfraction .....	60
IV.3.1.2.3.Effet sur Les coefficients d'absorption ( $\alpha$ ) et d'extinction ( $k$ ) .....	64
IV.3.1.2.4.Effet sur les constantes diélectriques .....	65
IV.3.1.2.5.Effet sur l’énergie du gap optique .....	66
IV.3.1.3.Effet sur l’état de surface des couche minces de ZnO .....	67
IV.3.1.3.1.Analyse par Microscope à force atomique (AFM) .....	70
IV.3.1.4.Effet sur la morphologie des couches minces de ZnO (Analyse par MEB).....	70
IV.3.2.Effet de la % (Co) sur les propriétés des couches minces de ZnO .....	72
IV.3.2.1.Effet sur la structure des couches minces de ZnO.....	72
IV.3.2.2.Effet sur les Propriétés optiques .....	73
IV.3.2.2.1.Effet sur la transmission optique .....	73
IV.3.2.2.2.Effet sur L’indice de réfraction .....	75
IV.3.2.2.3.Effet sur Les coefficients d'absorption ( $\alpha$ ) et d'extinction ( $k$ ) .....	75
IV.3.2.2.4.Effet sur les constantes diélectriques .....	75
IV.3.2.2.5.Effet sur l’énergie du gap optique .....	75
IV.3.2.3.Effet sur l’état de surface et la morphologie de ZnO.....	76
IV.3.3.Effet de l’épaisseur sur les propriétés des couches minces de ZnO de CZN .....	80

---

IV.3.3.1.Effet de l'épaisseur sur les Propriétés structurales .....	80
IV.3.3.2.Effet de l'épaisseur sur les Propriétés optiques .....	83
IV.3.3.2.1.Effet sur la transmission optique .....	83
IV.3.3.2.2.Effet de l'épaisseur sur le coefficient d'absorption .....	84
IV.3.3.2.3.Effet de l'épaisseur sur le sur l'énergie du gap optique .....	85
IV.3.3.3.Effet de l'épaisseur sur le l'état de surface (analyse par AFM).....	87
IV.3.4.Le seuil d'endommagement LASER.....	89
IV.3.4.1.Conditions de test .....	89
IV.3.4.2.Seuil d'endommagement de couches minces de ZnO pur et IZN .....	91
IV.3.4.3.Seuil d'endommagement de couches minces IZN .....	94
IV.3.4.4.Seuil d'endommagement de couches minces CZN .....	95
IV.3.5.Etude comparative .....	95
<b>CONCLUSION GENERALE</b> .....	100
Bibliographie.....	101

## **INTRODUCTION GENERALE**

L'élaboration de matériaux sous forme de couches minces présente un intérêt majeur dans des domaines d'applications très variés [1]. Les oxydes sont une classe importante de matériaux pour diverses applications [2], puisque ils ont de nombreux avantages. En effet, ils permettent la formation de films denses, résistant à l'abrasion et présentant une très faible absorption résiduelle. Ces matériaux s'avèrent également chimiquement stables tout en étant peu sensibles à l'environnement. En outre, ceux-ci permettent d'accéder à une grande variété d'indice de réfraction.

A l'avant garde de ces matériaux, l'oxyde de zinc (ZnO) est un oxyde semi-conducteur transparent qui présente des propriétés très intéressantes. Parmi ces propriétés, l'importance de l'énergie de liaison de son exciton (60 meV), et de la largeur de sa bande interdite (3,37 eV), fait de lui un bon candidat pour des applications dans différents secteurs technologiques.

Dans ce contexte, nous avons choisi l'oxyde de zinc comme matériau de base. En effet, c'est un matériau relativement facile à déposer et surtout il se situe parmi les matériaux les plus intéressants du point de vue propriétés comparés aux autres matériaux [3,4].

De nombreuses techniques peuvent être utilisées pour le dépôt des couches minces du ZnO sur des substrats en verre tels que les procédés sol-gel [5,6], le procédé d'évaporation thermique [7], le dépôt par laser pulsé [8,9], le dépôt chimique en phase vapeur et le spray pyrolyse...etc. Comparée aux autres techniques de dépôt, le procédé sol-gel a plusieurs avantages : coût réduit et la capacité de préparer des films minces de grande qualité de surface à grande échelle, simple et économique. Les couches minces du ZnO produites avec cette technique peuvent être dopées avec une grande variété d'éléments.

L'objectif de ce travail de thèse est l'étude des différentes propriétés physiques des couches minces de ZnO pures et dopées par l'indium et Cobalt avec différentes concentrations.

Cette thèse, composée de quatre chapitres, est organisée de la façon suivante :

Le premier chapitre comprend un aperçu général sur les propriétés de ZnO en couche mince ainsi que ses principales applications dans les domaines technologiques.

Le deuxième chapitre concerne la présentation des méthodes d'élaboration et de dépôt ainsi que les techniques de caractérisation utilisées dans ce travail. L'élaboration des couches minces de ZnO avec et sans dopage a été réalisée par la méthode Sol-Gel par immersion (dip-coating). Plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées : la diffraction des rayons X DRX, la spectrophotométrie UV-Visible, la microscopie électronique à balayage MEB et la microscopie à force atomique AFM.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude du phénomène d'endommagement laser avec une brève description des différents types de laser de puissance et les méthodes métrologiques pour mesurer le seuil d'endommagement des couches minces élaborées (LIDT=Laser-Induced Damage Threshold).

Le quatrième chapitre est composé de la partie expérimentale qui consiste à élaborer en premier lieu, des différentes couches minces de ZnO pures et dopées avec l'indium et le cobalt (In et Co), puis les soumettre à diverses méthodes de caractérisation.

Les résultats obtenus concernant les propriétés structurales, morphologiques et optiques (indice de réfraction, coefficient d'absorption, coefficient d'extinction, les constantes diélectriques et le gap optique) sont présentés et discutés.

La deuxième partie de ce chapitre est consacré à l'endommagement laser des couches minces réalisées en déterminant l'effet de dopage sur l'initiation et la propagation de dommage causé par le flux laser. Le seuil d'endommagement (LIDT) des couches d'oxyde de zinc est déterminé par l'observation microscopique des sites irradiés pour calculer le nombre des sites endommagés afin de pouvoir tracer la courbe de probabilité en fonction de la fluence laser.

# CHAPITRE I :

## OXYDE SEMI-CONDUCTEUR TRANSPARENT : L'OXYDE DE ZINC

### I.1.Introduction

Un oxyde métallique, en générale, est un corps constitué d'atomes métalliques et d'atomes d'oxygène ( $M_1xM_2yO_z$ ), ou M est le symbole chimique de l'atome de Métal considéré, O le symbole de l'atome d'oxygène, "x" et "y" et "z" des entiers naturelles par exemples  $Al_2O_3$ ,  $ZnO$ ,  $MgO$ ,  $TiO_2$ ,  $HfO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $SnO_2$ ....etc.

Plusieurs oxydes métalliques sont transparents dans le domaine visible du spectre solaire (TL  $\approx$  85 % voire 90 %). Déposés en couches minces de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur, ils sont connus et utilisés depuis plus de cinquante ans. Ils ont la propriété d'être particulièrement stables, durs et adhérents à de nombreux substrats. La largeur de la bande interdite des oxydes transparents est l'énergie minimale qui doit être communiquée à un électron pour que celui-ci passe d'un état situé dans la bande de valence à un état situé dans la bande de conduction de l'oxyde. Pour les oxydes transparents, cette largeur de bande interdite est située dans le proche ultraviolet. C'est le cas de l'oxyde d'étain  $SnO_2$  ( $E_g = 3,5$  eV), de l'oxyde d'indium  $In_2O_3$  ( $E_g = 3,75$  eV) ou encore de l'oxyde de zinc  $ZnO$  ( $E_g = 3,3$  eV). L'énergie nécessaire à la transition électronique entre la bande de valence et la bande de conduction peut être apportée entre autre par des photons. Pour toutes les longueurs d'onde supérieures à celle correspondant à la bande interdite, le matériau est transparent; le gap des oxydes cité précédemment étant situé dans l'ultraviolet, ils sont donc transparents dans le domaine visible du spectre solaire [10].

Dans ce premier chapitre, on présente une étude bibliographique sur les propriétés et l'application de l'oxyde de zinc.

### I.2.Oxyde de zinc (ZnO)

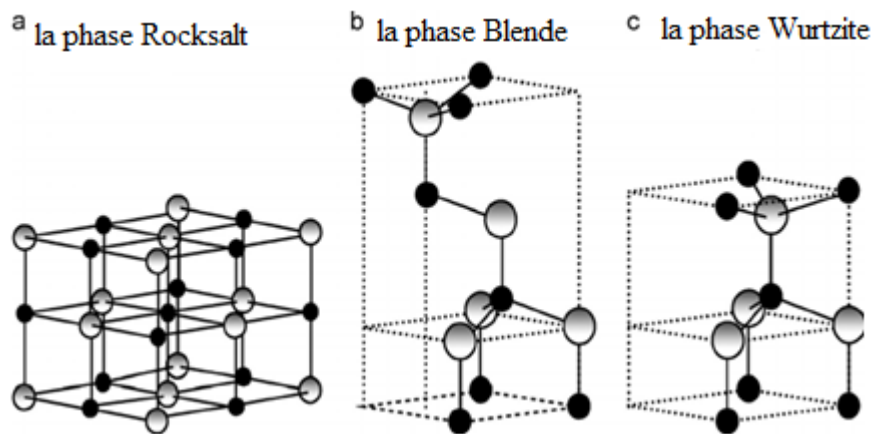
L'oxyde de zinc est un vieux semiconducteur de type n qui a été largement étudié pour ses nombreuses applications dans les domaines industriels et scientifiques tels que les revêtements antireflet, les cellules solaires, les guides d'ondes optiques, les transducteurs

piézoélectriques, les diodes électroluminescentes, les supports acousto-optiques et ainsi de suite [11,12]. L'oxyde de zinc a d'abord été étudié dans les années 70 [4]. Il est à nouveau étudié depuis quelques années en raison de ses propriétés fondamentales attractives [1].

### I.3. Propriétés des couches minces de ZnO

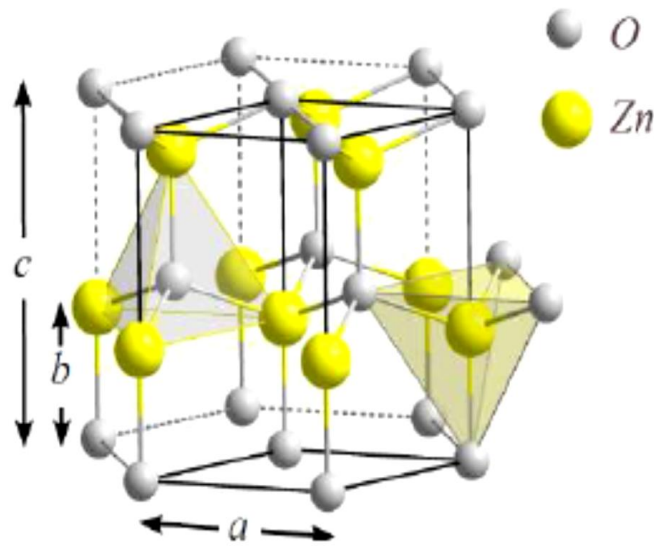
#### I.3.1. Propriétés structurales

L'oxyde de zinc (ZnO) appartient à la famille des semi-conducteurs binaires du groupe II-VI, connu sous le nom de 'zincite' qui se présente naturellement dans un état cristallin ayant plusieurs phases cristallographiques: la phase Rocksalt, la phase Blende et la phase Wurtzite (Figure I.1). Les sphères gris et noir ombrées désignent les atomes Zn et O respectivement.



**Figure I.1** : Les différentes phases cristallographiques de l'oxyde de zinc

Le ZnO en couches minces cristallise généralement dans la structure wurtzite (hexagonale) qui est définie comme étant la structure la plus stable thermodynamiquement à la température ambiante [13]. Le ZnO est fortement ionique, chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre. Les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40% du volume du cristal [14], laissant des espaces vides de rayons 0.95 Å. Il est possible que dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent occuper ces espaces vides, c'est-à-dire en position interstitielle. En fait, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de 0,11 Å dans une direction parallèle à l'axe c. La (Figure I.2) montre la répartition des atomes de Zn et de O pour former la structure cristallographique wurtzite de ZnO.



**Figure I.2:** Structure cristalline de ZnO (Wurtzite).

L'orientation des cristallites joue un grand rôle dans des éventuelles applications des couches minces. En effet, les films de ZnO avec une orientation (002) perpendiculaire à la surface du substrat et la plus favorable dans la structure de wurtzite et elle est particulièrement importante pour les applications piézoélectriques, alors que l'orientation (100) est préférée pour les applications optoélectroniques des oxydes conducteurs transparents (TCO) [15]. Les principales caractéristiques cristallographiques de ZnO sont représentées dans le (Tableau 1.1) :

Réseau	Hexagonal wurtzite
Paramètres de maille	$a=3,2499 (\text{Å})$ , $c=5.2060(\text{Å})$ $c/a= 1.6019$
Distance entre $O^{2-}$ et $Zn^{2+}$	Suivant l'axe c $d=1.96 (\text{Å})$ Pour les autres $d=1.98 (\text{Å})$
Rayon ionique	Voisins $Zn^{2+}=0,74 (\text{Å})$ $O^{2-}=1.38(\text{Å})$
Rayon atomique	$Zn=1.31 (\text{Å})$ $O=0.66(\text{Å})$

**Tableau 1.1:** Caractéristiques cristallographiques du ZnO [14]

### I.3.2. Propriétés électriques

Les propriétés électriques des couches minces du ZnO telles que la résistivité électrique, la concentration de porteurs de charges et la mobilité sont déterminées généralement par des mesures d'effet Hall [16]. La résistivité  $\rho$  est une grandeur physique d'intérêt selon les domaines d'applications visés. Pour des dispositifs optoélectroniques comme les cellules photovoltaïques, une faible résistivité est préférable afin de faciliter le transport du courant. Pour des applications de transduction électromécanique, une plus grande valeur de  $\rho$  est privilégiée pour éviter que les électrons libres masquent le champ électrique créé par effet piézoélectrique. Les propriétés électriques du ZnO dépendent de la méthode du dépôt et des conditions de préparations. La résistivité du ZnO s'étend sur plusieurs ordres de grandeurs, avec des valeurs s'étendant de  $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  à  $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$  [17, 18]. Par ailleurs, pour améliorer la conductivité du semi-conducteur de ZnO et donc diminuer sa résistivité, le dopage suivant est effectué:

- soit en modifiant la stoechiométrie de ZnO, par introduction d'atome de zinc en excès en position interstitielle, ou par création de lacunes d'oxygène (les centres créés se comportent alors comme des donneurs d'électrons) [19].
- soit en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente. Cette opération, selon le type de dopant, permet d'augmenter le nombre de porteurs de charges libres. Selon l'état de valence du dopant et le dopage des sites substitutionnels ou interstitiels au sein de la matrice de ZnO, la conductivité de ce matériau peut être de type N ou P.

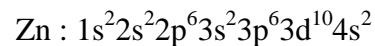
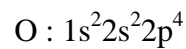
Pour le dopage de type N, l'introduction d'atomes donneur d'électrons entraîne l'apparition d'un niveau d'énergie situé juste sous la bande de conduction où l'énergie nécessaire pour que les électrons passent dans la bande de conduction est bien plus facilement atteinte que dans un semi-conducteur intrinsèque. Il est à noter que les éléments du groupe III du tableau périodique tel que (Al et Ga) peuvent être utilisés comme éléments de substitution de Zn. Lors du dopage de type P, l'introduction d'atomes accepteur d'électrons entraîne, de manière analogue, l'apparition d'un niveau situé au-dessus de la bande de valence où l'énergie à fournir aux électrons de valence pour passer sur ce niveau accepteur est faible, et le départ



des électrons entraîne l'apparition de trous dans la bande de valence. Par conséquent, il est difficile d'aboutir à un dopage de type P pour les semi-conducteurs à large gap [20].

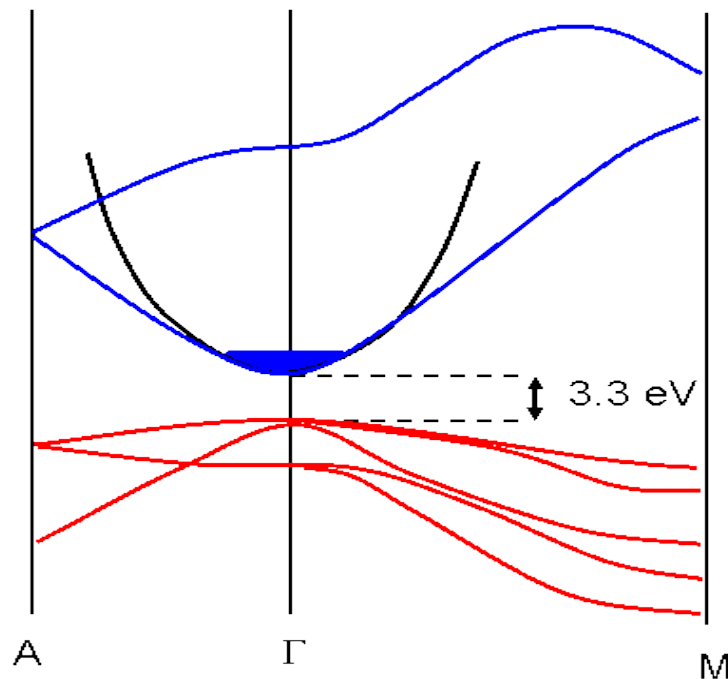
### I.3.3. Structure électronique de bande

Il est à rappeler 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 zone de conduction du semi-conducteur du ZnO.

La (Figure I.3) illustre l'allure de la structure de bande du ZnO. La structure électronique de bandes montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct [21], le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point  $\Gamma$ . La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3,3 eV.



**Figure I.3:** Structure de bande du ZnO [22].

### I.3.4. Propriétés optiques

L'oxyde de zinc fait partie de la famille des oxydes semi-conducteurs transparents ayant un indice de réfraction sous la forme massive égal à 2 [23]. Sous forme de couche mince, l'indice de réfraction varie entre 1,6 et 2,2 selon les conditions de préparation [24,25]. La forte transparence optique de ZnO dans le visible et proche-infrarouge du spectre de transmission est due à son large gap. Le seuil d'absorption de ZnO se situe dans le proche-ultraviolet aux environs de 380 nm ( $E_g=3.37$  eV) [26]. Selon les études théoriques et expérimentales, ZnO possède des propriétés de photoluminescence (PL) dans les régions UV-visible. L'émission UV ou l'émission excitonique à 380 nm due à la recombinaison de paire électron trou, tandis que les émissions dans la partie du visible sont dues aux défauts de ZnO [27]. Les propriétés optiques des couches minces dépendent fortement des conditions d'élaborations telles que la technique de dépôt, le traitement thermique appliqué, la qualité de surface des films, le type et la concentration de dopant.

Le Tableau 1.2 présente les propriétés optiques des couches minces de ZnO pur obtenues par différentes techniques de dépôt.

Méthode	D (nm)	(n)	(k)	T(%)	Eg (eV)	Ref
Sol gel	129.3	2.27	–	90	–	[28]
RFS	494	1.85	–	85	3.29	[29]
DCS	94-181	2.026-2.148	–	70-80	3.29-3.32	[30]
RFS	70	2.06	$1.00 \times 10^{-3}$	–	3.36	[21]
SP	100-300	1.6-2.2	0.04-0.011	90-98	3.21-3.31	[32]
FCVAD	100-363	1.981-2.02	0.01-0.04	80	3.25-3.30	[33]
PLD	420-650	2.045	–	–	–	[34]
RFS	350	2.00	–	90	3.27	[35]

**Tableau 1.2 :** Propriétés optiques des couches minces de ZnO pur obtenues par différentes techniques de dépôt, RFS : Reactive radio frequency sputtering (PVD), DC: direct current magnetron sputtering, SP : Spray Pyrolysis, PLD : Pulsed laser deposition, FCVAD : vacuum arc deposited

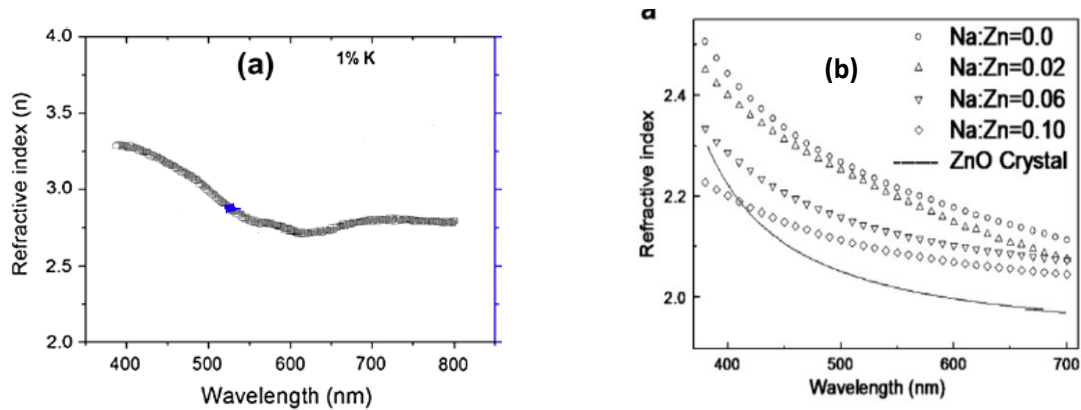
Les valeurs indiquées dans le Tableau 1.2 ne représentent qu'une petite partie de la vaste littérature sur les propriétés optiques des couches minces de ZnO.

Le dopage par d'autres éléments a été largement appliqué pour modifier les propriétés optiques des couches minces de ZnO vers des applications spécifiques. Certains de ces dopants ont été étudiés pour améliorer l'indice de réfraction des films minces de ZnO comme le montre le **Tableau 1.3**.

Dopant	Méthode	% Dopant	d (nm)	Eg(eV)	$\lambda$ (nm)	(n)	Ref
As	PLD	1-3 at%	162-240	–	620	1.87-2.02	[36]
Al	PLD	2at%	525	3.32	500	2.03	[37]
Ti	RFS	19-63at%	129-141	3.65-3.59	550	1.8-2.5	[38]
K	CBD	0- 1at%	1880- 4180	3.8-3.94	500	2-3	[39]
Co	PVD	0-0.1at%	–	3.28-3.03	600	2.2-2.8	[40]
Cr	R-e-beam	0- 7.7at%	62-125	3.32-3.19	400	2.2-2.65	[41]
TiO2	Sol gel	44.5-69%	62-147	–	500	1.78-2.1	[42]
PbS	Sol gel	0-33 mol%	50	–	530	1.86-2.85	[43]

**Tableau 1.3 :** Influence de quelques dopants sur l'indice de réfraction des couches minces de ZnO ,(CBD ;chemical bath deposition, R-e-beam : reactive electron beam evaporation)

La Figure I.4 montre un exemple de variation de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde pour des couches minces du ZnO dopé K [39] et ZnO dopé Na [44].



**Figure I.4:** Variation de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde des couches:  
(a)- ZnO:K et (b)- ZnO:Na.

### I.3.5. Propriétés électromécaniques du ZnO

L'oxyde de zinc appartient à la classe des matériaux piézoélectriques. La piézoélectricité du ZnO tire son origine de sa structure cristalline. Cette dernière appartient au groupe des matériaux qui ne présente pas de centre de symétrie. Dans ce cas, les barycentres des charges positives et négatives de sa maille élémentaire ne se superposent pas. Un dipôle électrique apparaît ainsi à l'intérieur du cristal et il est modulable par l'application d'une contrainte mécanique (effet piézoélectrique direct). L'interaction de ce dipôle électrique avec un champ électrique extérieur peut aussi déformer le cristal (effet piézoélectrique inverse) [45].

### I.4. Les couches minces de ZnO et ZnO dopées

Une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposée sur un autre matériau. Les propriétés physiques de couches minces sont différentes de celles des monocristaux. Les propriétés physiques comprennent les propriétés structurales, les propriétés électriques, les propriétés optiques, les propriétés mécaniques, etc. Le changement des propriétés structurales comprend le changement des paramètres du réseau, la taille des particules ou la granulométrie, les contraintes, la déformation... Le changement des propriétés optiques se produit en termes de changement de gap optique, de transmittance et des constantes optiques. De même, la façon dont le film est préparé affecte sa microstructure et ses propriétés [46].

Les couches minces d'oxyde de zinc pur ont certaines limitations dans leur application : par exemple, ils ne sont pas stables contre les environnements corrosifs et dans

l'environnement humide [46,47]. L'adsorption de l'oxygène dans les films modifie sa conductivité électrique et modifie également la morphologie de la surface. Pour stabiliser le système ZnO contre de tels changements et également pour élargir les zones potentielles où des films minces de ZnO peuvent être appliqués, des ions dopants doivent être incorporés pour obtenir certaines propriétés souhaitées telles qu'un intervalle de bande plus large ou plus étroite, une plus grande transmittance optique, une variation du point de fusion...etc. Par conséquent, les films de ZnO ont été dopés avec des métaux du groupe I, du groupe II, du groupe III et du groupe V du tableau périodique (voir Figure 1.5). En effet, les films de ZnO dopés présentent des propriétés structurales, électriques et optiques appropriées suivant leur perspective d'application potentielle. Les films de ZnO ont été dopés pour améliorer leurs propriétés avec le lithium (Li) [48], l'étain (Sn) [49], le cadmium (Cd) [50], le manganèse (Mn) [51], l'argent (Ag) [52], Le cuivre (Cu), le fer (Fe) [53], le gallium (Ga) [54], l'indium (In) [55], l'aluminium (Al) [56], le nickel (Ni) [57], etc.

Le dopage avec (Cu, Ag, Au) réduit l'émission dans la région UV et s'intensifie dans la région visible [58]. Le dopage avec de l'argent, phosphore et l'azote a été principalement réalisé dans le but d'obtenir une conductivité plus stable. Le dopage avec (Al, In) est particulièrement effectué pour obtenir une transparence élevée, une meilleure stabilité et une conductivité importante. D'autre part, le dopage de ZnO avec (Fe, Cu, Co) est réalisé pour étudier leurs propriétés magnétiques [59]. L'oxyde de cadmium possède une structure cubique et un gap de bande étroite directe de 2,3 eV, tandis que ZnO possède un gap de large bande de 3,3 eV. Par conséquent, il est possible de modifier les propriétés physiques de ZnO lors du mélange avec CdO ou avec le dopage par Cd. Bien que le ZnO dopé au cadmium soit l'un des candidats prometteurs dans le domaine de l'optoélectronique et aussi pour la fabrication de dispositifs à base de ZnO. Le dopage avec Aluminium (AZO) est principalement réalisé pour obtenir une transparence, une stabilité, une conductivité élevées et aussi parce qu'il améliore les propriétés de détection des gaz des films minces de ZnO, qui ont d'importantes applications industrielles pour la détection de gaz dangereux. Les films AZO ont des applications potentielles dans les cellules solaires, les dispositifs d'affichage, des revêtements optiques, des capteurs chimiques, etc. En conséquence, la synthèse de films minces AZO polycristallins a été largement réalisée utilisant différentes techniques. Les propriétés microstructurales et optiques de ZnO sont très sensibles à la méthode de préparation des couches, au type et à la quantité de dopants. Ainsi,

la synthèse et la caractérisation de films minces de ZnO dopés par différentes techniques ont attiré une attention considérable.

#### **I.4.1. Dopage de ZnO par le Cobalt (Co)**

Le cobalt (Co) est un élément chimique de poids atomique 58,9. Il est insoluble dans l'eau, mais soluble dans les acides. L'oxyde du cobalt est un semi-conducteur du p-type avec un gap optique direct de 1.48 à 2.19 eV [60]. Le cobalt a deux oxydes courants : CoO et Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Le monoxyde de cobalt (CoO) a deux structures : le rocksalt et l'hexagonal wurtzite [61]. Le CoO se présente sous forme de cristaux rouge à vert-olive ou de poudre grise à noire avec une température de fusion de 1935 °C. L'oxyde de zinc favorise le développement de la coloration du cobalt [62]. Le Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> c'est la forme la plus favorable thermodynamiquement du cobalt, il a une structure de spinell normal [61]. En solution aqueuse, la forme stable du cobalt est l'ion Co<sup>2+</sup>. Le dopage de ZnO avec des ions de métaux de transition tel que Co (substitution des ions Zn<sup>+2</sup> par des ions Co<sup>+2</sup>) induit des propriétés magnétiques en raison de ses applications possibles dans le domaine de la spintronique.

#### **I.4.2. Dopage de ZnO par l'Indium (In)**

L'indium (In) est un élément chimique de numéro atomique 49. Le rayon atomique de l'indium avoisine 1,50 Å. L'oxyde d'indium In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est un semi-conducteur du n-type avec un gap optique direct entre 3,55 eV et 3,75 eV. L'oxyde d'indium est caractérisé par sa structure cubique, une transparence et conductivité élevée, avec une température de fusion de 1910°C [63]. Le besoin de dispositifs optoélectroniques à bas coût et à haute performance a poussé au développement des couches minces d'oxydes conducteurs transparents avec des propriétés optiques et électriques améliorées. Récemment, l'oxyde de zinc dopé indium a été activement étudié.

**TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS**

Le tableau périodique des éléments est présenté avec une mise en évidence de l'élément Fer (Fe). Les informations relatives à l'élément Fe sont :

- Masse atomique : 55.845
- Numéro atomique (nombre de protons dans le noyau) : 26
- Symbole chimique : Fe
- Nom : fer

Le tableau est coloré par groupes d'éléments :

- metaux alcalins (bleu clair)
- alcalino-terreux (orange)
- metaux pauvres (jaune)
- metaux de transition (vert)
- metalloïdes (orange foncé)
- non métaux (bleu foncé)
- halogènes (rouge)
- gaz rares (gris)

Source : IUPAC, Wikimedia Commons

Figure I.5: Tableau périodique des éléments

### I.5. Les applications du ZnO

Les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de ZnO, citées précédemment, permettent d'envisager son emploi dans de nombreux domaines. Le ZnO en couches minces a de multiples applications :

#### I.5.1. 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 trouvé que les couches minces de ZnO présentent des propriétés électrochromes: 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, l'éclaircissement à l'intérieur d'une pièce équipée avec ce type de fenêtres pourrait être contrôlé [64].

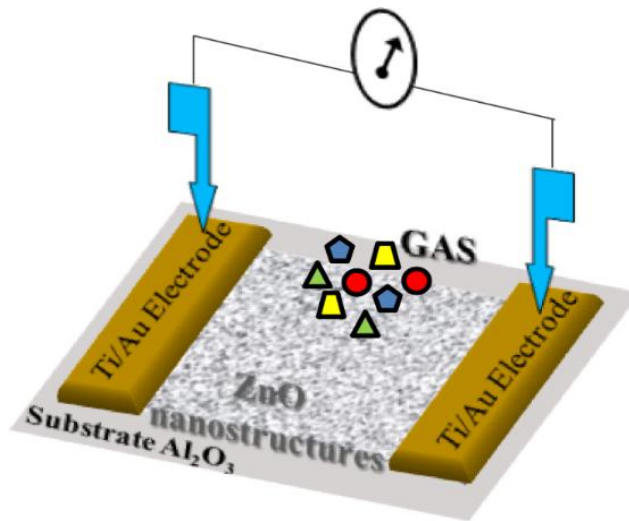
### I.5.2. Diodes électroluminescentes LED

Dans le domaine des diodes électroluminescentes (LED), l'oxyde de zinc est un prétendant intéressant grâce à sa valeur de gap qui se situe dans l'UV et permettrait l'obtention de diodes émettant dans le domaine UV. Grâce à l'énergie de son premier exciton de 60 meV, valeur bien supérieure à l'agitation thermique à 25°C qui est voisine de 25 meV, il est possible d'envisager la fabrication d'un laser solide émettant dans l'UV et fonctionnant à température ambiante. La possibilité de générer de la lumière laser à partir de nanofils de ZnO permet également d'envisager la réalisation de nanolaser. La possibilité de doper le ZnO par d'autres éléments tel que Mg permet de moduler la valeur du gap et ainsi obtenir des lasers ou des diodes avec des valeurs de gap prédéfinies [27].

### I.5.3. Capteurs de gaz

Les oxydes métalliques tels que SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou ZnO sont des semi-conducteurs à grand gap dont la conductivité dépend fortement de la nature du gaz environnant. En présence de certains gaz, les propriétés électriques des TCO peuvent changer. En effet, le gaz considéré s'adsorbe à la surface de la couche mince et la molécule adsorbée peut capturer un électron libre ce qui conduit à une réduction de la conductivité électrique. Le rapport entre les résistivités avant et après le contact avec le gaz est appelé sensibilité du capteur. Le gaz à détecter n'est pas nécessairement adsorbé à la surface du capteur, il peut venir perturber les espèces oxygénées déjà existantes à la surface de la couche et perturber ainsi indirectement la résistivité électrique. L'oxyde de zinc (ZnO) permet aussi de réagir avec d'autres gaz. Ainsi la présence d'un gaz réducteur (CO, H<sub>2</sub>...) va engendrer une augmentation de la conductivité de la couche de ZnO alors que la présence d'un gaz oxydant se traduira par un comportement inverse. Le seuil de détection, la reproductibilité, la stabilité dans le temps sont étroitement liés aux matériaux employés, qu'il s'agisse de leur composition, de leur morphologie ou de leur état de surface. Des capteurs de gaz à base de l'oxyde de zinc (ZnO) ont été utilisés pour la détection du dioxyde d'azote (NO<sub>2</sub>) ou du monoxyde de carbone (CO) [27].





**Figure I.7 :** Schéma de capteur de gaz à base de ZnO [65].

#### I.5.4. Oxyde transparent conducteur

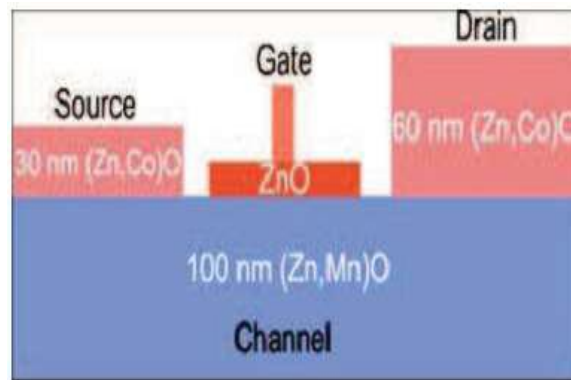
L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau qui fait partie de la famille des oxydes transparents conducteurs (TCO) [66]. La non-toxicité et l'abondance sur terre font de lui un candidat idéal comme contact électrique transparent pour les cellules solaires en couches minces. Un TCO est un oxyde à la fois transparent et conducteur. De nombreux matériaux sont actuellement utilisés comme TCO, nous citons :  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ , ZnO,  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ ,  $\text{CdSnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  (ITO),  $\text{ZnO}:\text{Al}$ ,  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ ,  $\text{SnO}_2:\text{Cd}$ ,  $\text{SnO}_2:\text{F}$ ,  $\text{ZnO}:\text{Al}$ ,  $\text{CdInO}_x$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{F}$ ...etc [67]. L'obtention de tels matériaux présentant un bon compromis entre transparence à la lumière visible et une bonne conductivité électrique constitue un enjeu industriel important.

Le facteur de qualité  $Q$  d'un film mince TCO peut être défini comme le rapport entre la conductivité électrique et l'absorbance optique dans le visible. Roy G. Gordon [68], a calculé les facteurs de qualité des TCO les plus utilisés. Les résultats montrent que le ZnO dopé fluor ( $\text{ZnO}:\text{F}$ ) et le  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$  présentent la plus grande valeur de  $7 \Omega^{-1}$ , suivi du ZnO dopé aluminium ( $\text{ZnO}:\text{Al}$ ) avec un facteur de  $5 \Omega^{-1}$  puis vient l'indium dopé étain ITO ( $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ) avec un facteur de  $4 \Omega^{-1}$ . La majorité des dispositifs utilisent l'ITO comme TCO, mais sa toxicité a poussé les scientifiques à rechercher d'autres matériaux susceptibles de le remplacer. Des travaux récents [69], ont établie une étude comparative entre les propriétés de l'ITO et du ZnO. Avec un dopage approprié et des conditions expérimentales optimales, le ZnO est arrivé à rivaliser avec l'ITO, Il se peut même qu'il le remplace complètement à l'avenir d'autant plus qu'il est non toxique et présente des propriétés de transparence et de

conduction similaire. Tadatsugu Minami [70], a également traité la possibilité de remplacer l'ITO par d'autres TCO pour l'application dans les dispositifs à cristaux liquides LCDs (liquide cristal displays). A la fin de son étude détaillée introduisant plusieurs candidats, il a trouvé que le meilleur matériau susceptible de remplacer l'ITO est le ZnO dopé Al (AZO). De ce fait, le ZnO est devenue un concurrent redoutable pour l'ITO, il est désormais utilisé comme substrat dans beaucoup de dispositif comme les OLEDs (organic light emitting diodes), les cellules solaires,...etc.

### **I.5.5.Applications en spintronique**

La spintronique est un domaine relativement récent qui exploite l'influence du spin sur la conduction électrique. Son origine est issue de recherches fondamentales sur les propriétés de transport des métaux ferromagnétiques. Elle s'est développée en 1988 après la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) qui est aujourd'hui en pleine expansion. 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 dans la lecture des disques durs. Pour obtenir des matériaux fortement polarisés en spin à température ambiante, une approche consiste à synthétiser de nouveaux oxydes ferromagnétiques à haute température en dopant des oxydes semi-conducteurs non magnétiques avec des ions magnétiques. On obtient ainsi des oxydes magnétiques dilués ("Diluted Magnetic Semi-conductor" DMS), il a noté que TiO<sub>2</sub> ou ZnO dopés Co sont parmi les utilisés. Un dispositif emblématique du développement récent de la spintronique, basé sur les propriétés ferromagnétiques de matériaux DMS, est le Transistor de Spin à Effet de Champ (SFET). La Figure I.8 montre un exemple de transistor SFET réalisé à partir d'oxyde de zinc dopé [71].



**Figure I.8 :** Représentation schématique d'un transistor de spin à effet de champ réalisé à partir d'oxyde de zinc dopé [71].

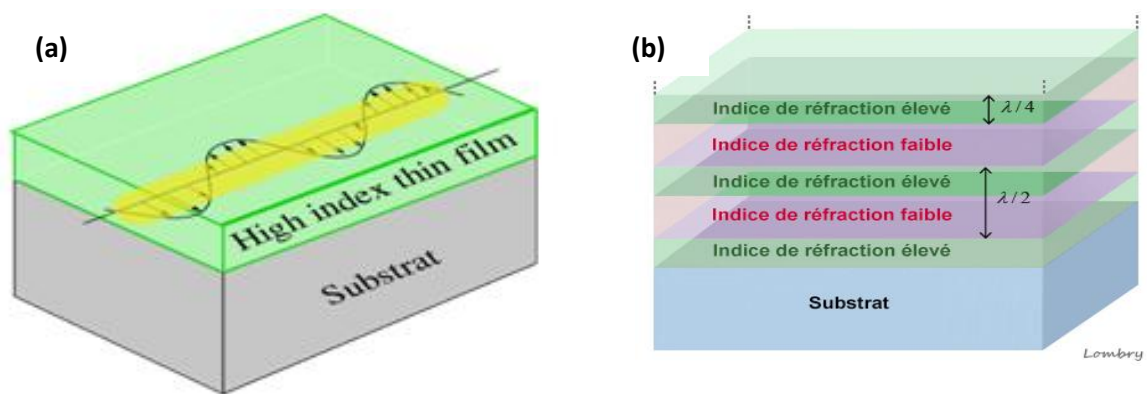
### I.5.6. Applications optiques

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur multifonctionnel caractérisé par une grande stabilité chimique, thermique et mécanique avec une dureté et photo-stabilité élevées [72]. Optiquement, le ZnO est un semi-conducteur transparent d'environ 90% avec une large bande interdite de 3,2 eV semblable à celle du  $\text{TiO}_2$  [73] et un indice de réfraction élevé variant de 1.7 à 2.2. De nombreuses technologies en photonique utilisent des matériaux en couche mince à indice de réfraction élevé (typiquement supérieur à 1,65) pour améliorer la performance des dispositifs optiques et les circuits optiques à guide d'ondes [74,75]. Dans les applications photovoltaïques, des revêtements anti-réflexion comprenant des films minces à indice de réfraction élevé sont utilisés dans les cellules solaires pour piéger la lumière incidente et augmenter la quantité de lumière couplée dans la cellule solaire [76,77]. Les couches minces antireflets (ARC) de ZnO se trouvent parmi les meilleurs revêtements qui améliorent les propriétés optiques des cellules solaires [73].

Dans les capteurs optiques à base de guides d'onde, une couche mince à haut indice de réfraction déposée sur la surface du guide augmente les limites des détections [78,79].

L. Znaidi et al [80] ont appliqué les films de ZnO déposés par sol-gel dip-coating pour réaliser des guides d'ondes plans. Dans les composants optiques, les revêtements optiques multicouches à contraste d'indice de réfraction (faible-élevé) sont largement utilisées pour la fabrication des filtres optiques, des miroirs et des revêtements antireflets [81,82].

Le dopage extrinsèque a été largement appliqué pour modifier les propriétés optiques des films minces de ZnO vers des applications spécifiques puisque ZnO constitue un matériau de premier choix à cause de ses propriétés optiques exceptionnelles. Certains de ces dopants ont réussi à augmenter l'indice de réfraction des films ZnO comme le montre le Tableau 1.3 présenté précédemment. En plus de l'élévation de l'indice de réfraction, les exigences importantes pour ces matériaux comprennent aussi la bonne qualité de la surface optique et la transparence élevée [83].



**Figure I.9** : les revêtements optiques à différents indices:

(a) Guide d'onde planaire optique, (b) Revêtement optique multicouche

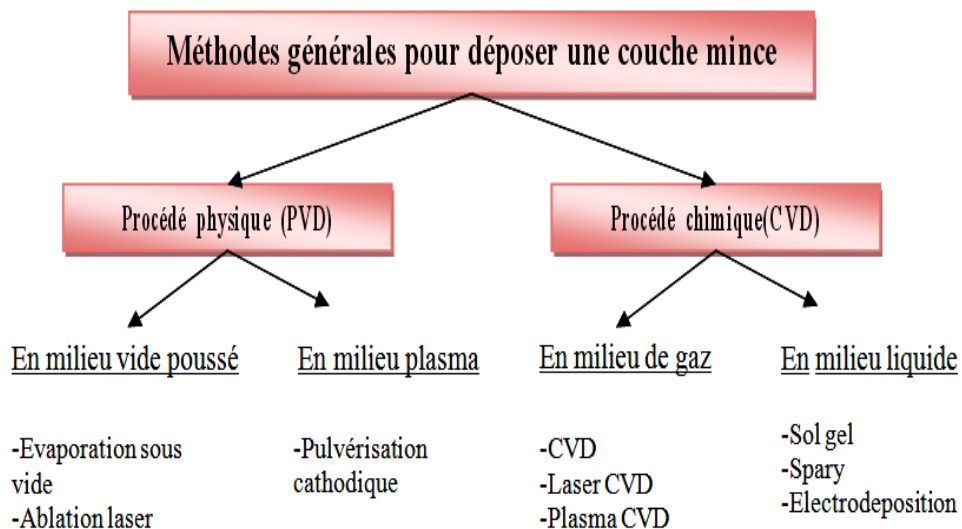
## CHAPITRE II :

### TECHNIQUES DU DÉPÔT ET MÉTHODES DE CARACTÉRISATION

#### II.1.Introduction

Les couches minces de ZnO peuvent être préparées par différentes techniques de dépôt physiques ou chimiques, telles que le dépôt chimique en phase vapeur [84,85], par ablation laser [86,87], par pyrolyse ou pulvérisation d'un aérosol [88,89], par le procédé sol-gel [5,90], par la technique de pulvérisation cathodique [91,92], etc, comme le montre la Figure II.1.

Dans ce chapitre, nous allons présenter quelques techniques de fabrication des couches minces. Nous décrirons ensuite en détail la méthode sol-gel comme technique de synthèse chimique des couches minces d'oxydes métalliques et plus particulièrement les couches minces de ZnO. Ensuite, nous présentons le principe et l'intérêt des différentes techniques utiliser pour caractériser les couches minces déposées de point de vue structural et morphologique telles que la Diffraction de Rayons X (DRX), la spectrophotométrie UV-VIS-PIR, la Microscopie Electronique à Balayage (MEB), la microscopie à force atomique (AFM).



**Figure II.1** : Techniques de dépôt des couches minces.

## II.2. Procédés de dépôt des couches minces :

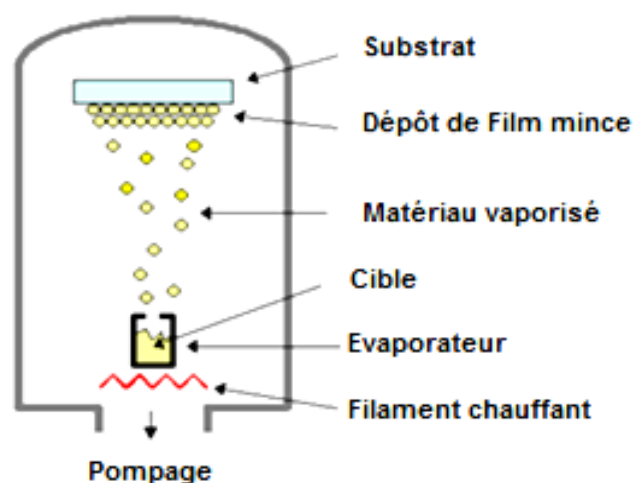
### II.2.1. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD) :

Les procédés par PVD (Physical Vapor Deposition) regroupent principalement l'évaporation sous vide, l'ablation laser et la pulvérisation sous toutes ses formes. Dans la réalisation d'une couche, les trois étapes suivantes sont distinguées:

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

- **L'évaporation sous vide**

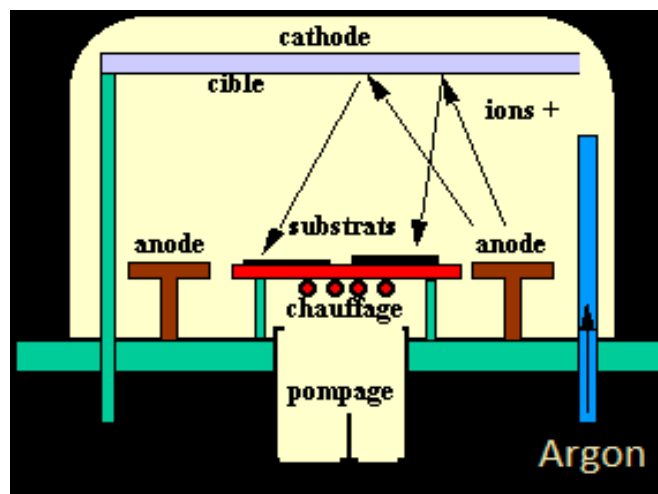
Les vapeurs du matériau à déposer sont obtenues en chauffant celui-ci par différents moyens: effet Joule, induction (couplage d'une génératrice haute fréquence), canon à électrons, faisceau laser ou arc électrique. L'évaporation thermique est effectuée sous un vide poussé (pression de l'ordre de  $10^{-4}$  à  $10^{-6}$  Torr) dans le but d'augmenter sa vitesse d'injection des espèces à déposer (Figure II.2). Différentes couches minces de ZnO dopé ou non, ont été préparées avec succès par évaporation thermique sous vide [93,94].



**Figure II.2:** Principe d'évaporation thermique sous vide

- **La pulvérisation cathodique :**

Dans cette méthode, le substrat est mis dans une enceinte contenant un gaz (en général de l'Argon) à basse pression, dans lequel une décharge électrique est provoquée. Cette décharge a pour but d'ioniser les atomes de gaz. Les ions ainsi obtenus sont accélérés par une différence de potentiel et viennent bombarder une cathode constituée du matériau à déposer (cible). Sous l'impact des ions accélérés, des atomes sont arrachés à la cathode et sont déposés sur le substrat (Figure II.3). Dans certains cas, on introduit dans l'enceinte, en plus de l'argon, un gaz qui va réagir chimiquement avec les atomes pulvérisés pour former et obtenir le matériau désiré. L'avantage de la méthode de pulvérisation cathodique est de pouvoir réaliser des dépôts sous atmosphères contrôlées. Cependant, le coût élevé de l'installation, associé à un faible taux de production fait de la pulvérisation cathodique une technique réservée à des applications spécifiques réduites.

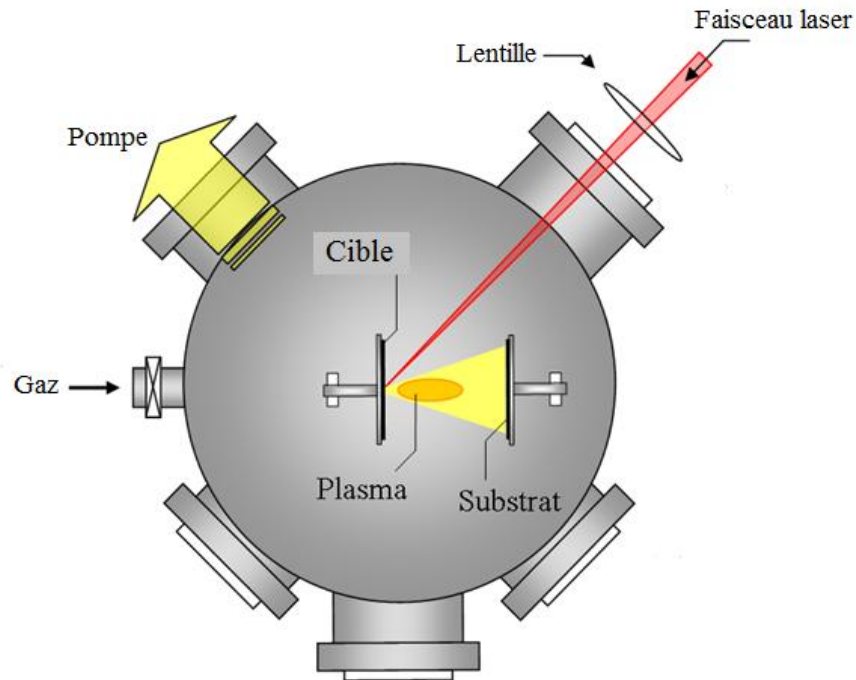


**Figure II.3:** Schéma de principe d'un pulvérisateur cathodique (sputtering).

- **Ablation laser :**

L'ablation laser (Pulsed Laser Deposition, PLD) est une technique de dépôt qui utilise un faisceau laser impulsionnel (Figure II.4). Le faisceau est focalisé sur une cible placée dans une enceinte sous ultra-vide. Les impulsions laser permettent la vaporisation de matériaux sous forme de plasma. Le panaché de matière ainsi éjectée perpendiculairement à la cible vient se condenser sur un substrat placé en vis-à-vis pour former un revêtement [95]. Cette

technique, connue depuis plus de 20 ans, a prouvé toute son efficacité concernant le dépôt d'une large variété de matériaux [96].



**Figure II.4:** Schéma de principe d'un système d'ablation laser.

### II.2.2. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) :

La méthode CVD (Chemical Vapor Deposition) permet généralement d'effectuer des dépôts de matériaux sur un substrat suite à une réaction chimique en phase vapeur. Le dépôt est réalisé à partir d'une phase gazeuse du matériau qui réagit sur le substrat. Le substrat est lui-même généralement chauffé afin de fournir une énergie d'activation qui est importante au déclenchement de la réaction chimique (de décomposition ou de combinaison), permettant ainsi une mobilité suffisante des atomes pour former la structure désirée. Il existe plusieurs procédés d'utilisation de cette technique :

- CVD statique ou dynamique
- CVD à pression atmosphérique
- CVD basse pression (LPCVD) 'Low-Pressure Chemical Vapor Deposition'
- CVD assistée par plasma (PECVD) 'plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition' 'ou laser (LECVD).



L'un des inconvénients majeurs de la CVD est la température nécessaire à l'activation de la réaction en surface, qui peut dépasser 1000°C et entraîner des modifications des propriétés du substrat. Afin de diminuer la température du substrat, les expérimentateurs ont développé LPCVD et PACVD avec un chauffage très localisé [97].

### II.2.3. Procédé sol-gel :

Le procédé sol-gel, correspondant à l'abréviation "solution-gélification", s'apparente à celui qu'utilisent les chimistes pour fabriquer un matériau polymère. Plus précisément, un réseau macromoléculaire d'oxyde sera créé lors de l'hydrolyse et de la condensation de précurseurs moléculaires.

Le processus sol-gel est connu depuis plus de 150 ans grâce aux travaux d'Ebelmen [98] qui a été le premier à décrire la synthèse de la silice à partir d'un alkoxyde de silicium.

La méthode de dépôt sol-gel se rapporte à un procédé simple en utilisant des précurseurs chimiques qui peuvent produire des couches minces avec une grande pureté et une bonne homogénéité à une température ambiante et à une pression atmosphérique. Le procédé a été largement utilisé pour la fabrication d'oxydes métalliques tels que ZnO [99], SnO<sub>2</sub> [100], TiO<sub>2</sub> [101], ZrO<sub>2</sub> [102] ainsi que d'autres oxydes. L'avantage de cette méthode est qu'elle répond à la demande d'un faible coût, en plus d'être une des techniques les plus souples pour la préparation de films minces.

La réaction Sol-Gel se fait en deux étapes essentielles: la synthèse du « sol » puis la formation du « gel ». Un sol est défini comme étant une dispersion stable dans un liquide de particules colloïdales. La synthèse d'un « sol » se fait à température ambiante par ajout d'eau ou d'alcool dans une solution organique acidulée ou basique contenant des précurseurs, c'est la réaction d'hydrolyse. Par la suite, l'évolution du « sol » en un « gel » est effectuée par le biais de réactions de condensation en un réseau tridimensionnel à viscosité infinie.

Afin de préparer les solutions de départ, plusieurs éléments chimiques sont utilisés. Chacun de ces éléments est capitale pour la préparation de la solution précurseur, une modification de la composition ou un dosage inadéquat peut conduire à une solution inutilisable, cette dernière peut se précipiter, recristalliser ou encore s'évaporer rapidement. De ce fait, plusieurs essais doivent être entrepris afin d'ajuster au mieux la composition de la solution ainsi que la quantité de produits ajoutés [66].

La solution est constituée d'un soluté (précurseur), d'un solvant et d'un catalyseur. Les précurseurs les plus utilisés dans la fabrication du ZnO sont le nitrate [103] et l'acétate de zinc [104,105]. L'acétate de zinc déshydraté a pour avantage de donner une cristallisation plus homogène et moins aléatoire que le nitrate [106]. L'acétate de zinc déshydraté est un sel métallique de formule générale  $M(OR)_n \cdot 2H_2O$  ou M représente le zinc de valence  $n=2$  et R une chaîne alkyle de type  $(C_nH_{2n+1})$ .

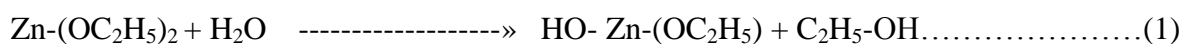
Beaucoup de solvants ont été utilisés dans la fabrication du ZnO, notons l'éthanol [107], le méthanol [108], l'isopropanol [109] et le deux 2-methoxyethanol [110]. Les catalyseurs peuvent être des amines comme le monoethanolamine (MEA) [111] et le diethanolamine (DEA) [112] ou des acides comme l'acide acétique ou l'acide chlorhydrique [113].

### II.2.3.1. Processus réactionnels intervenant dans la formation du ZnO :

Par définition, l'état colloïdal est un état de la matière demi-liquide. Une solution colloïdale est une dispersion de la matière dans un liquide (solvant). L'obtention d'une telle solution est régie par un phénomène de solvation. La solvation est une proche association entre les molécules du solvant et les molécules ou les ions du soluté. La stabilité d'une solution colloïdale résulte de l'équilibre entre les interactions attractives et répulsives qui s'exercent entre les particules. Le principe de la méthode sol-gel est tout autre. En effet, ce procédé fait appel à des précurseurs moléculaires en solution qui se transforment progressivement en un réseau d'oxydes par des réactions de polymérisation.

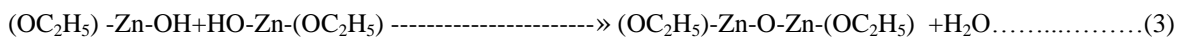
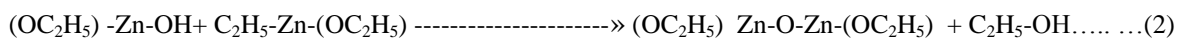
La solution de départ est constituée d'un précurseur généralement un alcoxyde métallique, par exemple le  $Zn-(OC_2H_5)_2$ . Les réactions intervenant dans la formation de l'oxyde de zinc sont l'hydrolyse et la condensation.

- L'hydrolyse d'une substance est sa décomposition par l'eau grâce aux ions  $H^+$  et  $OH^-$  provenant de la dissolution de l'eau. L'hydrolyse de l'alcoxyde  $Zn-(OC_2H_5)_2$  va s'accompagner d'une consommation d'eau, d'une libération d'alcool et de la formation des groupements hydroxyles ( $HO-Zn-(OC_2H_5)$ ) comme le montre la réaction chimique suivante :



- Durant la condensation, certains groupements hydroxyyles (HO-Zn (-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)) générés au cours de l'hydrolyse réagissent entre eux en donnant une molécule d'eau (réaction 3 dite réaction d'oxolation), alors que d'autres réagissent avec des molécules d'alcoxyde Zn (-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) qui n'ont pas encore réagi en donnant une molécule d'alcool (réaction 2 dite réaction d'alcoxolation). Les deux réactions d'oxolation et d'alcoxolation entraînent la création des ponts (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) -Zn-O-Zn-(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) où chaque atome d'oxygène devient un pont reliant deux atomes de Zinc.

A température ambiante, les deux réactions s'écrivent de la manière suivante:



Au cours de l'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation, il y a création d'amas polymériques dont la taille croît avec le temps, lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie (taille critique), la viscosité devient également infinie ce qui entraîne le point de transition sol-gel. A partir de ce point, l'amas continue à évoluer en incorporant les groupements polymériques plus petits. Une fois que toutes les liaisons ont été utilisées, les réactions d'hydrolyse et de condensation s'achèvent et le gel est formé [66].

### II.2.3.2. Systèmes multi composants par voie sol-gel :

Il existe de nombreux exemples de synthèse par voie sol-gel faisant appel à plusieurs éléments chimiques distincts.

- **Cas du dopage :**

Les propriétés de certains matériaux oxydes peuvent être modifiées de façon importante en fonction de la présence d'une quantité d'éléments dopants. Le dopage d'un élément de base dans un système sol-gel est une situation extrêmement classique qui est facilement réalisable en pratique. Le dopant pouvant être apporté soit via un précurseur alcoxyde soit par un sel métallique (un chlorure ou un nitrate) [114].

- **Cas des oxydes mixtes ou des systèmes multi-phases :**

La formation des composés tels que les oxydes mixtes ou les systèmes multi-phases implique généralement l'apport d'une quantité importante d'au moins un deuxième élément chimique (contrairement au cas du dopage) [114].

### II.2.3.3. Le processus de dépôt :

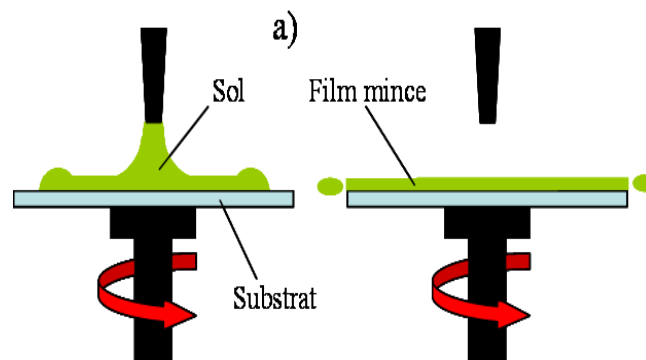
L'utilisation de solutions aptes à subir une transition sol-gel décrites précédemment permet l'élaboration de couches minces d'épaisseurs de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres. Cette variation d'épaisseur est possible grâce à la souplesse du procédé. L'élaboration de couches minces par la voie sol-gel permet la fabrication de :

- films protecteurs,
- films conducteurs (Oxydes Transparents Conducteurs),
- films anti-reflets.

Plusieurs méthodes ont été développées pour le dépôt des couches minces par voie sol-gel sur un substrat donné. Le choix de la méthode de dépôt dépend des caractéristiques du substrat telles que sa géométrie ou sa taille. Les méthodes présentées dans cette section sont les plus utilisées pratiquement.

#### II.2.3.3.1. Centrifugation ou spin-coating :

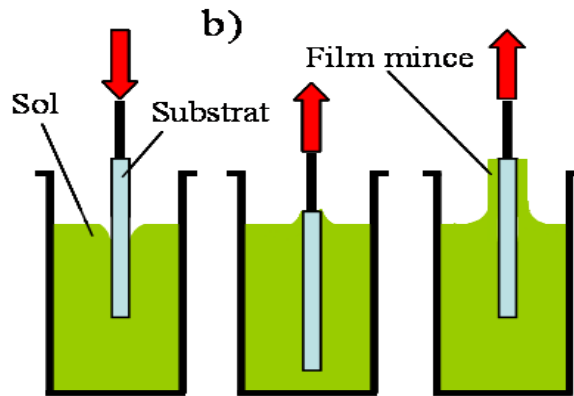
La méthode de spin-coating consiste à verser le sol sur un substrat mis en rotation par une tournette, lorsque la vitesse de rotation devient constante l'excès de liquide est éjecté et la couche déposée devient homogène (Figure II.5).



**Figure II.5:** Dépôt de couches minces par centrifugation

### II.2.3.3.2. Le dip-coating ou trempage-tirage :

Cette méthode consiste simplement à immerger le substrat dans la solution contenant le « sol » et à le retirer avec des conditions très contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur désiré. Lors de la remontée, le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme (Figure II.6).



**Figure II.6:** Dépôt de couches minces par dip-coating: le substrat est immergé dans la solution et remonté à vitesse constante.

### II.2.3.4. Traitement thermique des films :

L'étape du dépôt et de la formation des gels est suivie par deux autres opérations : le séchage et le recuit. Ces deux opérations, nécessaires à l'obtention de couches minces de bonne qualité, changent les propriétés structurales des matériaux utilisés.

Le séchage de la couche déposée est une étape très importante dans l'élaboration de matériaux de qualité, il correspond à l'évaporation des solvants par diffusion à travers les pores et par conséquent, le séchage s'effectue à basse température.

Le recuit ou le traitement thermique est séparé de la phase de séchage qui est primordiale dans la formation du matériau. Le recuit a deux fonctions principales :

- le premier consiste à l'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ.
- la seconde fonction du recuit est la cristallisation et la densification du matériau.

C'est uniquement après ce traitement thermique que l'on peut obtenir le matériau désiré. Les recuits sont généralement réalisés à des températures comprises entre 350 °C et 700 °C.

#### **II.2.3.5. Les avantages et les inconvénients du procédé sol-gel**

*Les principaux avantages sont :*

- Possibilité de réaliser des couches minces d'oxydes minéraux à basse température sur des supports sensibles à la chaleur.
- Dépôt de couches minces sur les deux faces du support en une seule opération.
- Réalisation de dépôts multi-composants en une seule opération.
- facilité de dopage en grande quantité.
- La méthode Sol-Gel présente l'avantage d'être assez simple à mettre en œuvre, permet d'élaborer directement les matériaux sous des formes variées: couches minces, fibres, poudres fines et matériaux massifs, avec une grande pureté et une meilleure homogénéité.

*Les principaux inconvénients sont :*

- coût des précurseurs élevés.
- Maîtrise délicate du procédé.
- Temps du processus de dépôt long.
- Faible épaisseur des couches, c'est pourquoi plusieurs étapes de dépôt et de séchage doivent être effectués afin d'obtenir une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres, ce qui multiplie les risques de craquelures.

#### **II.2.3.5. Influence de différents Paramètres sur la croissance et les propriétés des couches minces de ZnO :**

Ce paragraphe résume quelques travaux de recherche concernant l'effet des différents paramètres affectant les propriétés des couches minces de ZnO élaborées par sol-gel.

B.W. Shivaraj et al [115] ont synthétisé des films de ZnO en utilisant deux techniques de dépôts par la méthode sol-gel : la technique dip-coating et spin-coating, Les résultats de la microscopie à force atomique (AFM) ont montré un bon état de surface et une faible rugosité pour les films ZnO préparés par dip-coating comparée à celle de la technique spin-coating.

Habibi et Sardashti [15] ont signalé que l'orientation cristallographique des films de ZnO dépend également de la méthode de préparation (dip-coating et spin-coating). Ils ont observé une orientation préférentielle des films suivant l'axe c préparés par la méthode de dip-coating (vitesse de retrait de 1cm/min), tandis que les spectres de diffraction (XRD) de films déposés par spin-coating (3000 tr/min) ont montré trois pics de haute intensité.

Ohyama et al. [116] ont synthétisé des films de ZnO en utilisant la méthode sol-gel par la technique dip-coating avec trois vitesses de retrait différentes (1.2, 3.5 et 7 cm/min). Ils ont observé qu'une faible vitesse de retrait a donné lieu à des films plus denses. Lorsque la vitesse est élevée, l'épaisseur du film est réduite parce que le solvant peut plus facilement s'évaporer du film. L'orientation préférentielle (002) a été trouvée pour les films préparés avec une vitesse faible.

En résumé des travaux des auteurs [90] sur l'influence de la vitesse de retrait sur les propriétés des couches minces de ZnO préparé par dip-coating montrent que l'augmentation de la vitesse de retrait entraîne une diminution de la taille des particules et de la cristallinité, ceux-ci conduit à une augmentation de la largeur de bande interdite.

En résumé des travaux [117,118] sur l'influence de la température de recuit de 400 °C à 800 °C sur les propriétés des couches minces de ZnO préparé par sol-gel suivant la technique spin-coating montrent que la qualité de cristallinité et la taille de grains augmentent et les contraintes diminuent avec la température de recuit.

N.B. Ibrahim et al [119] ont rapporté que si le temps de vieillissement de la solution du sol augmente de quelques jours (0, 1, 7 et 11 jours) dans l'élaboration des films minces ZnO synthétisé par spin-coating, les caractéristiques des couches varient comme suit:

- augmentation de la taille des grains et de l'épaisseur des couches
- augmentation de la rugosité de surface des couches puis diminution avec le temps de vieillissement
- diminution du gap
- Amélioration de la transmittance et de l'intensité de photoluminescence

### II.3. Techniques de caractérisation utilisées :

Cette section traite des différentes techniques expérimentales utilisées pour caractériser les couches minces de ZnO dopées et non dopées. Une brève discussion sur la diffraction des rayons X (XRD), le spectrophotomètre UV-visible-PIR, le microscope électronique à balayage (SEM), Le microscope à force atomique (AFM).

#### II.3.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique non destructive qui permet d'identifier la composition du matériau analysé en comparaison à des matériaux connus. Cette méthode permet également de distinguer les différentes formes de cristallisation d'un même composé comme la silice. Par contre, elle ne peut généralement pas permettre d'identifier des composés amorphes [1]. Le principe de la méthode repose sur la loi de Bragg qui interprète le processus de la diffraction des ondes électromagnétiques sur un cristal, comme le montre la (Figure II-7).

Un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde  $\lambda$  est envoyé sur un cristal constitué de plans atomiques séparés d'une distance  $d$ . Si la longueur d'onde est du même ordre de grandeur que la distance inter-atomique, il se produit le phénomène de diffraction. Les conditions de diffraction donnent les directions dans lesquelles on observe de l'intensité diffractée par le cristal. A cause de la différence de chemin optique parcouru, les ondes diffractées n'arrivent pas toutes en même temps et ne présentent donc pas toutes la même phase. Dans certains endroits de l'espace, ces ondes peuvent s'annuler ou s'ajouter. Le chemin supplémentaire parcouru dans le plan inférieur est  $2d\sin(\theta)$  [1]. Le signal obtenu par le faisceau diffracté est de ce fait détectable si la différence de chemin entre les 2 plans atomiques introduit un déphasage multiple de  $2\pi$ , c'est-à-dire si le chemin supplémentaire est un multiple de  $\lambda$  (loi de Bragg) :

$$2d\sin\theta = m\lambda \quad (\text{II.1})$$

Où  $m$  est l'ordre de diffraction (nombre entier).

Le spectre de diffraction s'appuie sur cette condition de diffraction de Bragg (Figure II-7 (b)). L'échantillon est irradié par un rayonnement électromagnétique issu d'un tube à rayons X. Les ondes sont diffractées par les cristaux de l'échantillon et détectées à l'aide d'un

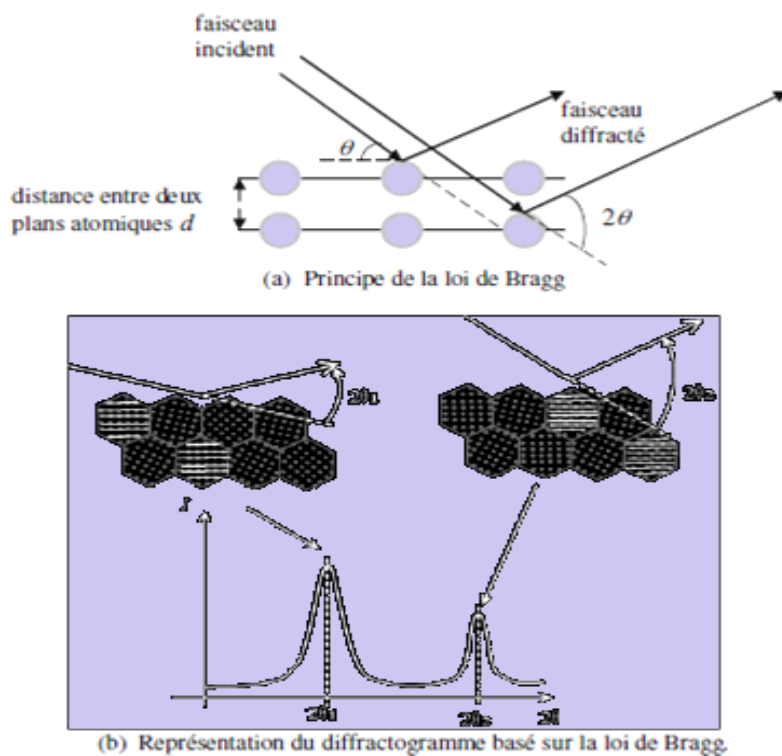


capteur sensible à la longueur d'onde émise. Le capteur est monté sur un bras tournant qui enregistre l'angle pour lequel un rayonnement a été détecté. Le diffractogramme consiste alors à relever l'intensité du rayonnement diffracté en fonction de l'angle du détecteur.

La diffraction des rayons X permet également de déterminer la taille des grains des différents échantillons à partir des spectres des diffractions. Afin de déterminer la taille des grains des films minces, la relation de Scherrer est utilisée [120]:

$$D = \frac{0,9 \lambda}{B \cos \theta} \quad (\text{II.2})$$

Où :  $D$  est la taille des grains (nm),  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau de rayon X ( $\lambda = 0.15406$  nm).  $\theta$  est l'angle de diffraction et  $\beta$  est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian.

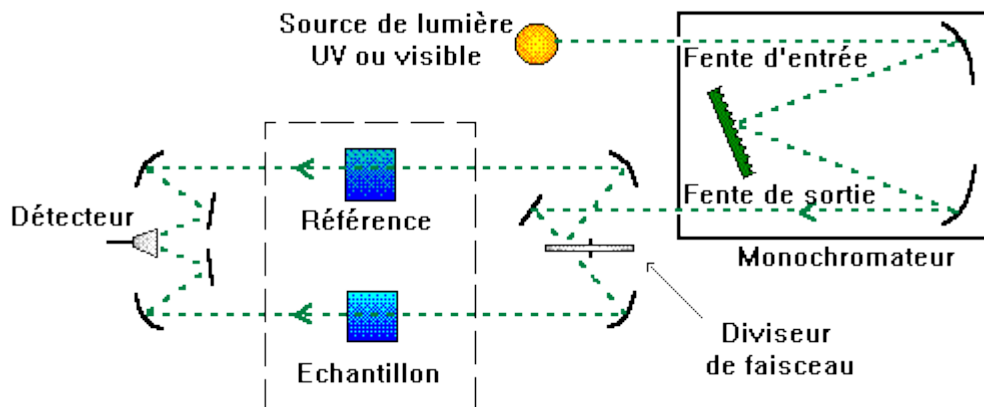


**Figure II.7** : Principe de la caractérisation par diffraction des rayons X .

### II.3.2.Spectrophotomètre UV-visible-PIR

La spectrophotométrie UV-VIS-PIR est une technique de caractérisation optique non destructive. Elle renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser comme la transmission et l'absorption de la lumière, elle peut aussi renseigner sur l'épaisseur de l'échantillon et même de remonter à ses constantes optiques.

Il existe sur le marché des spectromètres UV-visible-PIR simple faisceau ou double faisceau. Ils comportent : une source qui est composé par de 2 lampes, une au tungstène pour le domaine visible-PIR, l'autre au deutérium pour le domaine UV, un monochromateur, le compartiment à échantillon et un détecteur à photodiode ou photomultiplicateur. Dans un instrument à double faisceau Figure II.8, la lumière est séparée en deux faisceaux avant d'atteindre l'échantillon. L'un des faisceaux est utilisé comme référence, l'autre passe par l'échantillon à mesurer.



**Figure II.8:** Schéma de principe d'un spectrophotomètre

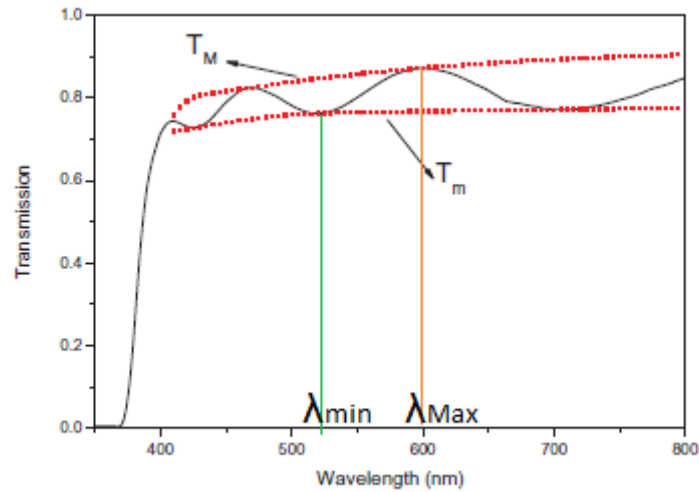
#### II.3.2.1.Mesure de l'épaisseur et les constantes optiques :

La spectroscopie d'absorption optique dans la gamme UV-Visible-NIR est l'une des techniques les plus utilisées pour l'analyse des propriétés optiques des couches minces [29].

La mesure spectroscopique de la transmittance permet de déterminer l'épaisseur, la dispersion des indices optiques ainsi que le gap optique du film déposé [121].

Des modèles théoriques ont été proposés pour calculer les paramètres optiques. Le modèle le plus connu est sans doute celui de Swanepoel [122]. Dans le cas où la couche est épaisse d'une part et lisse d'autre part, des réflexions multiples de la lumière (franges d'interférences)

se font entre la surface inférieure en contact avec le substrat et la surface libre de la couche, c'est la méthode d'enveloppe qui est fondée sur la création d'une enveloppe supérieure et inférieure du spectre de la transmission au-delà de la limite d'absorption. La Figure II.9 illustre un spectre de transmission représentant les enveloppes maximales et minimales d'une couche mince du ZnO.



**Figure II.9** : Le spectre de transmission d'une couche mince du ZnO [29]

L'épaisseur «  $t$  » d'une couche mince est donnée par l'équation suivante [123] :

$$t = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2[n(\lambda_1)\lambda_2 - n(\lambda_2)\lambda_1]} \quad (\text{II.3})$$

Avec  $n(\lambda_1)$  et  $n(\lambda_2)$  sont les indices de réfractifs de la couche pour deux maximums adjacents correspondant aux longueurs d'onde  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$ . L'indice  $n(\lambda)$  est déterminé par la relation suivante [124] :

$$n = [N + (N^2 - n_s^2)^{1/2}]^{1/2} \quad (\text{II.4})$$

Où;

$$N = \frac{(n_s^2 + 1)}{2} + 2n_s \frac{(T_{max} - T_{min})}{T_{max} \cdot T_{min}} \quad (\text{II.5})$$

Avec  $n_s$  est l'indice de la réfraction du substrat en verre. L'indice de réfraction complexe est défini par l'expression suivante [125]:

$$\hat{n} = n(\lambda) + ik(\lambda) \quad (\text{II.6})$$

Où  $n(\lambda)$  et  $k(\lambda)$  sont respectivement la partie réelle et la partie imaginaire de l'indice complexe de réfraction. Le coefficient d'extinction peut être exprimé en fonction de coefficient d'absorption  $\alpha$  par la relation: [126] :

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (\text{II.7})$$

Avec

$$\alpha = \frac{\ln(1/T)}{t} \quad (\text{II.8})$$

Les propriétés optiques d'un isolant ou d'un semi-conducteur sont toujours décrites en termes de fonction diélectrique complexe  $\varepsilon(\omega)$ , cette dernière est une propriété intrinsèque fondamentale du matériau considéré. Elle est donnée par la relation [127]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_r(\omega) + \varepsilon_i(\omega) \quad (\text{II.9})$$

Avec  $\varepsilon_r(\omega)$  et  $\varepsilon_i(\omega)$  sont respectivement la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique  $\varepsilon(\omega)$ , ces fonctions sont liées à l'indice de réfraction  $n(\lambda)$  et le coefficient d'extinction  $k(\lambda)$  par les équations [128]:

$$\varepsilon_r = n^2 - k^2 \quad (\text{II.10})$$

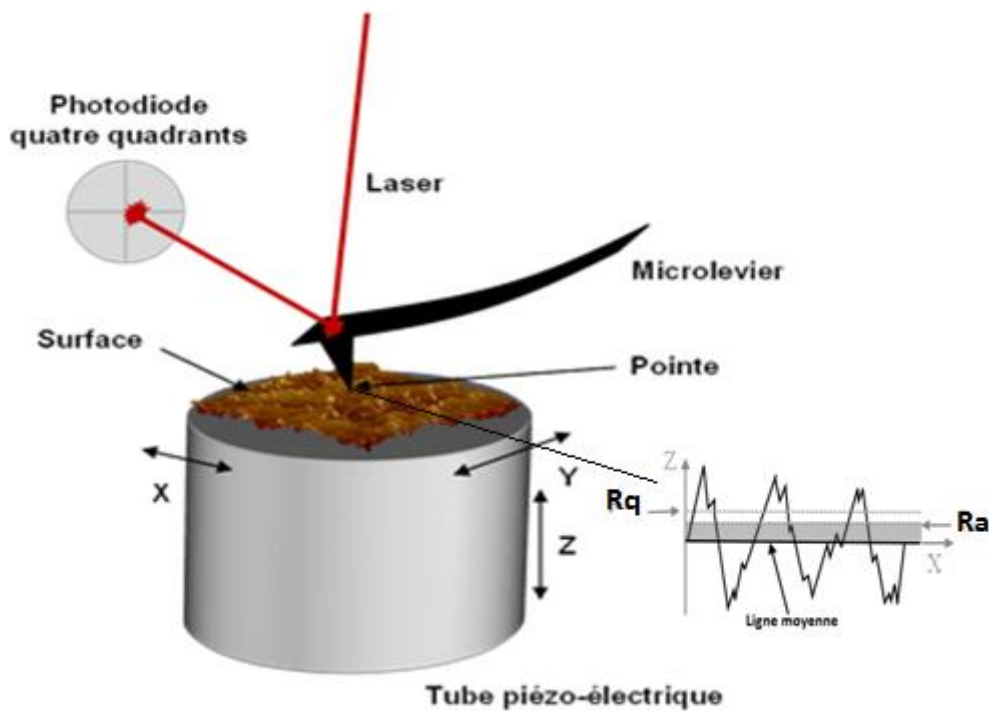
$$\varepsilon_i = 2nk \quad (\text{II.11})$$

### II.3.3. Microscopie à force atomique

La Microscopie à Force Atomique (Atomic Force Microscopy, AFM) est une technique permettant de visualiser avec une résolution nanométrique la morphologie tridimensionnelle de la surface d'un matériau.

Le principe de l'AFM comme le montre la Figure II.10, est basé sur l'interaction entre la surface de l'échantillon à analyser et une sonde nanométrique. La pointe de la sonde est fixée sous un microlevier flexible ou cantilever de raideur donnée. La pointe balaye la surface et suit la topographie de l'échantillon, donnant une image tridimensionnelle du matériau analysé. L'échantillon est posé sur la céramique piezo-électrique contrôlant les déplacements

dans les 3 directions X, Y et Z. Lorsque l'échantillon est approché de la pointe, les forces d'interaction pointe/échantillon provoquent une déflexion du micro-levier proportionnelle à l'intensité de la force. Un faisceau laser, réfléchi sur la face arrière du microlevier est dirigé sur une photodiode à 4 quadrants qui permettent de mesurer cette déflexion. Historiquement, le premier mode de fonctionnement développé pour la microscopie à force atomique est le mode contact. La pointe fixée au bout du bras de levier balaye la surface, tout en restant en contact permanent avec celle-ci. Dans ce mode de fonctionnement, le principal inconvénient réside dans les importantes forces de friction. Ces forces peuvent conduire à l'endommagement de la pointe ou de l'échantillon observé.



**Figure II.10** : principe de fonctionnement du microscope AFM

Si la pointe génère uniquement une force attractive avec l'échantillon sans qu'elle le touche, on parle alors de mode non-contact. A partir de l'image topologique, il est possible d'évaluer la rugosité de l'échantillon :

- Rugosité moyenne  $R_a$  (Ecart moyen arithmétique) : Il s'agit de l'écart moyen de tous les points du profil de rugosité par rapport à une ligne moyenne sur la longueur d'évaluation [129] :

$$Ra = \frac{\sum_{i=1}^N (Z_i - \hat{Z})}{N} \quad (\text{II.12})$$

- Rugosité moyenne quadratique Rms ou Rq : Moyenne quadratique des écarts de hauteur sur la longueur d'évaluation et mesurés par rapport à la ligne moyenne :

$$Rq(RMS) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Z_i - \hat{Z})^2}{N}} \quad (\text{II.13})$$

$Z_i$  : est la valeur de la hauteur pour un point donné  $i$  de la surface de balayage.

$\hat{Z}$  : est la hauteur arithmétique moyenne dans la surface balayée  $\hat{Z} = \frac{\sum_{i=1}^N (Z_i)}{N}$

$N$  : est le nombre de point dans la surface balayée.

### II.3.4. Microscope électronique à balayage (MEB)

Le Microscope Electronique à Balayage (MEB) produit des images tridimensionnelles de la surface des échantillons avec une résolution pouvant atteindre quelques nm et une très grande profondeur de champ. Il permet également une micro-analyse chimique élémentaire de la surface de l'objet par la méthode EDX (Energy Dispersive X-ray)

- **Principe :**

Le fonctionnement du MEB est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode chauffée qui est un filament de tungstène. Ces électrons sont accélérés par une différence de potentiel et arrive sur l'échantillon. Ils effectuent alors, un balayage de la surface de l'échantillon. L'interaction produit alors, des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés et des RX. Des détecteurs spécifiques à chaque rayonnement sont disposés à l'intérieur de MEB. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent assez profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction". Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires: réémission d'électrons et de photons, absorption d'électrons, élévation de température locale, vibration du réseau (voir Figure II.11).

- **Les électrons secondaires :**

Les électrons secondaires sont créés par le passage d'un électron incident près d'un atome. L'électron incident peut transmettre une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier électron. L'énergie cinétique de ce dernier ne peut excéder 50 eV. Chaque électron incident peut créer plusieurs électrons secondaires. A cause de leurs faibles énergies, seuls les électrons secondaires émis proches de la surface (<10 nm) peuvent s'échapper de l'échantillon et être recueillis par le détecteur.

- **Les électrons rétrodiffusés :**

Les électrons rétrodiffusés sont émis lors de la collision entre un électron incident et un atome de l'échantillon. Ce sont des électrons primaires qui ont réagi de façon élastique avec des noyaux d'atomes de l'échantillon. Ils sont dispersés dans toutes les directions avec une faible perte d'énergie. Du fait de leur forte énergie, les électrons rétrodiffusés récupérés peuvent provenir d'une plus grande profondeur que celle des électrons secondaires. Du fait de leur origine, la quantité d'électrons rétrodiffusés croît avec le numéro atomique des atomes constitutifs de la cible.

- **Les Rayons X (ou photons X) :**

L'émission d'un photon X permet à un atome ionisé sous l'impact du faisceau d'électrons, de revenir à l'état fondamental. Quand un électron d'une couche interne d'un atome a été éjecté, un électron d'une couche plus externe va combler la lacune, la différence d'énergie entre ces deux couches va provoquer l'émission d'un photon X. Les photons X possèdent une énergie caractéristique propre à chaque élément qui les a provoqués. Ces photons sont recueillis et classés suivant leur énergie ou leur longueur d'onde pour donner des informations sur la composition de l'échantillon

- **Microanalyse EDX :**

La rencontre entre le faisceau électronique incident et les atomes de la surface de l'objet génère des photons X, captés par un détecteur. Un élément donné émet des photons X caractérisés par leur énergie car chaque émission correspond à une transition électronique entre niveaux de l'atome. Le traitement des signaux X permet de trier les photons par énergie, d'attribuer chaque photon détecté à un élément chimique (analyse qualitative) mais aussi de compter les photons en fonction de leur énergie (en eV). Il est donc possible de procéder à une analyse chimique quantitative localisée de la surface d'un échantillon.

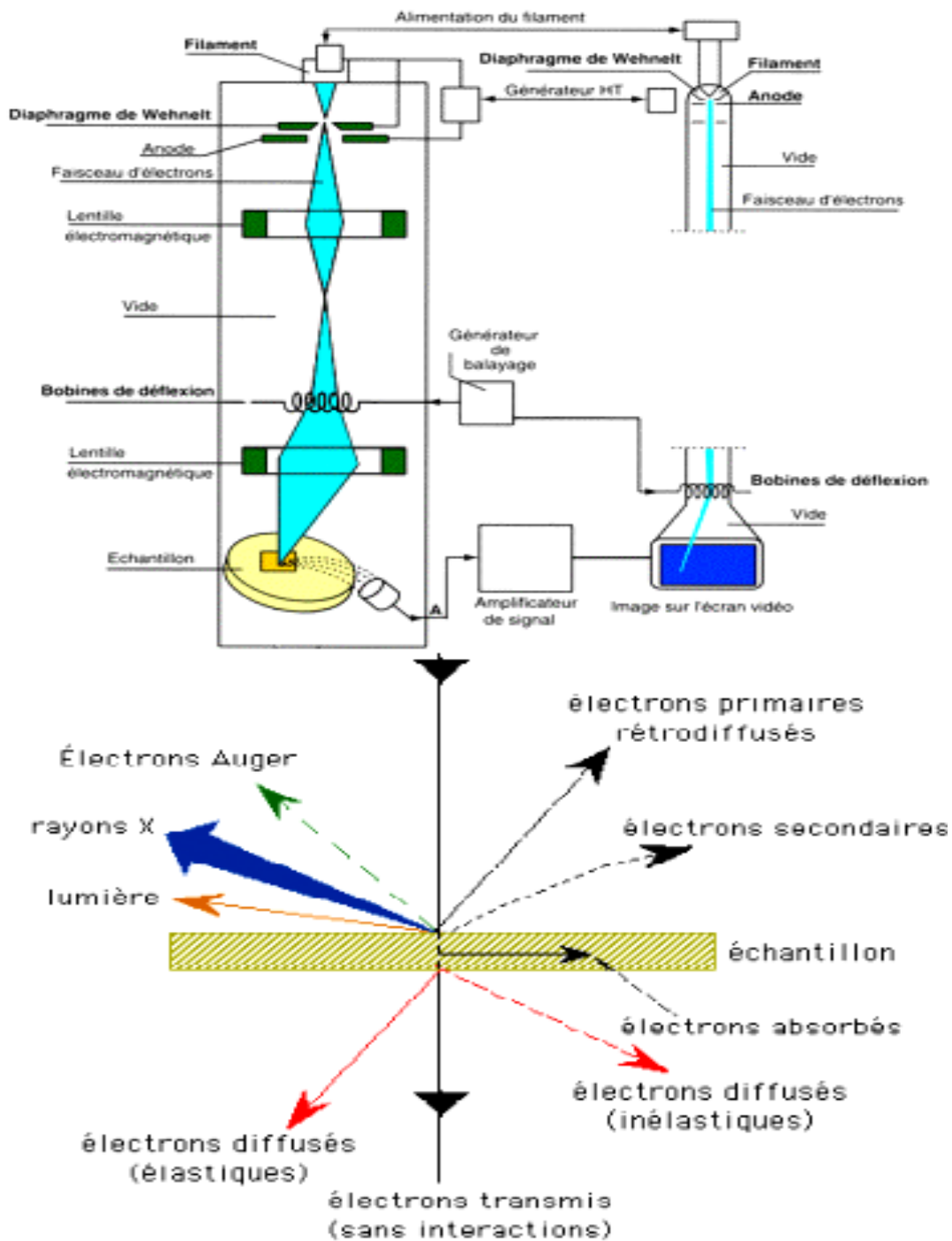


Figure II.11 : Schéma de principe du microscope électronique à balayage (MEB).



# CHAPITRE III :

## LE PHENOMENE DE L'ENDOMMAGEMENT LASER

### III.1.Introduction

Depuis le développement de premier rayonnement LASER en 1960 (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) les puissances lumineuses émises par les lasers n'ont pas cessé d'augmenter. Les lasers de puissance occupent aujourd'hui une place privilégiée dans de nombreux secteurs industriels et de recherche, c'est le cas en particulier de la médecine (chirurgie, dermatologie, ophtalmologie..), de l'industrie (marquage, découpe, soudure,..), des télécommunications, de l'astronomie, etc. Les optiques qui acheminent et mettent en forme ces faisceaux laser sont constituées d'un matériau massif - le substrat - sur lequel est déposé un revêtement mince permettant d'obtenir la fonction optique souhaitée (anti-reflet, miroir...), ou de fournir une protection thermique et améliorer ses performances, électriques, chimiques ou mécaniques. Un des freins major contre le développement des systèmes lasers et de leurs applications est notamment l'endommagement des composants optiques soumis à de forts flux laser. Depuis les années 60, de nombreux travaux ont eu lieu dans la communauté scientifique pour l'étude et comprendre les phénomènes et les mécanismes d'endommagement afin d'améliorer la tenue au flux laser et développer de nouvelles applications.

### III.2. Les lasers de puissance

#### III.2.1. Génération de la lumière laser

Il existe de nombreux types de laser avec des spécificités diverses, que ces derniers soient gazeux (ex. Laser CO<sub>2</sub>, Laser Excimère), liquides (Colorants/Dye) ou solides (ex. Laser YAG).

Deux types de fonctionnement des lasers peuvent être distingués, comme le montre la Figure III.1:

- le régime continu (cw : continuous wave)
- le régime pulsé

### III.2.1.1. Les lasers continus

La puissance d'un laser est définie par la quantité d'énergie qu'il peut fournir par unité de temps. Dans le cas d'un régime continu, la puissance est limitée et ne dépasse que très rarement quelque dizaine de kilowatts.

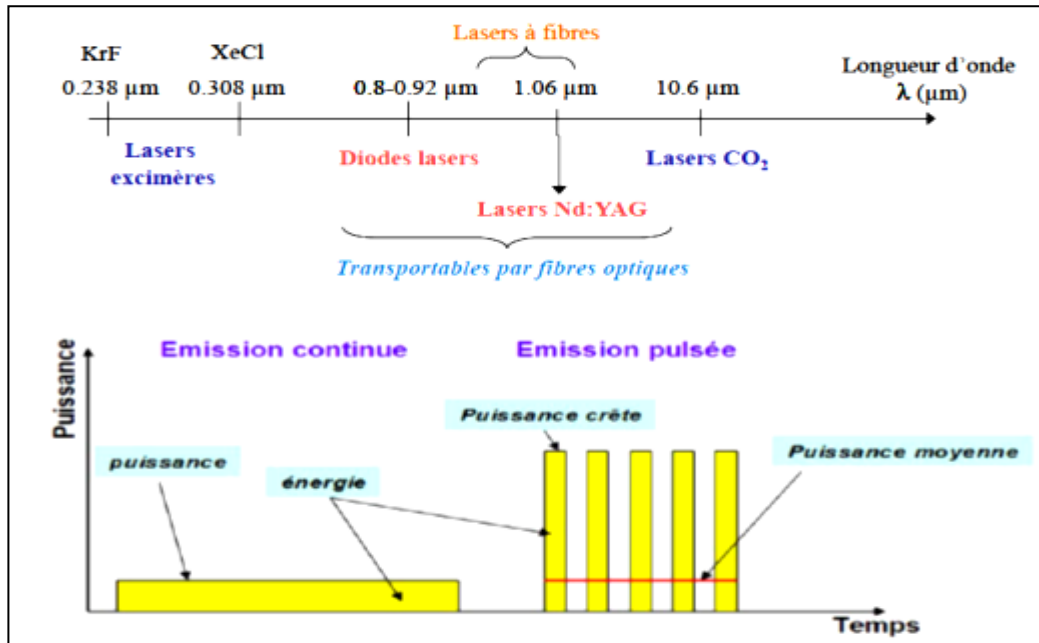


Figure III.1. La puissance laser en mode continu et en mode pulsé

### III.2.2.2. Les lasers impulsionnels

Dans le cas d'un régime pulsé, l'énergie est concentrée dans une impulsion d'une durée plus ou moins courte selon les lasers (allant de la microseconde à la femtoseconde). La puissance crête atteinte peut alors être extrêmement élevée. Il existe deux méthodes permettant de créer des impulsions laser courtes et intenses: le déclenchement (Q-switch) et le blocage de modes (mode-locking) [130].

#### a. Déclenchement (Q-switch)

Le déclenchement consiste à inhiber l'oscillation laser pendant toute la durée du pompage (quelques microsecondes). Il est possible de créer une inversion de population importante au sein du matériau amplificateur. Lorsque cette inversion atteint sa valeur maximale, la cavité est rétablit rapidement dans son état normal. Le gain est alors considérable et la lumière dans la cavité va être amplifiée très rapidement. En quelques aller-

retour, la lumière va ratisser toute l'énergie disponible, et l'émission laser se présente alors sous la forme d'une impulsion courte (quelques nanosecondes) et intense.

### **b. Blocage de modes (mode-locking)**

Le spectre naturel d'un faisceau laser est constitué de fréquences équidistantes constituant un peigne de modes longitudinaux. Chacune de ces fréquences oscille indépendamment des autres. Il est cependant possible de coupler les modes longitudinaux de façon à les faire osciller en phase.

## **III.2.2. Quelques types de lasers puissants**

### **III.2.2.1. Laser à CO<sub>2</sub>**

Les lasers CO<sub>2</sub> sont des lasers à gaz basés sur un mélange gazeux de dioxyde de carbone excité électriquement. Avec une longueur d'onde de 10,6 micromètres, ils conviennent principalement pour travailler des matériaux non-métalliques et la plupart sont des plastiques. Les lasers au CO<sub>2</sub> ont un rendement relativement élevé et une très bonne qualité de faisceau. Ils sont par conséquent un des types de lasers les plus répandus.

### **III.2.2.2. Laser Nd:YAG**

Le laser Nd:YAG constitue un des types les plus communs de laser, émettant dans le proche infrarouge à 1064 nm. Il est à noter qu'il est possible d'accéder aux harmoniques 532, 355 et 266 nm par conversion de fréquence. Le milieu amplificateur est un barreau de grenat d'aluminium et d'yttrium dopé par des ions néodyme Nd<sup>3+</sup>. Le pompage optique est assuré par lampes flash ou diodes laser. Ces lasers fonctionnent essentiellement en mode impulsionnel. Dans l'industrie, le laser Nd:YAG est présent dans la métallurgie pour la découpe, le perçage et la soudure d'acier. Il est également employé comme outil de gravure sur de nombreux métaux et plastiques ou pour le marquage sur les matériaux transparents. Ces lasers sont aussi couramment utilisés en ophtalmologie.

### **III.2.2.3. Laser Excimère**

Le laser excimère est un laser à gaz émettant uniquement en mode impulsionnel dans l'UV entre 157 nm et 351 nm selon le mélange gazeux utilisé. Le milieu est composé d'un gaz rare (Ar, Xe, Kr) et d'un halogène (F, Cl). Les énergies délivrées sont de l'ordre du Joule et les durées d'impulsions varient entre 10 et 150 ns. Le laser excimère présente de nombreux

avantages. Grâce à une longueur d'onde courte, et à des effets thermiques très limités, il permet de faire de la gravure avec une résolution spatiale submicronique. Ce type de laser est aussi très utilisé en chirurgie de l'oeil pour corriger les troubles de la vision (myopie, presbytie, astigmatisme).

### III.2.2.3. Laser à fibre

Les lasers à fibre Figure III.2 font partie des lasers à solide. Ils sont fabriqués à partir de fibres optiques actives, dont le pompage est effectué longitudinalement par une diode laser. La longueur d'onde obtenue dépend de l'ion dopant la fibre optique. Avec une longueur d'onde de 1,064 micromètres, les lasers à fibre produisent un diamètre focal particulièrement petit, ce qui fait que leur intensité est jusqu'à 100 fois plus élevée que les lasers au CO<sub>2</sub> de même puissance. Comparativement aux lasers à optique libre (solides et gaz), les lasers à fibre présentent plus d'avantages. Ils sont plus compacts, plus légers et plus efficaces. Les lasers à fibres pulsées de puissance sont l'objet d'un intérêt grandissant dans de nombreuses applications : ils peuvent être utilisés en médecine, dans le traitement des matériaux, en télémétrie, etc.

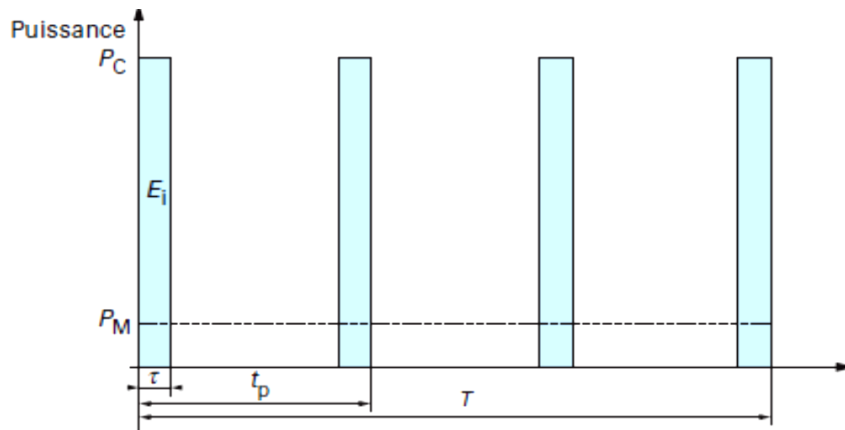


**Figure III.2:** Schéma du laser à fibre Q-déclenché

1 : diode laser de pompage, 2 : lentille de couplage, 3 : miroir dichroïque, 4 : fibre double gaine dopée Yb, 5 : Modulateur acousto-optique [131].

### III.2.2. Paramètres d'irradiation laser

Les principaux paramètres à prendre en compte pour connaître les effets potentiels d'une irradiation laser sur un composant optique sont la longueur d'onde, la durée d'irradiation, la taille du faisceau et les caractéristiques énergétiques du faisceau. Dans le cas d'un laser continu cette dernière caractéristique est la puissance moyenne. Dans le cas d'un laser impulsif, plusieurs paramètres doivent être pris en compte, comme il est indiqué sur la Figure III.3 [132].



**Figure III.3:** Caractéristiques énergétiques d'une irradiation par un laser impulsionnel

( $P_C$  est la puissance crête,  $P_M$  la puissance moyenne,  $\tau$  la durée d'une impulsion,  $T$  la durée d'irradiation,  $t_p$  la durée entre deux impulsions,  $1/t_p$  la fréquence d'irradiation,  $E_i$  l'énergie par impulsion.

### III.2.3. Interaction laser-matière

L'endommagement laser (i.e. une modification irréversible du matériau après une irradiation laser) est le résultat d'une interaction laser-matière qui se traduit par une dégradation matérielle des optiques, entraînant une détérioration ou altération de leur(s) fonction(s) optique(s) [133]. Afin de comprendre les dommages pouvant survenir lors d'irradiation laser, il faut commencer par s'intéresser aux différentes interactions laser-matière.

#### III.2.3.1. Interaction thermique :

Dans le cas des lasers en mode continu et en mode impulsionnel longue durée (durée d'impulsion supérieur à 10 picosecondes, tels que les lasers « CO<sub>2</sub>, Nd:YAG, ... », les effets induits par l'interaction sont essentiellement thermiques. Cette interaction dépend à la fois des paramètres du faisceau laser (durée d'impulsion, taux de répétition, taille du faisceau...) ainsi que du matériau. L'interaction thermique est liée essentiellement à l'absorption d'une partie de l'énergie laser par le matériau qui va provoquer une augmentation de la température dans le milieu absorbant. L'augmentation de la température va donner lieu à de nombreux effets : expansion thermique, contraintes, biréfringence, effets non linéaires, emballement thermique (augmentation de l'absorption avec la température), fissuration, fusion, vaporisation... [132,133].

### III.2.3.2. Interaction photoélectronique

L'interaction photoélectronique est définie comme une perturbation des liaisons interatomiques due à l'excitation des électrons de valence par absorption d'au moins un photon. Cette absorption, nécessitant des photons de haute énergie (domaine UV ou durée d'impulsion de l'ordre de la femtoseconde), peut conduire à l'ionisation des atomes irradiés et induire des effets d'avalanches électroniques jusqu'à causer un claquage diélectrique.

### III.2.3.3. Interaction mécanique

L'interaction mécanique est la conséquence de la création du plasma. En effet, ce dernier engendre lors de sa détente des ondes de compression (plasma s'initiant dans le volume) et ondes de choc (plasma s'initiant dans l'air) dans le matériau entraînant ainsi des contraintes mécaniques. De plus, l'augmentation, plus ou moins localisée, de la température peut donner lieu à des effets comme l'expansion thermique ou bien le gradient de température qui peut entraîner des contraintes et induire des fissures et des fractures [134].

### III.2.4. Endommagement laser dans les couches minces optiques

Pour les lasers en régime (ps, ns,  $\mu$ s), L'endommagement laser dans couches minces diélectriques est principalement lié à la présence de défauts absorbants initiateurs. Les mécanismes conduisant à un endommagement peuvent se résumer ainsi [135] :

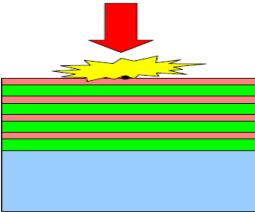
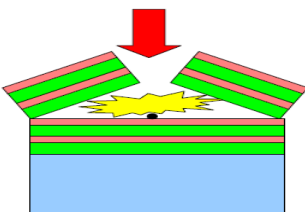
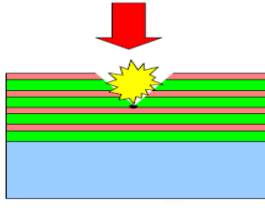
1. Absorption de l'énergie incidente par un défaut initiateur ;
2. Échauffement du défaut et de la matrice environnante ;
3. Du fait des forts échauffements, la matrice environnante se modifie et devient à son tour absorbante (ionisation thermique par transfert conductif de chaleur, par radiation thermique...)
4. Effet d'emballement thermique provoqué par l'augmentation de l'absorption ;
5. Initiation d'un plasma (appelé "plasma ball") qui va croître pendant le reste de l'impulsion laser ;
6. Création d'un endommagement macroscopique (vaporisation, contraintes mécaniques,...).

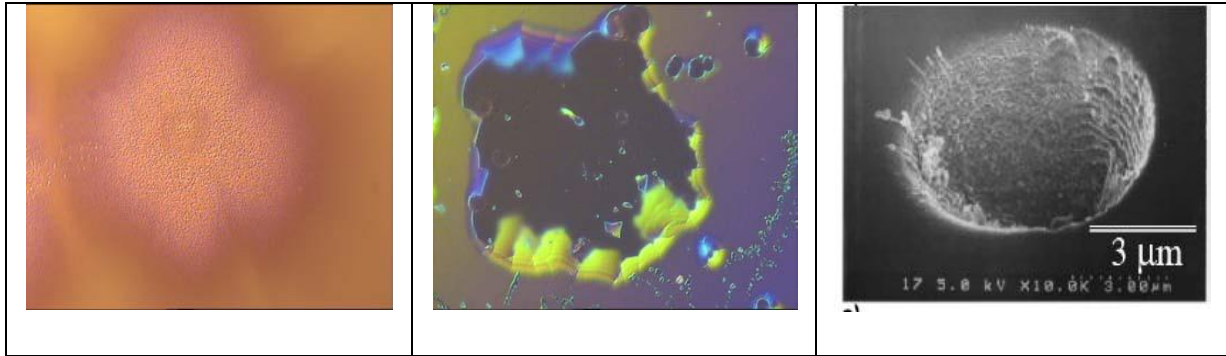
Le (tableau 3.1) résume l'origine et les mécanismes d'endommagement laser dans les couches minces optiques.

En régime CW ou très longues durées d'impulsion (ms)	L'endommagement est causé par des effets thermiques dans la majorité des cas
En régime ps, ns, $\mu$ s	Les effets d'endommagement sont principalement liés à des défauts du dépôt, Les défauts vont créer : Des centres privilégiés d'absorption, Des problèmes de tenue mécanique
Régime d'impulsions courtes :fs/ps	Les caractéristiques de ce type de laser sont les puissances crêtes très élevées, qui peuvent conduire à l'ionisation du matériau (génération d'électrons dans la bande de conduction jusqu'à un seuil critique). Dans ce cas, il est caractérisé aussi par la faible sensibilité aux défauts

**Tableau 3.1 :** Mécanismes d'endommagement dans les couches minces optiques [136].

Le (tableau 3.2) représente les différents types de morphologies d'endommagement dans les couches minces optiques :

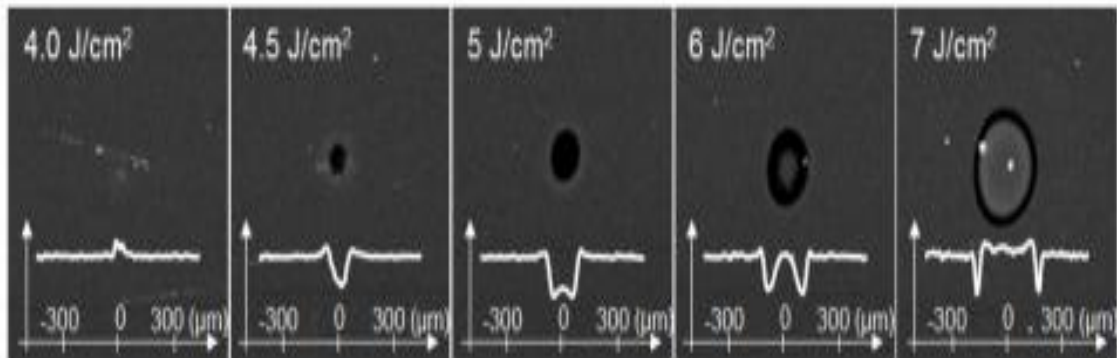
Différents types d'endommagement par laser ps,ns, $\mu$ s		
brulure plasma	Délamination	Cratères
		
<p><b>Brûlure due à l'action d'un plasma sur la surface de la couche. Plasma initié par un défaut dans la couche ou sur la surface.</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• A l'œil nu : observation d'une décoloration de la surface. A haute résolution, une très forte densité de micro-cratères est mise en évidence.</li> </ul>	<p><b>Ablation, décollement d'une ou de plusieurs couches de surface</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Liés à l'initiation de l'endommagement par des défauts d'interface ou le champ est maximal</li> <li>• Traduit des problèmes d'adhérence</li> </ul>	<p><b>Micro-pits</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Nano-défauts initiateurs intrinsèques à la couche</li> </ul> <p><b>Ejection de nodules :</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Défauts microniques, Cratères généralement profonds et pouvant pénétrer le substrat</li> </ul>



**Tableau 3.2 :** Différents types d'endommagement rencontrés dans les couches minces optiques [136]

### III.2.5. Définition du seuil d'endommagement (LIDT) et procédure de test

LIDT (Laser Induced Damage Threshold) ou seuil d'endommagement laser, est défini par la valeur limite de fluence (densité d'énergie par l'unité de surface en  $\text{J}/\text{cm}^2$ ) à partir duquel le composant optique est dégradé (la plus petite modification irréversible et détectable après une irradiation laser) ou autrement dit comme la plus grande densité d'énergie pour laquelle la probabilité d'endommagement est nulle [134,137].

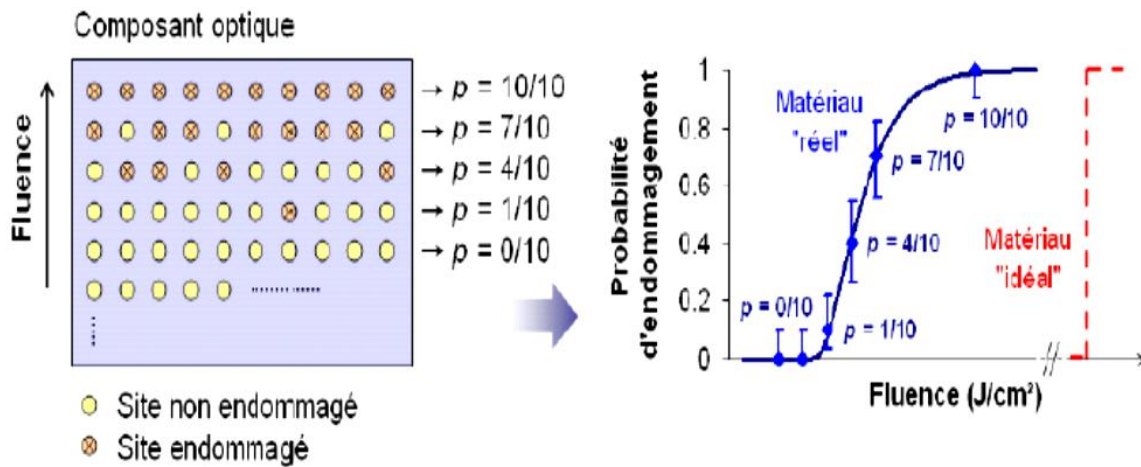


**Figure III.4:** Morphologies d'endommagements des couches minces ITO déposées sur un substrat de N-BK7 et irradiées à 1064 nm, 9 ns sous différentes fluences [138]

Le caractère destructif des expériences d'endommagement laser complexifie les études associées à cette thématique en termes de répétabilité et reproductibilité des mesures [139]. Diverses méthodes répondant à des normes internationales ont été mises en évidence pour mesurer le seuil d'endommagement : 1-on-1, S-on-1, R-on-1, etc. Le principe général des mesures consiste à irradier le matériau à différentes fluences et une analyse des zones testées permet de conclure quant à la présence ou non d'endommagements [140].



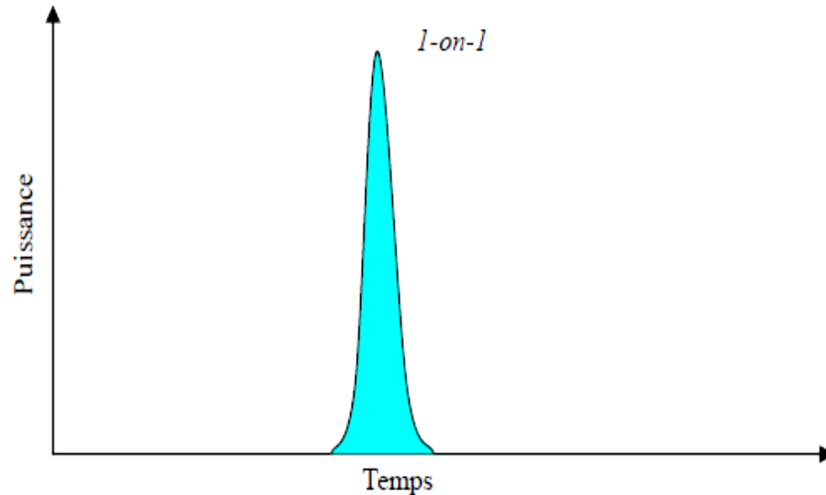
La probabilité d'endommagement  $p$  du matériau est alors donnée par  $p=S_e/S_i$  avec  $S_e$  le nombre de sites endommagés et  $S_i$  le nombre de sites irradiés, Figure III.5.



**Figure III.5 :** Principe de mesure du seuil d'endommagement (probabilité d'endommagement)

### III.2.5.1.Procédure : 1-on-1

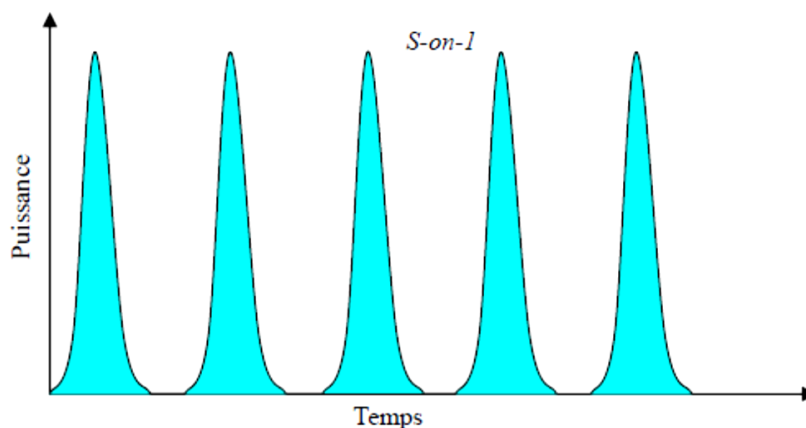
C'est la procédure de test la plus simple à utiliser. Elle correspond à la norme ISO 11254-1 [141]. Chaque site testé n'est irradié qu'une seule fois, Figure III.6. Dans ces conditions, la probabilité d'endommagement à une fluence donnée est obtenue en irradiant successivement  $N$  sites indépendants. Cette procédure de test est couramment utilisée et elle a l'avantage d'être simple à interpréter car aucun effet relatif à la mémoire du matériau n'est sollicité au cours de l'irradiation. Néanmoins, ce type de mesure nécessite un nombre de sites à irradier important. En pratique, il faut compter au moins 30 sites par énergie pour obtenir une courbe de probabilité d'endommagement correcte [133].



**Figure III.6 :** Test d'endommagement laser en mode 1-on-1. Chaque site reçoit un seul tir à une fluence de consigne donnée.

### III.2.5.2.Procédure S-on-1

La procédure S-on-1 est définie par la norme ISO 11254-2 [142]. Ce mode est similaire au 1-on-1, N sites indépendants sont irradiés pour chacune des ' $f$ ' fluences. Par contre, la méthode d'irradiation des sites est différente. En effet, chaque site est irradié plusieurs fois par tirs successifs à la même fluence jusqu'à endommagement du site, ou jusqu'à ce qu'un nombre maximum de tirs soit atteint (voir Figure III.7).

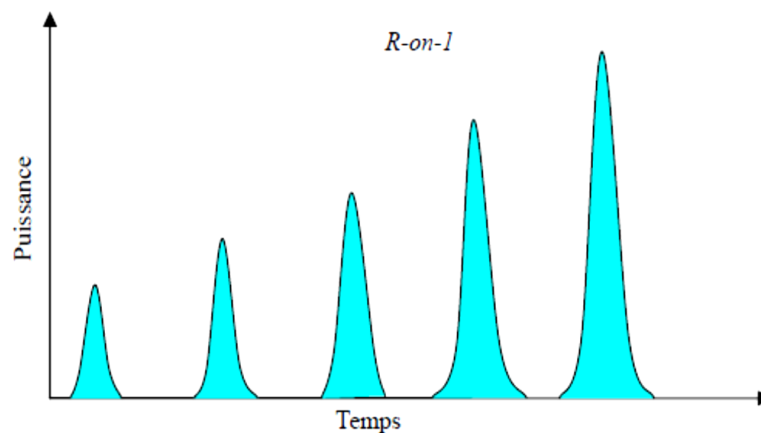


**Figure III.7 :** Test d'endommagement laser en mode S-on-1. Chaque site testé reçoit plusieurs tirs à fluence constante.

Cette méthode permet d'obtenir, entre autre, le seuil d'endommagement d'un composant optique en tirs cumulés. Elle est de ce fait très utilisée pour les études d'évolution d'un matériau sous tirs répétés [135].

### III.2.5.3. Procédure R-on-1

Cette procédure consiste à irradier par tirs répétés N sites indépendants avec une rampe de fluence jusqu'à l'observation d'un endommagement initié. De ce fait, une valeur du seuil d'endommagement laser (en tirs cumulés) pour chaque site testé est obtenue. La méthode R-on-1 est aussi utilisée pour les études d'évolution d'un matériau sous tir répétés. Cependant, à cause du grand nombre de paramètres mis en jeu lors des tests (fluence de départ, pas entre deux fluences,...), l'interprétation des résultats n'est pas aisée. De plus, le manque de norme spécifique et bien définies rend les inter-comparaisons entre équipes de recherche très difficiles [135].



**Figure III.8 :** Fluence reçue par un site lors d'un test d'endommagement laser en mode R-on-1. Chaque site testé reçoit plusieurs tirs à fluence croissante.

### III.2.5.4. Méthodes de détection de l'endommagement

Un des points cruciaux, et qui varie d'un travail de recherche à un autre, réside dans la méthode de détection des seuils d'endommagement et le degré de dégradation du matériau dans des sites soumis à des tirs laser. La notion de diagnostic absolu de l'endommagement est en effet une question de fond particulièrement ardue et toujours soumise à discussion. Le choix du diagnostic est étroitement lié à la définition donnée à l'endommagement. Les méthodes suivantes sont notamment distinguées:

- **Microscopie optique :**

L'endommagement est défini comme une modification permanente du matériau visible au microscope optique. La résolution spatiale est de l'ordre du micromètre, et il est possible

d'observer des endommagements en volume. Cette méthode peut être réalisée ex-situ ou in situ.

- **MEB (Microscope Electronique à Balayage) :**

La définition de l'endommagement est semblable au premier cas : une modification permanente du matériau visible au MEB, mais dans ce cas la résolution est bien plus précise. Des endommagements submicroniques sont en effet aisément détectés. Il est en revanche impossible d'observer des endommagements en volume et ce diagnostic est difficile à implémenter in situ.

- **AFM (Microscope à Force Atomique) :**

De même que pour la détection au MEB, la résolution est importante, mais ne permet pas l'étude de l'endommagement en volume. Cette méthode est nécessairement ex-situ. Par contre, la définition peut être sensiblement différente en fonction des cas. L'AFM fournit en effet une mesure tridimensionnelle de l'endommagement, qui peut alors être défini :

- Soit de manière bidimensionnelle : l'endommagement est une modification permanente du matériau (changement de rugosité, ablation) visible à l'AFM et caractérisée par une surface non nulle. Cette définition se rapproche de celle utilisée avec le MEB ou le microscope optique.

- Soit de manière tridimensionnelle : l'endommagement est une modification permanente du matériau visible à l'AFM et caractérisée par un volume d'ablation non nul.

Toutes ces méthodes de diagnostic ont un point commun : elles déterminent la définition de l'endommagement qui est adoptée pour l'expérience. Il est par conséquent difficile, voire infondé de comparer les résultats correspondants à des définitions différentes.

La microscopie optique est de loin la méthode de détection de l'endommagement la plus utilisée, et est d'ailleurs la méthode préconisée par la norme relative aux tests d'endommagement [143]. Compte tenu des progrès réalisés en détection, diagnostics et ingénierie des sources laser ultra-intenses, le diagnostic d'endommagement laser aujourd'hui est différent au diagnostique avant 20 ou 30 ans [144].

### **III.2.5.5. Paramètres influant sur le seuil d'endommagement laser**

Le seuil d'endommagement laser dépend d'un grand nombre de paramètres (longueur d'onde, durée d'impulsion, taille du faisceau ...). Le seuil mesuré va également dépendre du

mode de test employé ainsi que du moyen de détection et donc du critère d'endommagement retenu. Ces multiples dépendances conduisent à d'importants écarts de mesure entre valeurs issues de différents laboratoires.

Le cas des couches minces est encore plus complexe : l'épaisseur, le nombre de couches, le design, où encore la technique de dépôt employée, peuvent également influencer. L'impulsion laser en elle-même constitue une autre source d'erreur. Une grande prudence est donc nécessaire dans la mise en place d'un banc d'endommagement. L'établissement d'une procédure de test parfaitement définie est également nécessaire [2]. Le développement de nouvelles techniques de dépôt et l'amélioration de la maîtrise des matériaux utilisés ont permis de repousser le seuil d'endommagement. Le Tableau 3.3 résume les différents paramètres influant le seuil d'endommagement.

<u>Paramètres de laser</u>	<u>Paramètres de substrat</u>	<u>Paramètres de revêtement</u>	<u>Paramètres expérimentales</u>
Durée d'impulsion	type de matériau	matériau de film déposé	Étalonnage d'équipements expérimentaux
Forme de faisceau	Qualité de la surface	Nature de substrat	Position de focalisation laser
Qualité de faisceau	Réactivité à l'environnement	Méthode de dépôt	procédure de test (1-on-1, S-on-1 ...)
Diamètre du faisceau	La propreté et la possibilité de nettoyage	Conditions de préparation et nettoyage	Méthode et moyens de détection de l'endommagement
longueur d'ondes	Absorbance de matériau	design en fonction de l'application	
	Diffusivité thermique	Propriétés optiques, thermiques, mécaniques des revêtements	
	défauts des matériaux		

**Tableau 3.3 :** Différents paramètres influant le seuil d'endommagement

### III.2.5.6.Dépendance du seuil d'endommagement

#### III.2.5.6.1. La durée de l'impulsion et la longueur d'onde

De nombreuses études ont été menées afin de prévoir le comportement du seuil de la fluence (LIDT) en fonction de la durée de l'impulsion  $\tau$  [145, 146, 147, 148, 149, 150, 151, 152]. Stuart et al.[147] ont mesuré l'endommagement laser en surface de la silice amorphe pour différentes durées d'impulsions et ce pour deux longueurs d'ondes différentes. Le passage de 1053 nm à 526 nm entraîne une diminution du seuil d'endommagement [2].

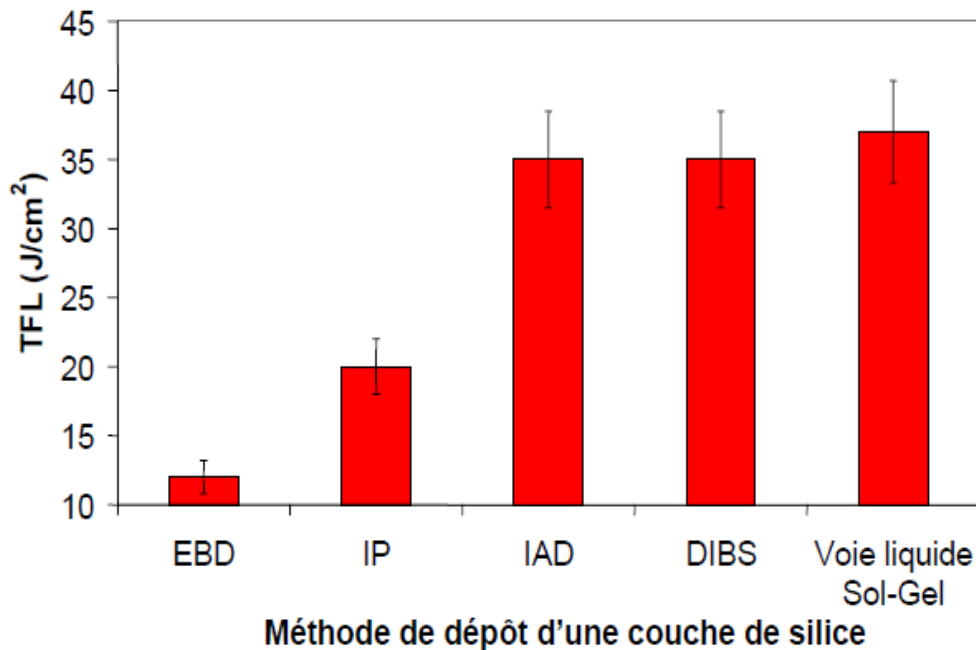
Pour les lasers avec des durées d'impulsions de l'ordre de 1 ns à 1  $\mu$ s ou plus, il est généralement observé que le seuil d'endommagement (LIDT) est approximativement proportionnel à la durée d'impulsion  $\tau^{1/2}$  et avec la longueur d'onde  $\lambda$ . Cette dépendance est utile pour les situations où la valeur LIDT d'un revêtement est connue pour une longueur d'onde et une durée d'impulsion donnée, mais l'application prévue pour ce revêtement implique une autre durée et autre longueur d'onde [153] :

$$LIDT_{(\lambda_2)} = LIDT_{(\lambda_1)} \times \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \times \sqrt{\frac{\tau_2}{\tau_1}} \quad (\text{III.1})$$

#### III.2.5.6.2.Méthode de dépôt

De nombreux résultats des travaux effectués [154, 155, 156, 157,158] montrent que les couches minces synthétisées par le procédé sol-gel ont une tenue au flux laser très compétitive en comparaison des dépôts par voie physique. Les procédés à température ambiante sont notamment bien adaptés aux dépôts sur des composants optiques de grandes dimensions [159]. Les méthodes physiques couramment utilisées, comme l'évaporation par faisceau d'électron, nécessitent des températures supérieures à 200°C pour l'obtention de couches denses. Les différences de coefficient d'expansion thermique entre le substrat et le revêtement impliquent de fortes contraintes internes.

La Figure III. 9 illustre l'influence des méthodes de dépôt d'une couche de SiO<sub>2</sub> sur la tenue au flux laser LIDT ( $\lambda=1064$  ns,  $\tau=3$  ns) [157].



(EBD) Electron Beam Deposition- dépôt par faisceau d'électron ,(IP) Reactive low voltage ion plating- plaquage ionique, (IAD) Ion Assisted elctron beam Deposition- dépôt par faisceau d'électron avec assistance ionique, (DIBS) Dual ion beam sputtering- pulvérisation par double faisceau d'ion.

**Figure III.9 :** Influence de la méthode de dépôt d'une couche de SiO<sub>2</sub> sur la tenue au flux (LIDT) laser ( $\lambda=1064$  ns,  $\tau=3$  ns) [157]

Le (Tableau 3.4) présente le résumé de quelques travaux pour la détermination du seuil d'endommagement LIDT des couches minces de quelques oxydes transparents obtenues par différentes techniques de dépôt:

Revêtement	$\tau$ (ns)	$\lambda$ (nm)	LIDT(J/cm <sup>2</sup> )	Ref	Test
ZrO <sub>2</sub> (electron beam evaporation on BK7)	12	1064	10.03-14.88	[160]	1-on-1
TiO <sub>2</sub> ( sol gel on BK7)	12	1064	10.0 - 14.8	[161]	1-on-1
ZrO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> (e-beam evaporation K9 glasses)	10	1064	15- 27.5	[162]	1 on 1
ZrO <sub>2</sub> PVD	12	1064	18.82	[156]	R on 1
ZrO <sub>2</sub> Sol-gel	12	1064	26.98	[156]	R on 1
SiO <sub>2</sub> (RLVIP reactive low voltage ion-plating)	5	1064	18- 20	[163]	1-on-1
SiO <sub>2</sub> (RLVIP reactive low voltage ion-plating)	5	355	7- 9	[163]	1-on-1
SiO <sub>2</sub> (IAD :Ion Assisted Deposition)	5	1064	36	[163]	1-on-1
SiO <sub>2</sub> (IAD :Ion Assisted Deposition)	5	355	18- 19	[163]	1-on-1

**Tableau 3.4 :** LIDT des différents revêtements optiques

# CHAPITRE IV :

## RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

### IV.1.Introduction

Nous présentons dans ce chapitre les procédés expérimentaux utilisés pour l'élaboration et caractérisation des couches minces de ZnO non dopé et dopé Indium (In) ou cobalt (Co) déposées sur des substrats en verre silico-sodo-calcique. La méthode d'élaboration utilisée est la méthode Sol-Gel et la technique de dépôts est l'immersion ou le dip-coating.

Ce travail expérimental composé de deux parties essentielles qui a pour but :

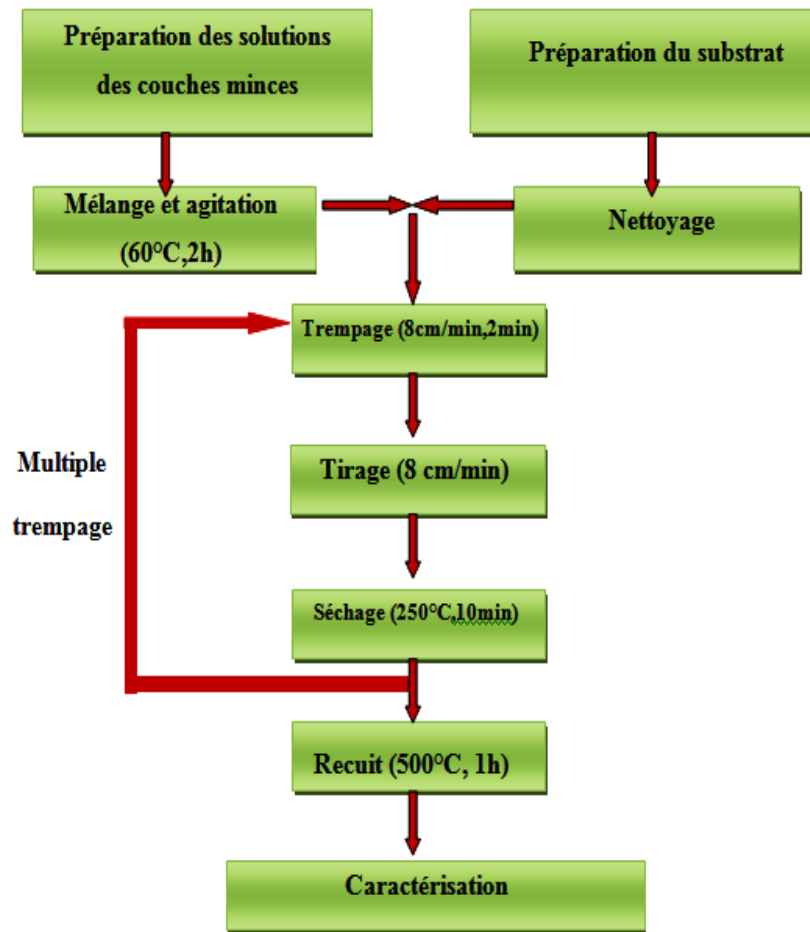
- D'étudier, en premier lieu, l'effet de certains paramètres expérimentaux (types et pourcentage du dopant ainsi que l'épaisseur des films) sur les propriétés structurales, optiques et morphologiques des couches minces de ZnO dopées et non dopées.
- D'étudier, dans le deuxième volet, la tenue au flux laser en régime nanoseconde et proche infrarouge des couches minces d'oxyde de Zinc. L'objectif de cette partie est de déterminer l'influence du dopage (Indium et Cobalt) sur le seuil d'endommagement (LIDT) des couches minces de ZnO en prenant en compte l'effet de la qualité de l'état de surface.

### IV.2.Elaboration des couches minces d'oxyde de zinc

La non toxicité, l'abondance dans la nature et les excellentes propriétés font de l'oxyde de Zinc l'un des matériaux les plus étudiés actuellement grâce à son vaste potentiel d'application technologique sous forme de couches minces [107]. La méthode sol-gel est utilisée principalement pour déposer la plus part des couches minces d'oxydes métalliques comme le ZnO en raison de la simplicité des équipements, de l'homogénéité des couches, du coût réduit du procédé et aussi de la capacité de la méthode de préparer des films minces à grande échelle avec une grande qualité de surface [109] .

La Figure VI.1 représente les étapes de préparation des couches minces élaborées d'oxyde de zinc non dopé, dopé Indium (In) et dopé cobalt (Co) avec différent pourcentage par le procédé sol-gel en utilisant la technique d'immersion ou dip-coating.





**Figure VI.1 :** Organigramme pour la préparation des films minces d'oxyde de zinc.

## IV.2.1. Les étapes de préparation des films minces de ZnO

### IV.2.1.1. Préparation de la solution pure

Les couches minces de ZnO pur ont été préparées par dissolution de 3.3 g d'acétate de Zinc dihydraté ( $(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) dans 70 ml d'alcool 2-propanol en ajoutant 2 ml goutte à goutte de diéthanolamine (DEA) pour augmenter la solubilité de l'acétate de zinc dans le solvant. La solution obtenue est ensuite portée sous agitation à 60 °C pendant 2 heures en utilisant un agitateur magnétique. Après l'agitation, la solution devient transparente, claire et homogène. Enfin et après avoir conservé la solution 24 heures à la température ambiante [164], le sol devient plus stable et prêt à le déposer sur le substrat comme revêtement.

### IV.2.1.2. Préparation des solutions dopées Indium et Cobalt

Les solutions des films de ZnO dopé ont été préparées par la même méthode de préparation de la solution pure en ajoutant la source de dopant. Le dopage par In et Co est effectué avec des taux atomiques de dopage de 2at% ,4at% et 8at% pour les deux dopants.

Chlorure d'indium ( $\text{Cl}_2\text{In}$ ) est utilisé comme source d'indium pour les films de ZnO dopé 'In'. La solution obtenue après l'ajoute reste toujours transparente et homogène.

Nitrate de cobalt (II) hexahydraté ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) est utilisé comme source de Cobalt pour les films de ZnO dopé 'Co'. La solution obtenue est de couleur violette qui devient plus foncé et plus visqueuse avec l'ajout progressif du nitrate.

#### **IV.2.1.3. Nettoyage du substrat**

Les substrats utilisés pour les films minces de ZnO sont des lames de microscope en verre ordinaire (soda-lime-glass) de bonne qualité de surface.

Le nettoyage du substrat est une étape très importante parce qu'une surface nettoyée, dépourvue de graisse et d'impuretés, favorise plus l'adhérence du dépôt et améliore l'état de surface des films minces déposées.

Nous avons effectué plusieurs étapes de nettoyage des substrats; à savoir l'acétone, l'eau distillée et l'éthanol. Chaque substrat a été trempé dans l'acétone pendant 15 min puis rincé à eau distillée, puis bien nettoyé avec l'éthanol et finalement rincé à l'eau distillée pour éliminer toute trace de graisse et de poussière.

Après le nettoyage, le substrat a été chauffé à  $100^\circ\text{C}$  pour évaporer les gouttes d'eau résiduelles. Avant son utilisation, le contrôle de la surface du substrat est effectué afin de bien vérifier l'absence des rayures, des stries et des autres défauts qui vont influencer les propriétés des couches.

#### **IV.2.1.4. Dépôt des couches minces de ZnO pur et dopées par In et Co**

Le dépôt des couches minces de Zinc par la voie Sol-Gel a été réalisé grâce à un appareil d'immersion (dip-coating) disponible au sein du laboratoire de recherche ENMC (Laboratoire d'Elaboration de Nouveaux Matériaux et leurs Caractérisations) à l'université Ferhat Abbas, Sétif 1.

Le substrat est immergé dans la solution avec une vitesse de 8 cm/min, puis on le laisse environ quelques minutes afin de stabiliser la surface du liquide, puis on le remonte par la même vitesse. La stabilité de la surface est primordiale pour éviter la formation des stries et des craquelures sur l'échantillon. Le substrat revêtu est préchauffé à  $250^\circ\text{C}$  pendant 10 minutes dans un four pour évaporer le solvant et éliminer les résidus organiques.

Pour augmenter l'épaisseur des films minces, l'immersion des substrats est répétée plusieurs fois. Dans notre étude, nous avons répété l'opération d'immersion 16 fois pour tous les

échantillons de la série 1. Alors que, pour étudier l'influence de l'épaisseur sur les propriétés physiques des couches minces (échantillons de la série 2), l'immersion est effectuée 12,16 et 20 fois pour les couches minces de ZnO non dopé et dopé cobalt. Finalement, les films ont été recuits à 500°C pendant 1h.

Après le dépôt, les échantillons sont analysés par la diffraction des rayons X (DRX), La spectroscopie UV-Visible-PIR, la microscopie à force atomique (AFM), la microscopie électronique à balayage (MEB). Finalement, cette étude est complétée par l'étude du seuil de l'endommagement laser (LIDT) des couches minces élaborées.

Les appareils utilisés pour la caractérisation des Films de ZnO sont décrites ci-dessous (Figure VI.2) :

- Les spectres de diffraction des échantillons sont obtenus par un diffractomètre D8 Advance de marque « Bruker AXS » (Université de Bejaia).

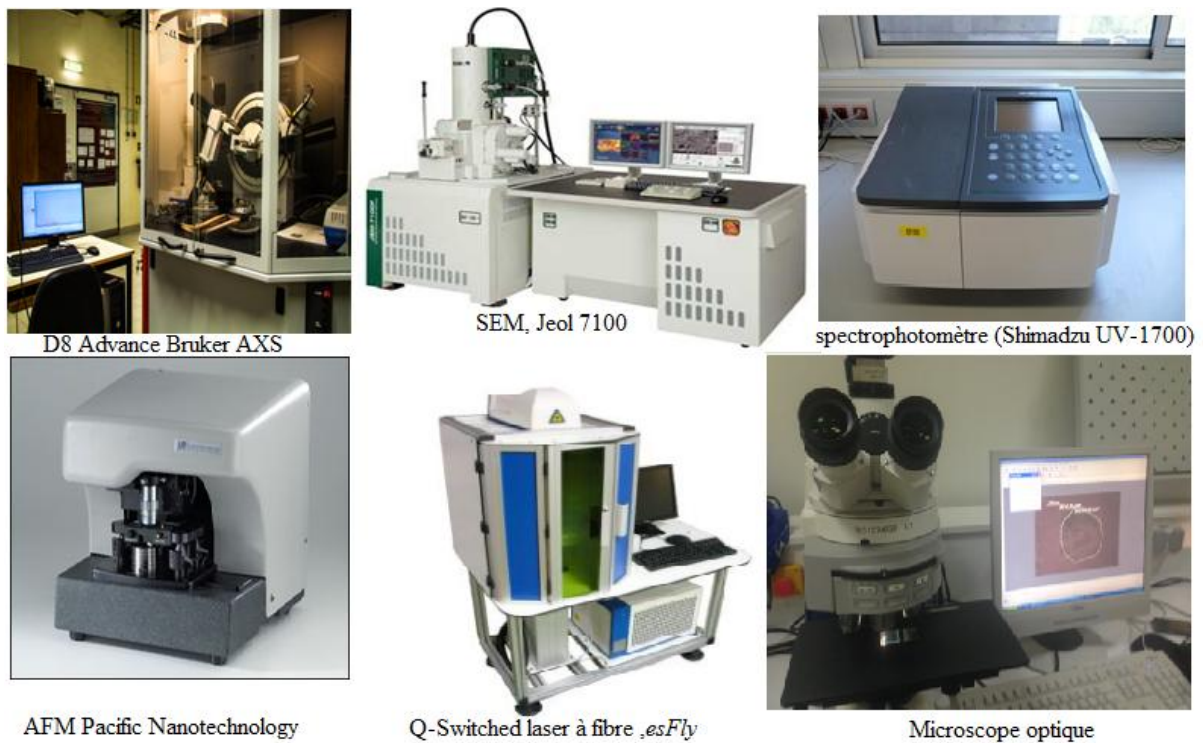
- Les spectres de transmittance optique des couches investis ont été effectués au moyen d'un spectrophotomètre (Shimadzu UV-1700) dont la gamme spectrale s'étale sur un domaine de 200 nm à 1100 nm, appartenant au département de chimie et génie des procédés (UFAS, Sétif1).

- Les micrographies et mesures AFM des échantillons ont été effectuées au moyen d'un microscope à force atomique (Modèle: Nano-RTMAFM, AFM Pacific Nanotechnology), appartenant au Laboratoire d'Optique Appliqué (IOMP-UFAS- Sétif1) .

- Le Microscope Electronique à Balayage Environnemental que nous avons utilisé pour la caractérisation structurale est du type « SEM, Jeol 7100 » appartenant au laboratoire ENMC de Physique (UFAS- Sétif1).

- Le laser puissant que nous avons utilisé pour l'étude de l'endommagement laser des couches minces élaborées est de type « Q-Switched laser à fibre impulsionnel marque *esFly* », fonctionnant en régime nanoseconde avec une longueur d'onde  $\lambda=1060$  nm et une durée d'impulsion de 100 ns appartenant au laboratoire d'optique appliqué LOA (IOMP-UFAS- Sétif1).

- L'endommagement produit par le flux laser est détecté ex-situ par un microscope optique de marque « Optika » couplé à un logiciel de traitement d'image et allant jusqu'à un grossissement de 1000x, appartenant au laboratoire d'optique appliqué (IOMP-UFAS- Sétif1).



**Figure VI.2** : Appareillages utilisés pour la caractérisation des films minces élaborés

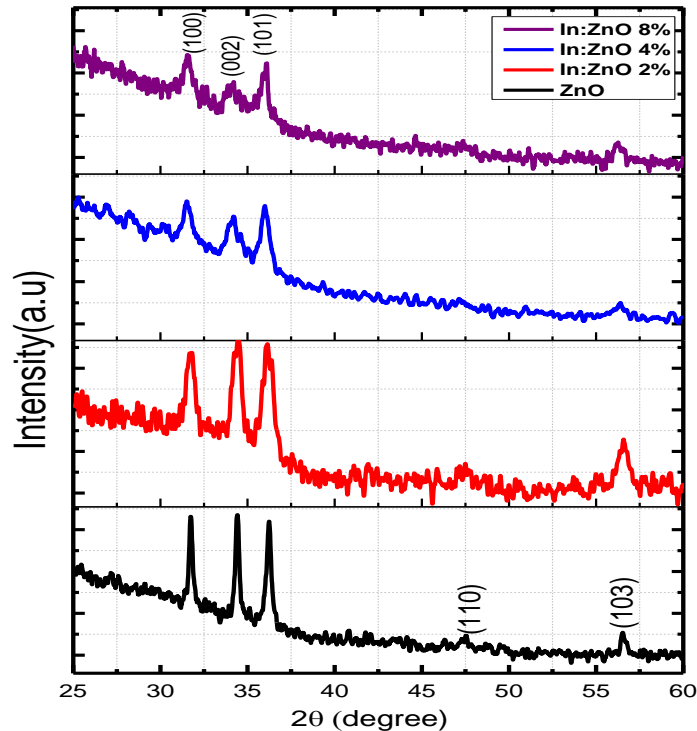
### IV.3. Résultats et discussions

#### IV.3.1. Effet du pourcentage du dopant indium (In) sur les propriétés des films de ZnO

##### IV.3.1.1. Effet de l'indium sur la structure

Les spectres de diffractions des rayons X des couches minces de ZnO non dopé et dopé indium par 2at%, 4at% et 8at% (voir Figure VI.3) montrent que toutes les couches sont polycristallines avec une structure hexagonale würtzite de ZnO. Aucun pic caractéristique de l'élément dopant n'a été observé, ce qui signifie que la structure de wurzite ne soit pas influencé par l'incorporation de l'indium ou que la quantité de dopant ne suffit pas pour former  $\text{In}_2\text{O}_3$  ou toute autre phase. On remarque aussi que les intensités des pics des diagrammes DRX des films minces ont diminué après le dopage, indiquant une dégradation de la qualité cristalline. L'occupation du site de  $\text{Zn}^{2+}$  dans le réseau cristallin par des ions d'indium  $\text{In}^{+3}$  peut provoquer des défauts cristallins résultant de la différence entre la taille d'ions d'indium qui est plus grande par rapport aux ions de zinc. Les valeurs des rayons des ions  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{In}^{3+}$  sont 0,074 nm et 0,08 nm respectivement [165]. Par conséquent, ces défauts changent la stoechiométrie de ZnO et provoquent la distorsion du réseau cristallin qui entraîne

la diminution de l'intensité des pics [166]. Les tailles de cristallites moyennes ont été estimées à environ 53 nm pour le film mince non dopé, et 14 nm, 13 nm, 18 nm pour 2at%, 4at % et 8at% respectivement des films ZnO dopé indium, en utilisant la formule de Debye Scherrer selon l'équation (II.2), citée dans le chapitre II.



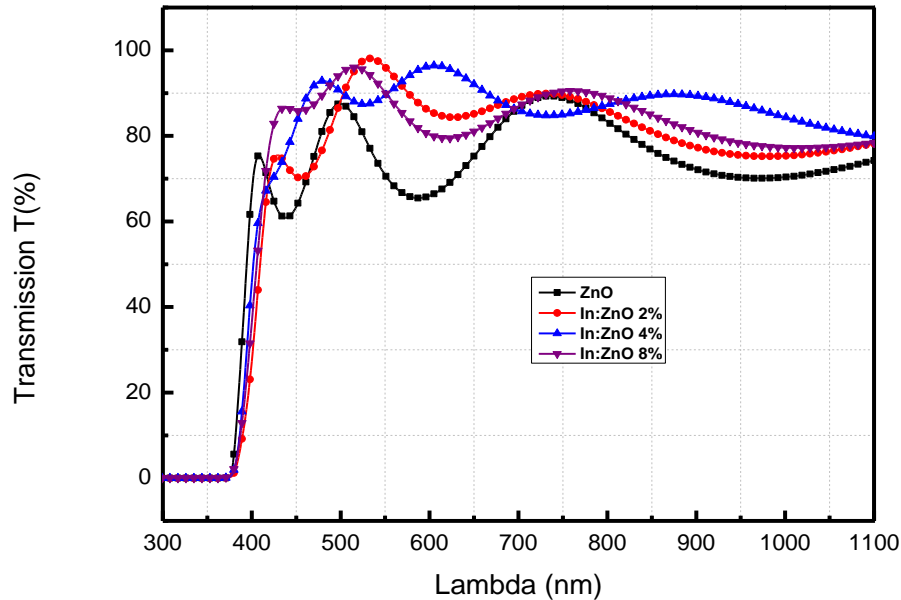
**Figure VI.3 :** Spectres de diffraction des rayons X obtenus pour des couches minces du ZnO pur et dopé par différentes concentrations d'indium (2at%, 4at% et 8%).

### IV.3.1.2. Effet de l'indium sur les propriétés optiques

#### IV.3.1.2.1. Effet de la concentration du dopant (In) sur la transmission optique

La Figure VI.4 représente les spectres de transmission optique (T%) des couches minces de ZnO non dopé et dopé indium par spectroscopie UV-VIS-PIR (modèle Shimadzu), nous remarquons que tous les échantillons ont une grande transparence dans le domaine du visible et montrent également la présence des franges d'interférence dues à des réflexions multiples sur les deux interfaces du film. La valeur de la transmission moyenne dans le visible est de l'ordre de 80% pour les films non dopés et d'environ 85% pour les films dopés indium, ainsi nous constatons que le dopage à l'indium améliore la transmission optique des couches

minces obtenue de ZnO et atteignant une valeur maximale pour la concentration 2at.% d'indium. Cette transparence élevée est attribuée à la faible rugosité de surface.



**Figure VI.4:** Transmission optique des couches minces du ZnO pur et dopé par des différentes concentrations d'indium (2at%, 4at% et 8%).

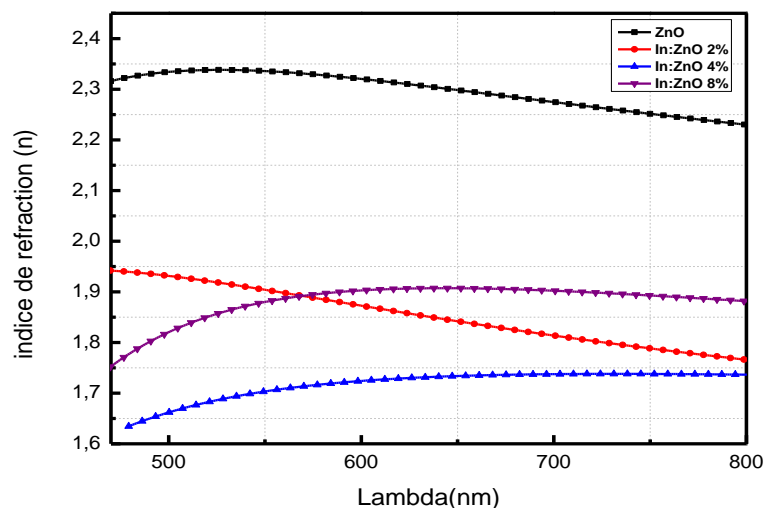
Les différentes constantes optiques ainsi que l'épaisseur des couches, ont été calculé en utilisant la méthode d'enveloppe basée sur l'utilisation des maxima et des minima des franges d'interférence du spectre de transmittance [167]. L'épaisseur du film 't' et l'indice de réfraction 'n' ont été calculé par l'équation (II.3) et (II.4) citées dans le chapitre II.

Les épaisseurs des films trouvées sont environ 350 nm pour le film non dopé, et 480 nm, 550 nm, 440 nm pour les films dopés indium avec 2at%, 4at% et 8at% respectivement. L'augmentation de l'épaisseur après le dopage est probablement due à l'augmentation de la viscosité après le dopage par l'indium. En effet, pendant la préparation des sols, les solutions dopées semblent plus visqueuses que la solution pure.

#### IV.3.1.2.2. Effet de la concentration du dopant (In) sur l'indice de réfraction

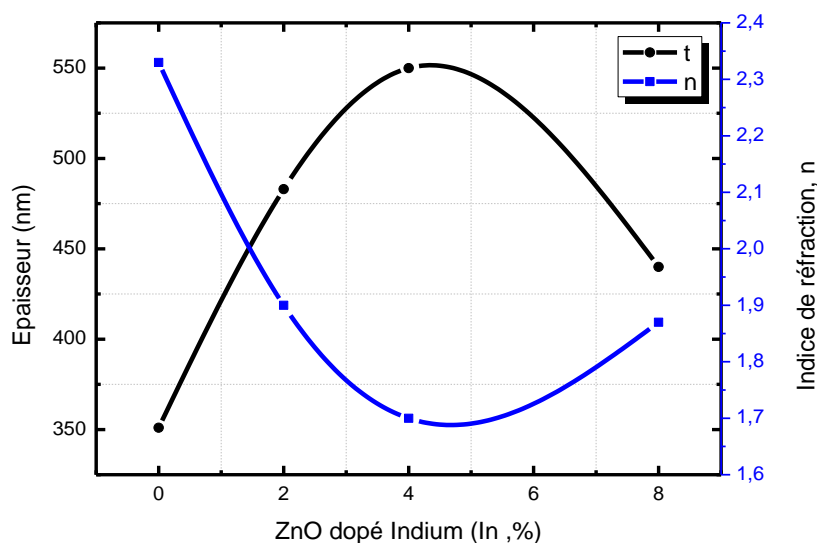
L'indice de réfraction joue un rôle très important dans la communication optique et la désignation des composants dans des dispositifs optiques [168]. La Figure VI.5 représente la variation de l'indice en fonction de la longueur d'onde déterminée par la méthode d'enveloppe. Les valeurs d'indice de réfraction, qui ont été mesurées à  $\lambda = 543$  nm, sont de

l'ordre de 2.33, 1.90, 1.70 et 1.87 pour 0at%, 2at%, 4at % et 8at % respectivement des couches minces de ZnO dopées indium.



**Figure VI.5 :** Variation de l'indice de réfraction des couches minces ZnO et IZN en fonction de la longueur d'onde

D'après les spectres présentés dans la Figure VI.6, l'indice de réfraction des couches minces de ZnO diminue après le dopage par l'indium, cela peut être dû à la diminution de la cristallinité qui tend vers l'état amorphe, comme nous l'avons observé sur le diagramme DRX de la Figure VI.3.



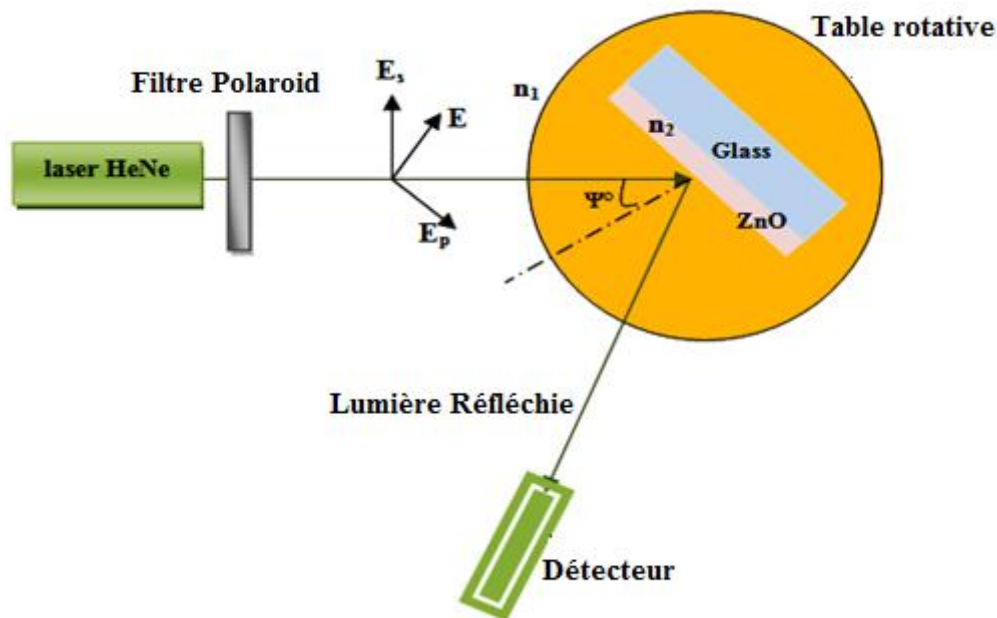
**Figure VI.6 :** Indice de réfraction (n) et l'épaisseur (t) des couches minces ZnO et IZN.



Une autre méthode a été utilisée pour mesurer l'indice de réfraction des couches qui est la technique d'angle de Brewster.

Dans cette expérience, nous utilisons la réflexion sur une surface plane (couches minces de ZnO et IZN déposées sur substrat en verre) comme processus de polarisation. Une surface de séparation entre deux milieux optiques est caractérisée par les degrés de polarisation  $R_p$ ,  $R_s$  et la réflectivité  $R$ . Lorsque la lumière est reçue sous l'incidence de Brewster  $\Psi_B$  sur une surface plane, la lumière réfléchie est polarisée rectilignement perpendiculairement au plan d'incidence ( $R_p(\Psi_B)=0$ ) et  $\tan(\Psi_B)=n_2/n_1$ , avec  $n_1$  est l'indice de réfraction de milieu d'incidence et  $n_2$  est l'indice de réfraction de l'échantillon (dans ce cas, c'est la surface de la couche mince de ZnO).

Le montage expérimental pour mesurer la réflectance et l'angle de Brewster est représenté sur la Figure VI.7. Un laser He-Ne non polarisée est utilisé comme source de lumière ( $\lambda = 543,5$  nm, puissance 5 mW) et un filtre Polaroid est utilisé pour la polarisation de la lumière. La lumière polarisée est focalisée sur l'échantillon monté sur un plateau tournant pour faire varier l'angle d'incidence du laser. L'intensité du faisceau réfléchi est ensuite détectée par un photodétecteur.

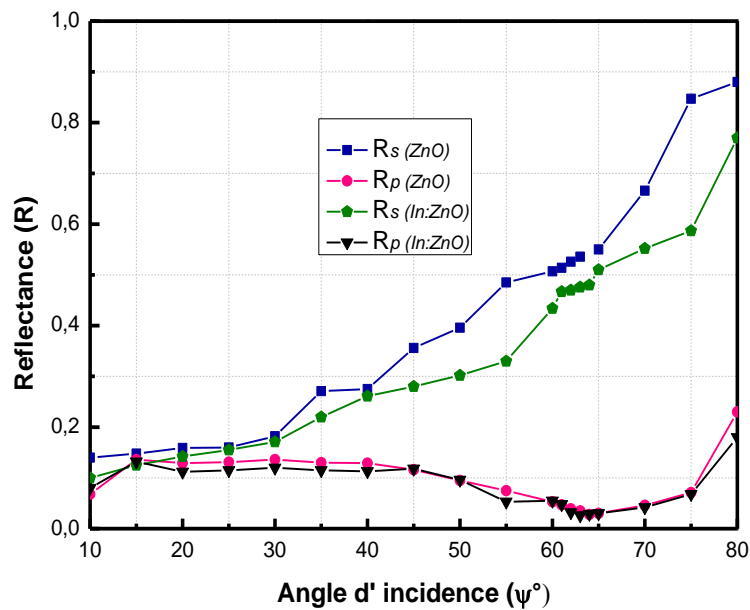


**Figure VI.7 :** Montage expérimentale pour mesurer l'angle de Brewster

Pour mesurer ( $R_p$ ), nous devons d'abord réaliser l'incident Brewster, pour cela nous utilisons un prisme qui a un angle de Brewster connu ( $55^\circ$ ), puis nous nous tournons le polariseur (filtre Polaroid) jusqu'à annuler ou rendre minimale le courant. Sous cette position,



la lumière incidente est polarisée linéairement dans un plan parallèle au plan d'incidence ( $I^i=I^i_p$ ), la position du polariseur est alors fixée. Nous mesurons l'intensité réfléchie ( $I$  parallèle) en fonction de l'angle d'incidence, pour cela, nous enlevons le prisme et nous plaçons l'échantillon. Ensuite, pour mesurer ( $R_s$ ), nous tournons le polariseur à un angle de  $90^\circ$  pour passer à une polarisation perpendiculaire ( $I^i=I^i_s$ ) et nous effectuons de nouveau les mêmes mesures.

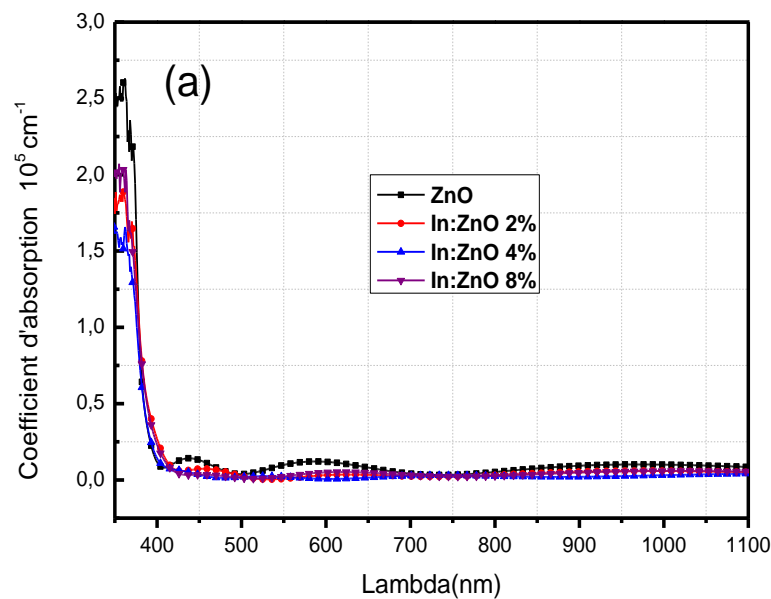


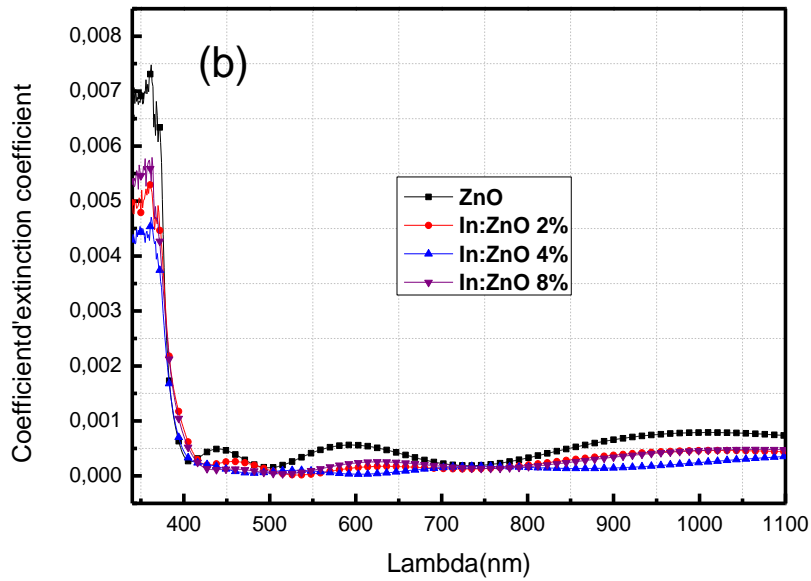
**Figure VI.8** : Variation de la réflectance parallèle ( $R_p$ ) et perpendiculaire ( $R_s$ ) des couches minces de ZnO et IZN

La variation de la réflectance  $R_p$  et  $R_s$  en fonction de l'angle d'incidence  $\Psi^\circ$  pour les couches minces de ZnO pur et dopé indium (8at%) est représenté sur la Figure VI.8. D'après la courbe tracée,  $R_s$  augmente avec l'augmentation de l'angle d'incidence et  $R_p$  diminue avec l'augmentation de l'angle jusqu'à une valeur de  $\Psi^\circ=64^\circ$  puis elle commence à augmenter. Donc l'angle de Brewster pour le film mince de ZnO pur est ( $\Psi_B$ ) =  $64^\circ$  et leur indice de réfraction est déterminé par ( $n=\tan(\Psi_B) = 2.347$ ). Pour les films minces de ZnO dopés Indium (8at%), l'atténuation maximale de la lumière a été détectée à ( $\Psi_B$ ) =  $63^\circ$ . A partir des résultats de la méthode de l'enveloppe (Figure VI.5), les valeurs des indices de réfraction pour  $\lambda = 543$  nm coïncident bien avec celles obtenues par la technique de l'angle de Brewster.

### IV.3.1.2.3. Effet de la concentration du dopant (In) sur Les coefficients d'absorption ( $\alpha$ ) et d'extinction ( $k$ )

Les coefficients d'absorption ( $\alpha$ ) et d'extinction ( $k$ ) peuvent être déterminés en utilisant les relations (II.7) et (II.8). Les spectres d'absorption et d'extinction des couches minces de ZnO et de ZnO:In sont représentées dans la Figure VI.9 (a) et (b) respectivement. Comme nous pouvons le voir, les deux courbes  $\alpha$  et  $k$  montrent une diminution accentuée à  $\lambda < 400$  nm, cette chute brusque est due à la transition électronique inter bande entre la bande de valence et la bande de conduction [169,29]. Les faibles valeurs de coefficients d'absorption et d'extinction pour les films dopés et non dopés dans le domaine visible sont dues à la transmission élevée et à la faible rugosité de surface des films qui conduisent à la réduction de la lumière perdue par diffusion.

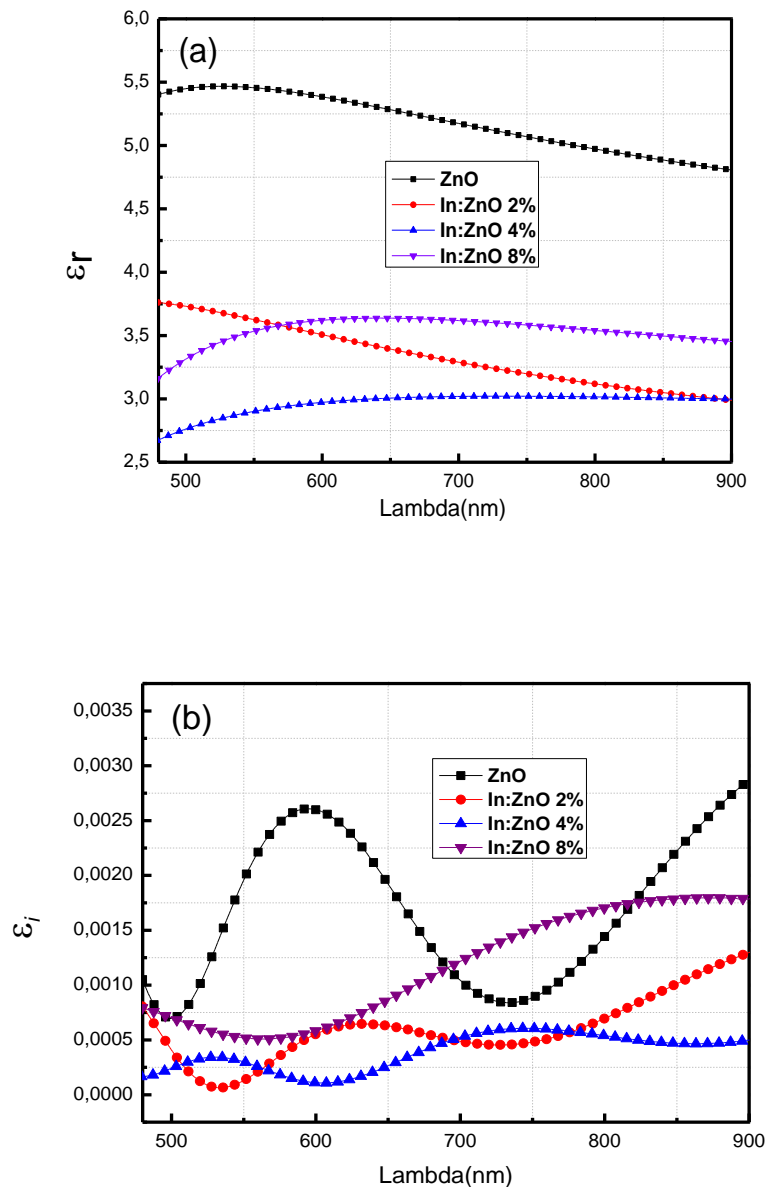




**Figure VI.9 :** Les coefficients d'absorption ( $\alpha$ ) et d'extinction ( $k$ ) des couches ZnO et IZN

#### IV.3.1.2.4. Effet de la concentration du dopant (In) sur les constantes diélectriques

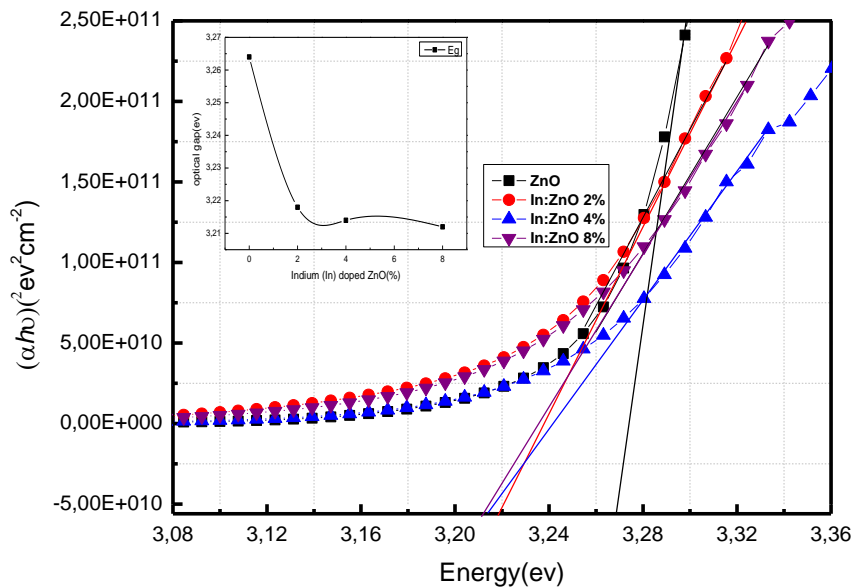
Les constantes diélectriques  $\epsilon_r$  et  $\epsilon_i$  des couches minces du ZnO et IZN ont été exprimées à partir des équations (II.10) et (II.11). La dépendance de  $\epsilon_1$  et  $\epsilon_2$  des couches minces en fonction de la longueur d'onde sont représentées dans la Figure VI.10. Les valeurs de la partie réelle  $\epsilon_r$  sont élevées par rapport aux valeurs de la partie imaginaire  $\epsilon_i$ . Ces résultats confirment que les couches sont transparentes. Le coefficient d'extinction  $k$  est trop faible par rapport à l'indice de réfraction  $n$ , donc il est évident que  $\epsilon_r$  prend la même tendance de  $n$  selon l'équation (II.10).



**Figure VI.10 :** Variation des constantes diélectriques  $\epsilon_r$  et  $\epsilon_i$  des couches mince ZnO et IZN

#### IV.3.1.2.5. Effet de la concentration du dopant (In) sur l'énergie du gap optique

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur de bande interdite directe, l'énergie du gap optique  $E_g$  est déduite par l'extrapolation linéaire de la courbe  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie des photons  $h\nu$  comme le montre la figure Figure VI.11.



**Figure VI.11** : Détermination du gap optique par extrapolation de  $(\alpha hv)^2$  en fonction de l'énergie  $h\nu$  pour les couches minces de ZnO et IZN

L'énergie de la bande interdite déterminée pour le film de ZnO non dopé est estimée d'être environ 3.26 eV qui est similaire à la valeur de nombreux rapports [105,170]. Après le dopage, nous remarquons que le gap optique diminue avec l'augmentation de la concentration de l'indium, ceci est peut être due aux défauts créés par l'indium dans la matrice de ZnO qui introduisent des nouveaux états proches de la bande de conduction de ZnO [171].

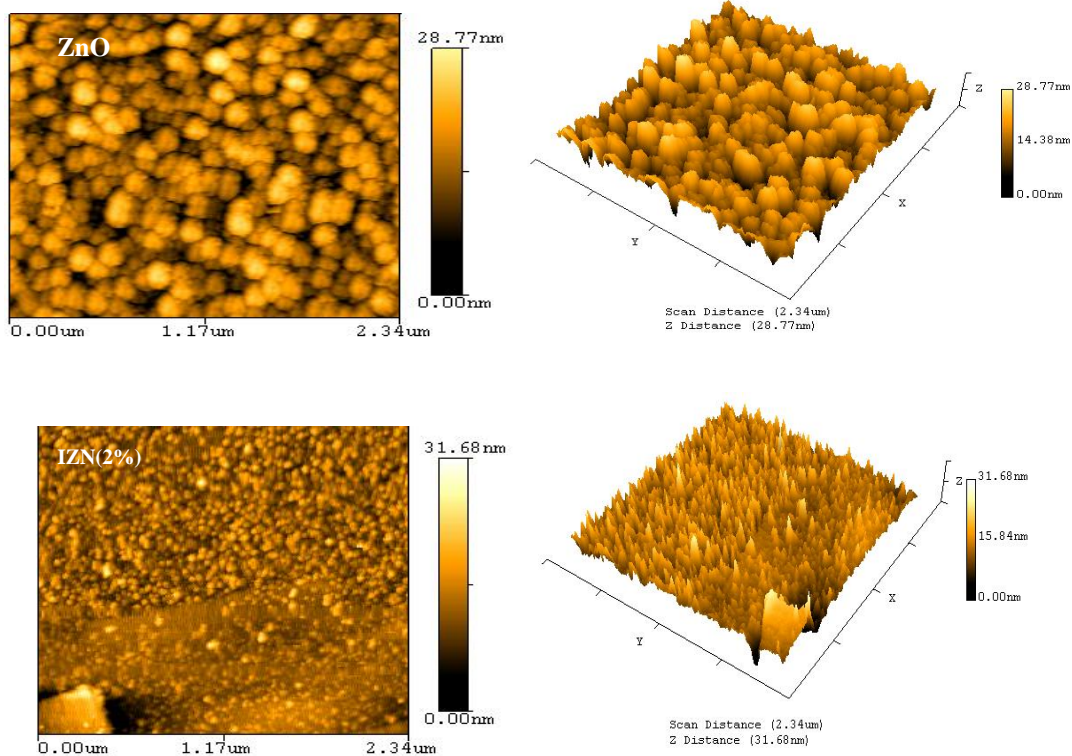
#### IV.3.1.3.Effet de la concentration du dopant (In) sur l'état de surface des couches ZnO

##### IV.3.1.3.1.Analyse par Microscope à force atomique (AFM)

La rugosité de la surface joue un rôle très important dans les propriétés physiques des couches minces. La Figure VI.12 présente des micrographies par AFM des couches minces de ZnO avec différentes concentrations d'indium en deux et trois dimensions dont la taille est de  $2.34 \times 2.34 \mu\text{m}^2$ . D'après les images présentées, l'échantillon de ZnO pur présente une structure granulaire avec des grains de forme sphériques, nous observons également que l'état de surface du film est homogène et lisse avec une rugosité RMS de 3.25 nm. Mais après l'incorporation de l'indium, les films dopés présentent une rugosité de surface différente qui semble être dépendante du dopage par l'indium. En effet, avec l'augmentation de la concentration de l'indium, la surface des films est plus ou moins rugueuse avec un

changement clair et visible de la morphologie. Tandis que, les grains des films deviennent non uniforme avec des tailles plus petit par rapport aux grains de film non dopé. En plus, nous observons aussi que la forme arrondie des grains des films non dopés est transformé en forme conique après le dopage (image AFM de ZnO dopé indium 8at%).

La plus faible rugosité est obtenue par le minimum de dopage (2%). Les valeurs de RMS sont de l'ordre de 2.15 nm, 4.46 nm et 3.71 nm pour des couches minces dopé indium à pourcentage 2at% 4at% et 8at% respectivement. La faible valeur de rugosité de l'état de surface indique que l'épaisseur des couches préparées est uniforme sur toute la surface du substrat [172]. La réduction de la rugosité des films permet de réduire la dispersion de la lumière, ce qui permet d'augmenter la transmission optique, comme le montre la Figure VI.13. Cette figure présente la relation de la rugosité des films ZnO et IZN avec la transmission maximale et l'épaisseur des couches.



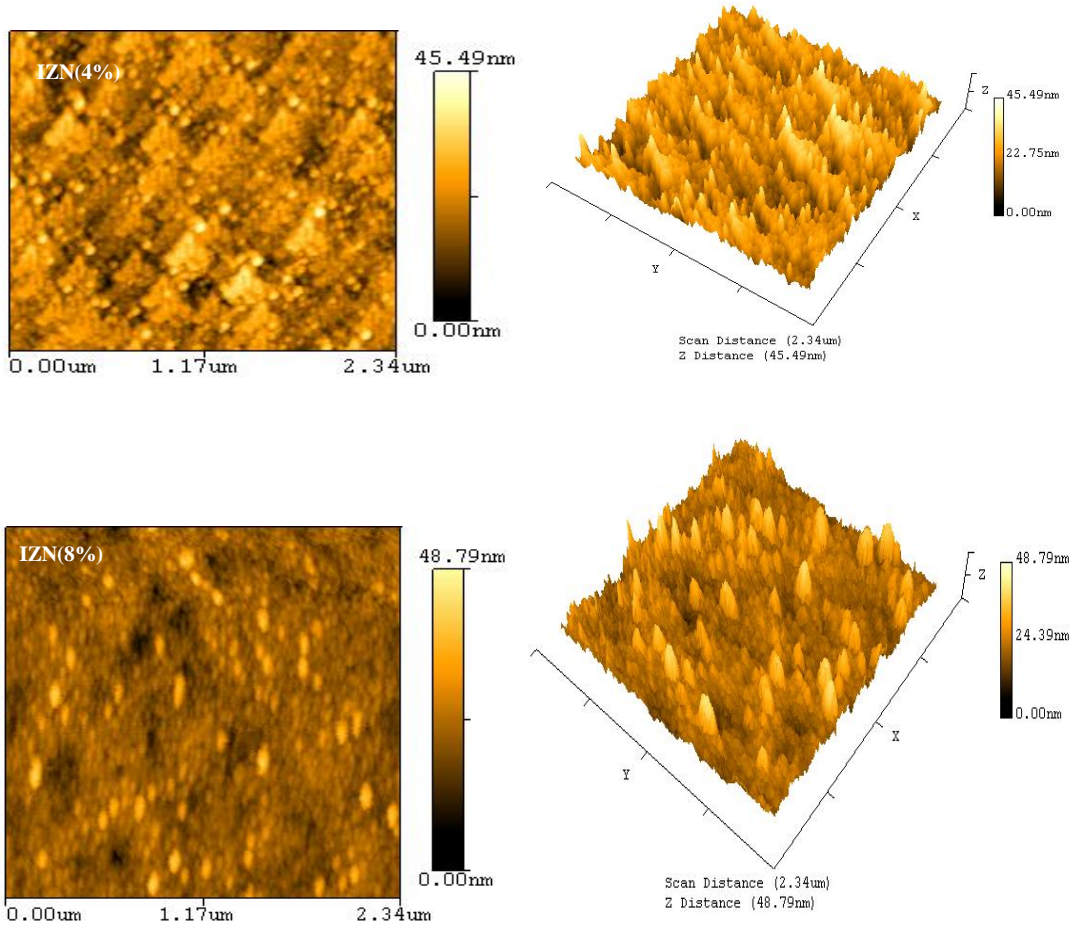
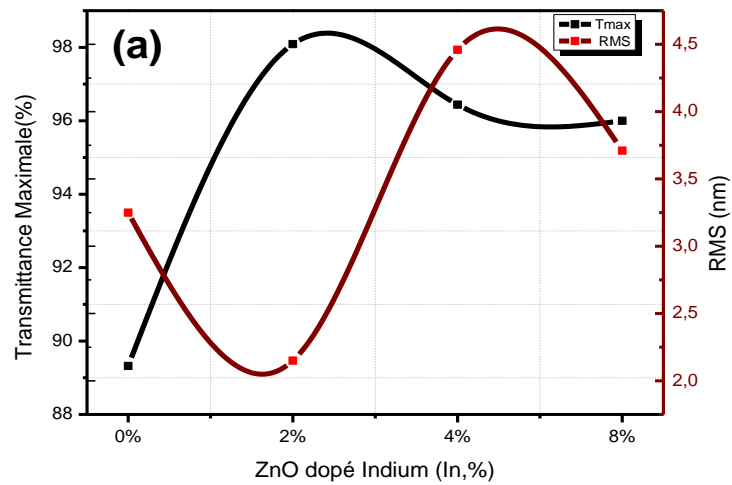
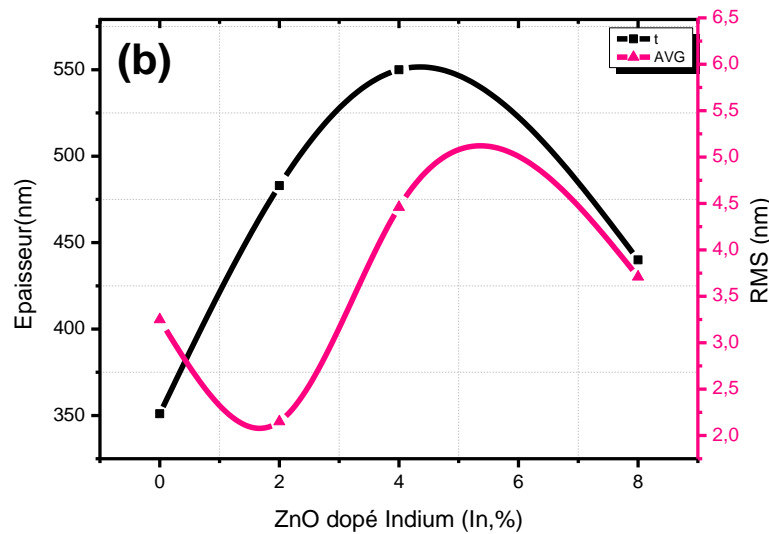


Figure VI.12 : Micrographies par AFM des couches ZnO et IZN avec divers pourcentage





**Figure VI.13** : Relation de la rugosité des films ZnO et IZN avec :

(a) La transmission maximale et (b) L'épaisseur des couches

#### IV.3.1.4. Effet de la concentration du dopant (In) sur la morphologie des films ZnO

##### - Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

La Figure VI.14. (a) illustre la micrographie de la surface de l'échantillon de ZnO pur obtenue par la microscopie électronique à balayage (MEB). La surface montre une structure granulaire très similaire à celle obtenue par le microscope AFM. La taille des particules des films ZnO déterminée est située au environ de 60 nm qui est proche à celle estimée à partir de la formule Debye Scherrer (II.2) citée dans le second chapitre.

Les micrographies (b,c,d,e) de la Figure VI.14 présentent la surface d'échantillon de ZnO dopé indium (8%) avec différents grossissements. Nous observons que la surface de la couche mince élaborée montre une structure dont la morphologie est granulaire différente de celle du ZNO non dopé. Sur la Figure VI.14 (d), nous remarquons que la couche contient des grains avec différents tailles et formes. Nous pouvons également observer des grains de formes hexagonales de ZnO, tandis que d'autres ont de formes cubiques distribués d'une façon non uniforme.



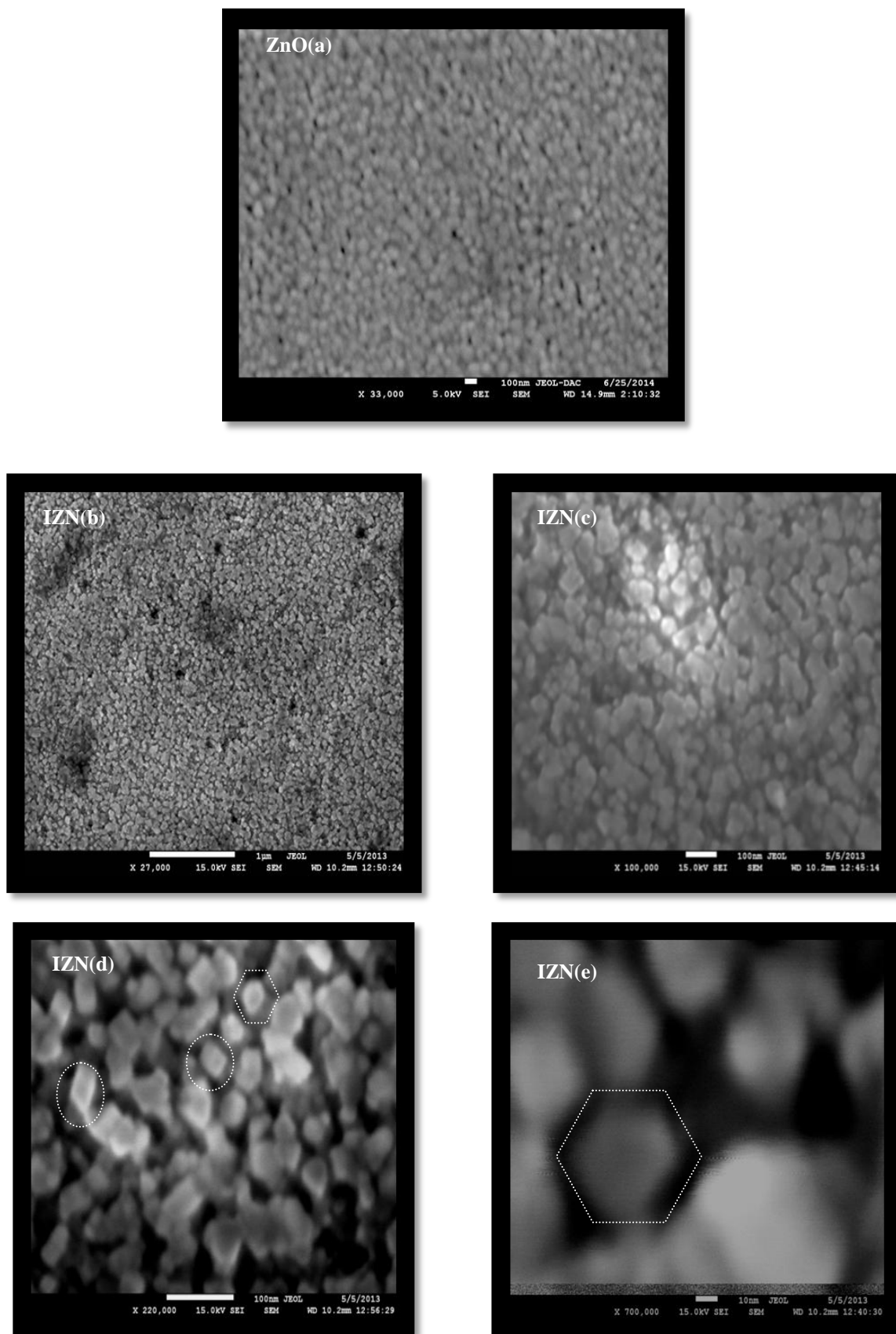
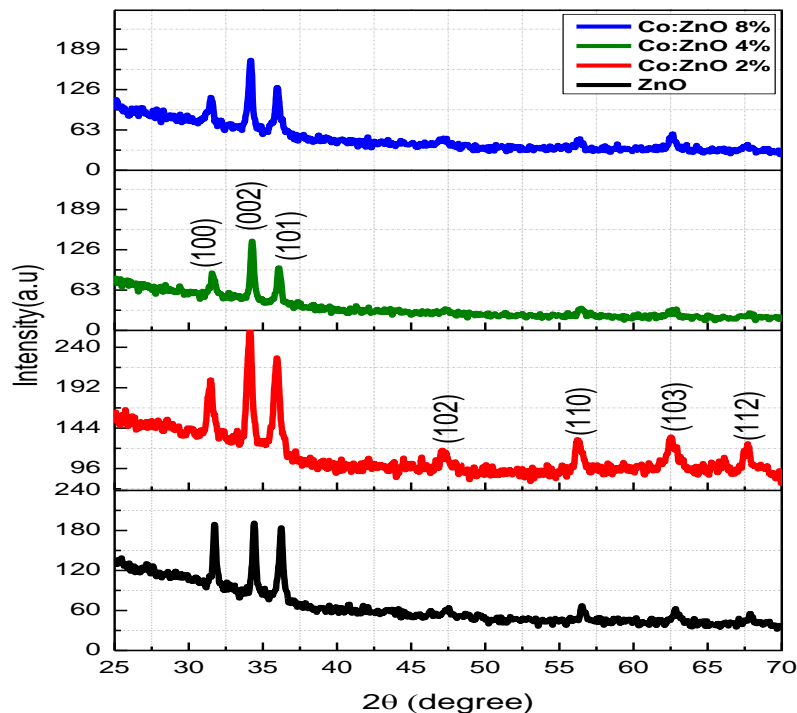


Figure VI.14 : Micrographies par MEB des couches minces de ZnO et IZN

### IV.3.2. Effet du pourcentage du dopant Cobalt (Co) sur les propriétés des couches ZnO

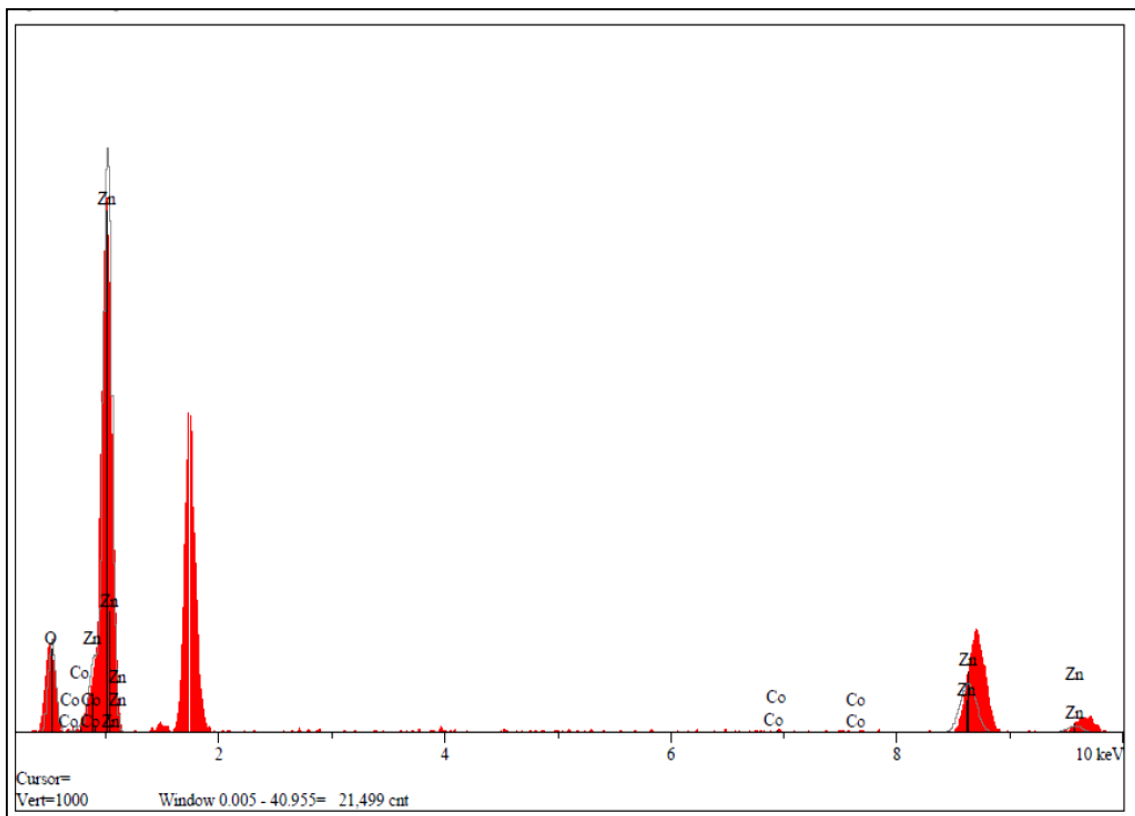
#### IV.3.2.1. Effet du dopant (Co) sur la structure des couches minces de ZnO

Les spectres de diffractions des rayons X des couches minces de ZnO dopé Cobalt par 2at%, 4at% et 8at% (Figure VI.15) montrent que toutes les couches sont polycristallines et elles ont une structure hexagonale würtzite de ZnO avec la présence des pics dominants (100), (002), (101), (102), (110), (103) et (112). L'intensité des pics de diffraction montre que les films sont bien cristallins. L'absence de cobalt métallique Co ou des pics de diffraction de phase d'impureté liés au Co tel que  $\text{CoO}_2$ ,  $\text{CoO}$  dans les spectres DRX confirme que le dopage de Co ne modifie pas la structure cristalline de ZnO et que  $\text{Co}^{2+}$  pourrait bien les incorporer dans les sites interstitiels de réseau ZnO à cause de leur rayon atomique  $\text{Co}^{2+}$  (0,072 nm) proche à celui de  $\text{Zn}^{2+}$  (0,074 nm) [173] ou bien la quantité de dopant n'est pas suffisante pour changer la structure cristalline de ZnO. Les films de CZN présentent une orientation préférentielle selon le plan (002) de l'axe c perpendiculaire au substrat. L'intensité des pics augmente pour le film dopé 2at% cobalt qui indique une amélioration de la cristallinité. Les tailles de cristallites moyennes ont été estimées à environ 53 nm pour le film non dopé et de 38,7 nm, 38,1 nm, 37,9 nm des films ZnO dopés Cobalt pour 2at% 4 at% et 8at% respectivement, en utilisant la formule de Debye Scherrer, selon la relation (II.2).



**Figure VI.15** : Spectres de diffraction des rayons X (DRX) obtenus pour des couches minces du ZnO pures et dopées par des différentes concentrations de Cobalt (2at%,4at% et 8%).

En complément aux spectres DRX, nous avons présenté dans la Figure VI.16, le spectre d'analyse EDX (Energy Dispersive X-ray) qui est typique pour l'échantillon ZnO dopé Co (4 at%). Le spectre confirme la présence du zinc (Zn), de l'oxygène (O) et du cobalt (Co) dans les couches minces et aucun autre élément n'a été détecté.



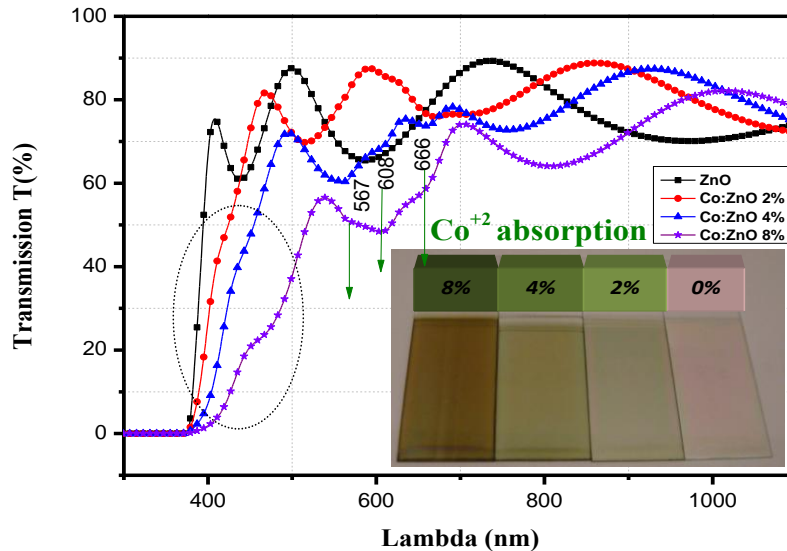
**Figure VI.16** : Analyse EDX du film mince de ZnO dopé cobalt (4at%)

### IV.3.2.2.Effet sur les Propriétés optiques

#### IV.3.2.2.1.Effet de la concentration du dopant (Co) sur la transmission optique

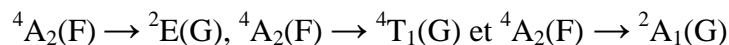
La Figure VI.17 représente les spectres de transmission optique dans la gamme de longueur d'onde variant de 190 à 1100 nm. Les échantillons de l'oxyde de zinc pur ont changé de couleur après le dopage par cobalt et ont acquis une teinte vert olive. Cette coloration est liée au changement de la microstructure des films à cause des ions de Cobalt qui entraîne des changements importants dans les propriétés optiques, comme le montre la Figure VI.17. Le

film de ZnO non dopé présente une transmittance moyenne d'environ 80% dans le spectre visible.



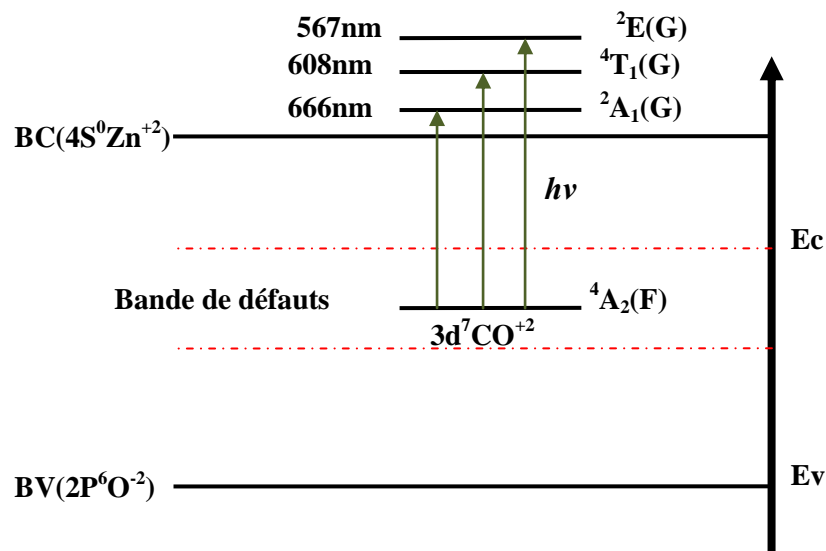
**Figure VI.17** : Transmission optique des couches minces du ZnO pure et dopées par des différentes concentrations Cobalt (2at%, 4at% et 8%).

Cette transmittance est diminuée avec l'augmentation de la concentration du dopage par Co. Pour les couches minces de ZnO dopé cobalt, les spectres de transmission montrent des pics d'absorptions des ions  $\text{Co}^{+2}$  dans la région spectrale visible aux longueurs d'onde de 567, 608 et 666 nm. Avec l'augmentation de taux de dopage, la transmittance diminue surtout dans la gamme 567-666 nm. Ces pics d'absorption sont attribués aux transitions électroniques d-d [174,175] exécutées dans le cobalt  $\text{Co}^{2+}$  à haut spin ( $3d^7$ ) sous le champ cristallin tétraédrique de l'état fondamental  $^4A_2$  vers les états de plus haute énergie de  $\text{Co}^{+2}$  ( $d^7$ ) [176,20], (voir Figure VI.18) :



Ces transitions d-d sont possibles dans les ions  $\text{Co}^{2+}$  qui se présentent dans la configuration  $3d^7$  sous l'effet du champ tétraèdre formé par les ions oxygène  $\text{O}^{2-}$  voisins [176]. Pour les films à faible concentration de dopant (2%), les pics d'absorption n'étaient pas trop clairs avec l'absence de pic à 567 nm, ceci peut être interprété par le fait que lorsque la quantité de Co dans les films augmente, le nombre  $\text{Co}^{2+}$  dans la coordinance tétraédrique se substituant à  $\text{Zn}^{2+}$  augmente en favorisant ainsi les transitions électroniques d-d. L'observation

de ces transitions dans les spectres de transmission confirme la substitution des ions  $\text{Co}^{+2}$  dans la structure wurtzite de  $\text{ZnO}$  [177]. Ces résultats confirment aussi les mesures effectuées par la diffraction DRX et EDX. Le changement de la couleur est également expliqué par la transition électronique d-d au cours de laquelle un électron passe du niveau d'énergie inférieure au niveau d'énergie supérieure [178].

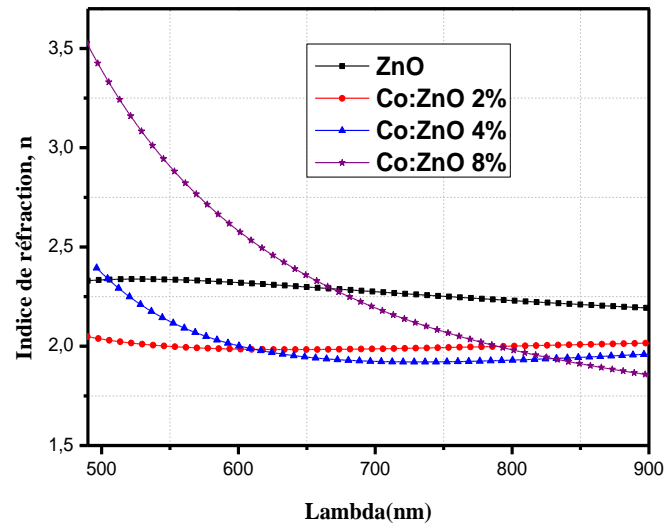


**Figure VI.18** : Structure de bande du ZnO dopé Cobalt [18,19]

Un léger décalage a été observé dans la position de seuil d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes (décalage vers le rouge ou redshift) avec l'augmentation de la concentration de cobalt, ceci peut être attribué à la diminution dans le gap optique [128,179]. Nous avons également observé des franges d'interférences qui confirment l'excellent état de surface des échantillons élaborés [180,181]. Pour déterminer l'épaisseur et les constantes optiques des films ZnO dopé cobalt, nous avons utilisé la méthode de l'enveloppe comme on l'avait déjà utilisé pour les films ZnO dopé indium.

#### IV.3.2.2.2.Effet de la concentration du dopant (Co) sur L'indice de réfraction

La variation de l'indice de réfraction avec la longueur d'onde est représentée dans la Figure VI.19. Les spectres de dispersion de l'indice de réfraction des couches minces de ZnO montrent un changement avec la variation de la concentration de cobalt. Les indices de réfraction de 2.33, 2, 2.15 et 2.95 ont été mesurées à  $\lambda = 543 \text{ nm}$  pour 0at%, 2at% , 4at% et 8at% de cobalt respectivement.



**Figure VI.19** : Variation de l'indice de réfraction des couches minces ZnO et CZN en fonction de la longueur d'onde

#### IV.3.2.2.3. Effet de pourcentage de dopant (Co) sur les constantes optiques de CZN

Les spectres d'absorption ( $\alpha$ ) et d'extinction ( $k$ ) des couches minces de ZnO pures et dopées cobalt par 2at%, 4at% et 8at% sont représentés dans la Figure VI.20 (a) et (b) respectivement. Nous pouvons voir que les valeurs ( $\alpha$ ) et ( $k$ ) augmentent avec l'augmentation de taux de dopage de cobalt.

La dépendance des constantes diélectriques ( $\epsilon_r$ ) et ( $\epsilon_i$ ) des couches minces de ZnO et Co :ZnO en fonction de la longueur d'onde est représenté dans la Figure VI.21. Les valeurs de la partie réelle et imaginaire de la constante diélectrique sont liés aux valeurs de  $k$  et  $n$ . Le comportement de ( $\epsilon_r$ ) est similaire à l'indice de réfraction et il est évident qu'il prend des valeurs plus importantes aux valeurs de ( $\epsilon_i$ ). Les valeurs ( $\epsilon_r$ ) et ( $\epsilon_i$ ) augmentent légèrement avec l'augmentation du taux de dopage du cobalt à (8at%).

La Figure VI.22 présente la détermination du gap optique par l'extrapolation à partir de la variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  pour les couches minces de ZnO dopé Cobalt. Nous remarquons que l'énergie de gap diminue avec l'augmentation de la concentration de Cobalt. Ceci est peut être due aux défauts électroniques créés par le Cobalt dans la matrice de ZnO qui introduisent des nouveaux états proches de la bande de conduction de ZnO [171].

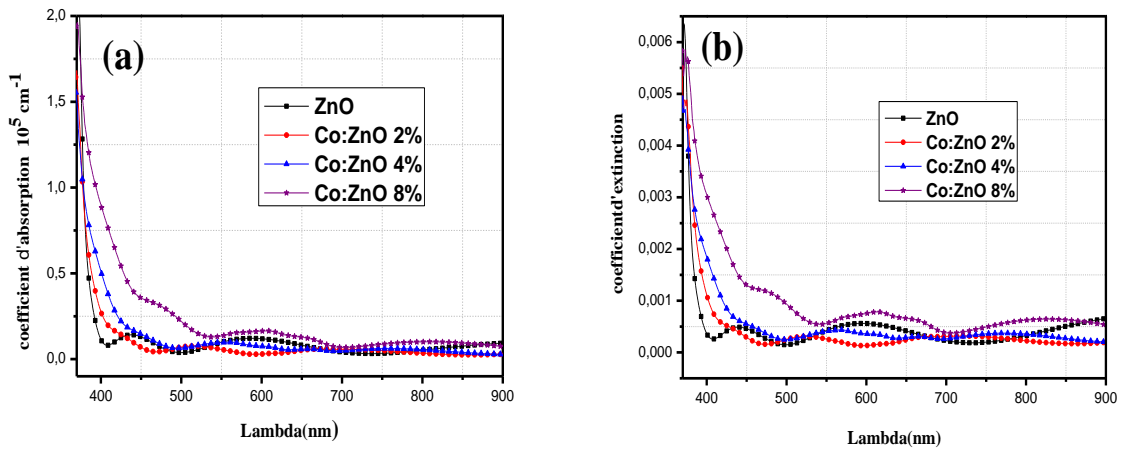


Figure VI.20 : Variation des coefficients des couches minces ZnO et CZN  
(a) d'absorption et (b) d'extinction

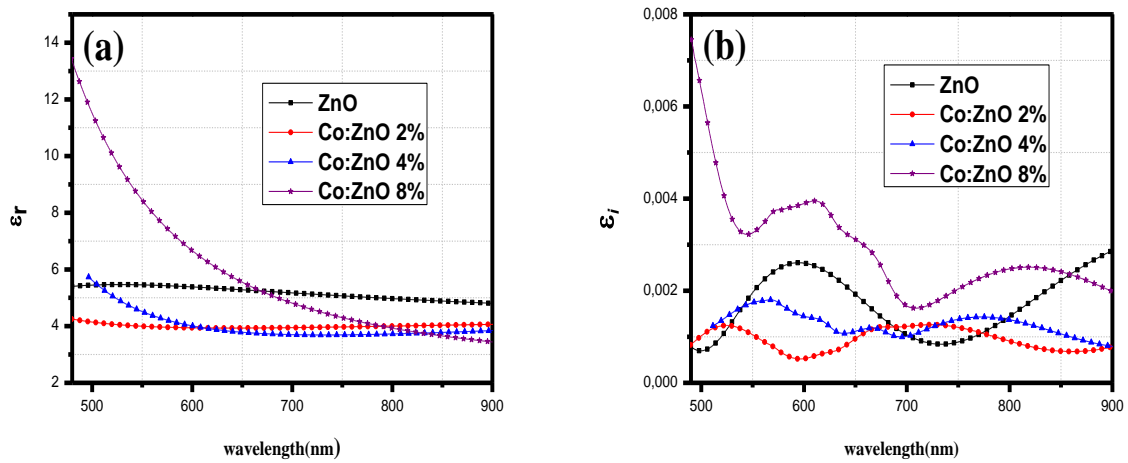
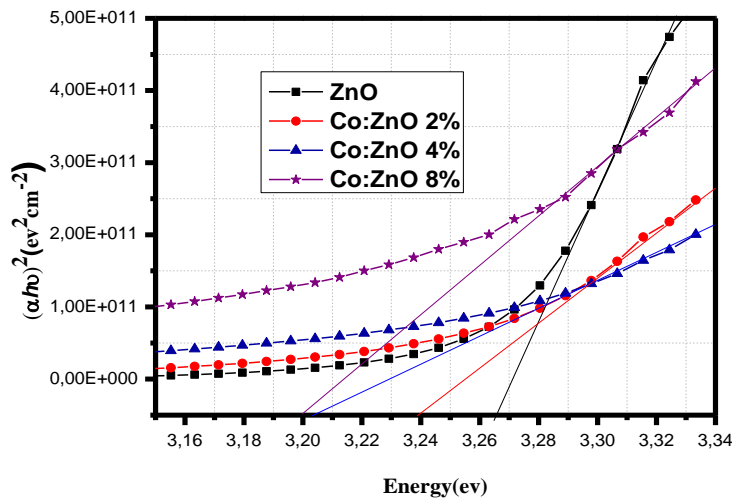


Figure VI.21 : Les constantes diélectriques  $\epsilon_r$  (a) et  $\epsilon_i$  (b) des couches minces ZnO et CZN





**Figure VI.22** : Détermination du gap optique par la variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  des couches minces de ZnO et CZN

#### IV.3.2.3. Effet de pourcentage (Co) sur l'état de surface et la morphologie de ZnO

##### Analyse par microscope à force atomique (AFM) et microscope électronique à balayage (MEB)

La Figure VI.23 présente des micrographies par AFM des couches minces de ZnO avec différentes concentrations de Cobalt déposés sur des substrats de verre en deux et trois dimensions. Les images sont de taille  $2.34 \times 2.34 \mu\text{m}^2$ . L'échantillon de ZnO pur présente une structure granulaire et homogène avec une rugosité RMS de 3.25 nm. Les images AFM nous permet de révéler l'effet du dopage par cobalt sur la structure et la rugosité surfacique des films. L'effet de l'incorporation de Cobalt sur les films de ZnO est bien évidente, nous observons un changement progressive dans la structure des films. Pour les films dopé 2at% et 4at% Co, la morphologie devient plus dense et moins homogène avec une répartition non uniforme des grains qui semble agglomérer dans certaines zones. Nous observons aussi que la taille des particules devient plus petite par rapport au film non dopé. Lorsque nous augmentons le taux de dopage à 8at%, le film devient plus homogène, les petites particules sont visibles et bien claires par rapport aux autres films et il n'y a pas de signe d'agglomération. Les valeurs de rugosité RMS pour les différentes échantillons avec les concentrations en Cobalt de 0at%, 2at%, 4at% et 8at% sont de l'ordre de 3.25 nm, 3.01 nm, 2.9 nm et 1.83nm respectivement. Ces valeurs montrent que la rugosité de surface diminue avec l'augmentation de taux de dopage en cobalt. Ce comportement peut être expliqué par la diminution de la taille des grains de ZnO après le dopage par cobalt.

L'étude de la morphologie par MEB confirme les résultats obtenus par AFM. Les micrographies par MEB des couches minces de ZnO non dopé et dopé (2at%, 4at%, 8at%) Cobalt sont présentées dans la Figure VI.24. L'effet du cobalt influence clairement la taille et la forme des particules. En effet, les grains deviennent emmêlés les uns aux autres et la taille des particules diminue progressivement avec l'augmentation de taux de dopage en cobalt. Par conséquent, la microstructure apparaît plus dense avec des grains interconnectés. Ceci signifie que le cobalt a un effet de densification des couches minces de ZnO, cela s'explique aussi pourquoi les épaisseurs des films augmentent après l'incorporation du cobalt.



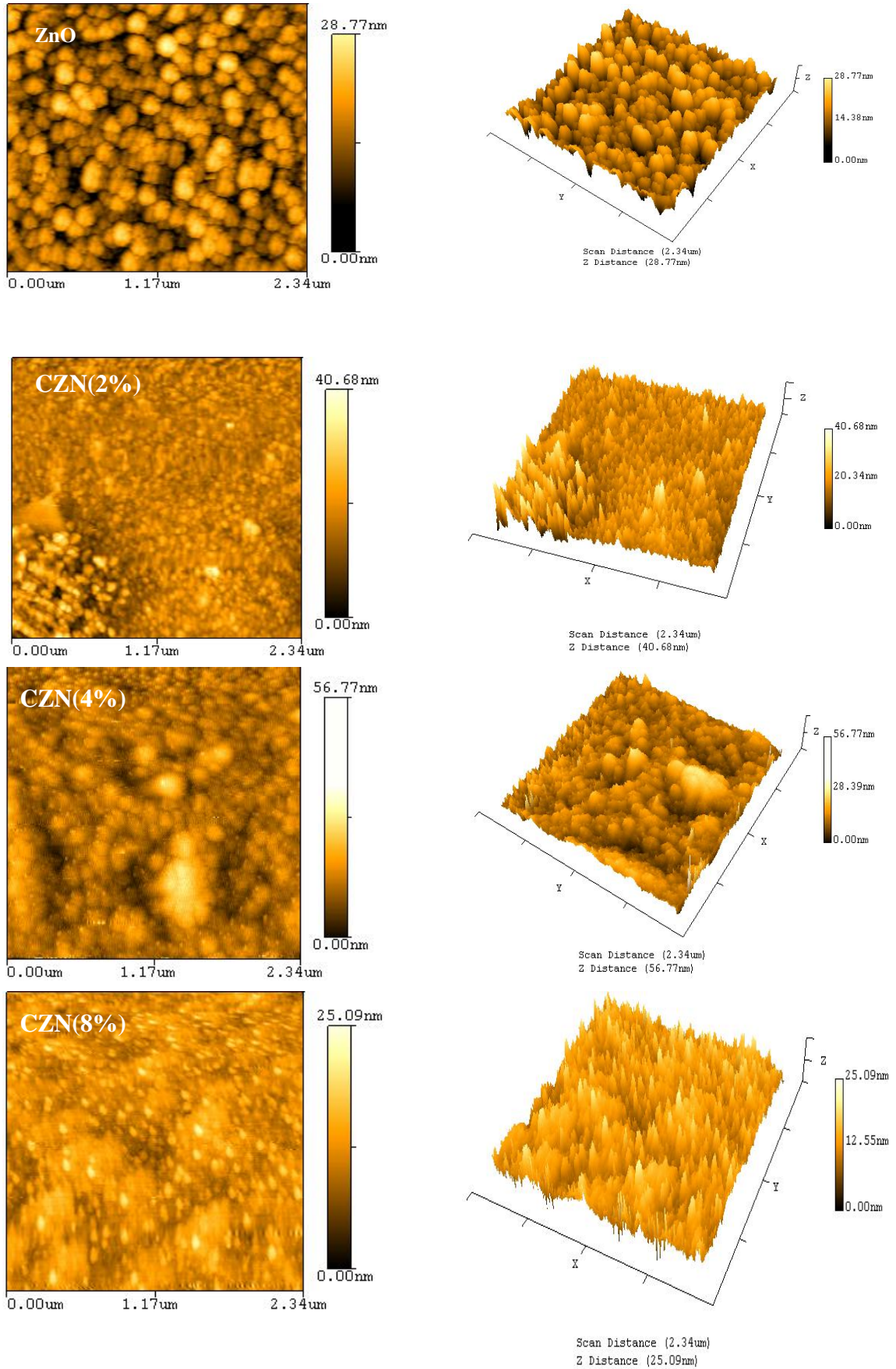


Figure VI.23. Micrographies par AFM des couches minces ZnO et CZN

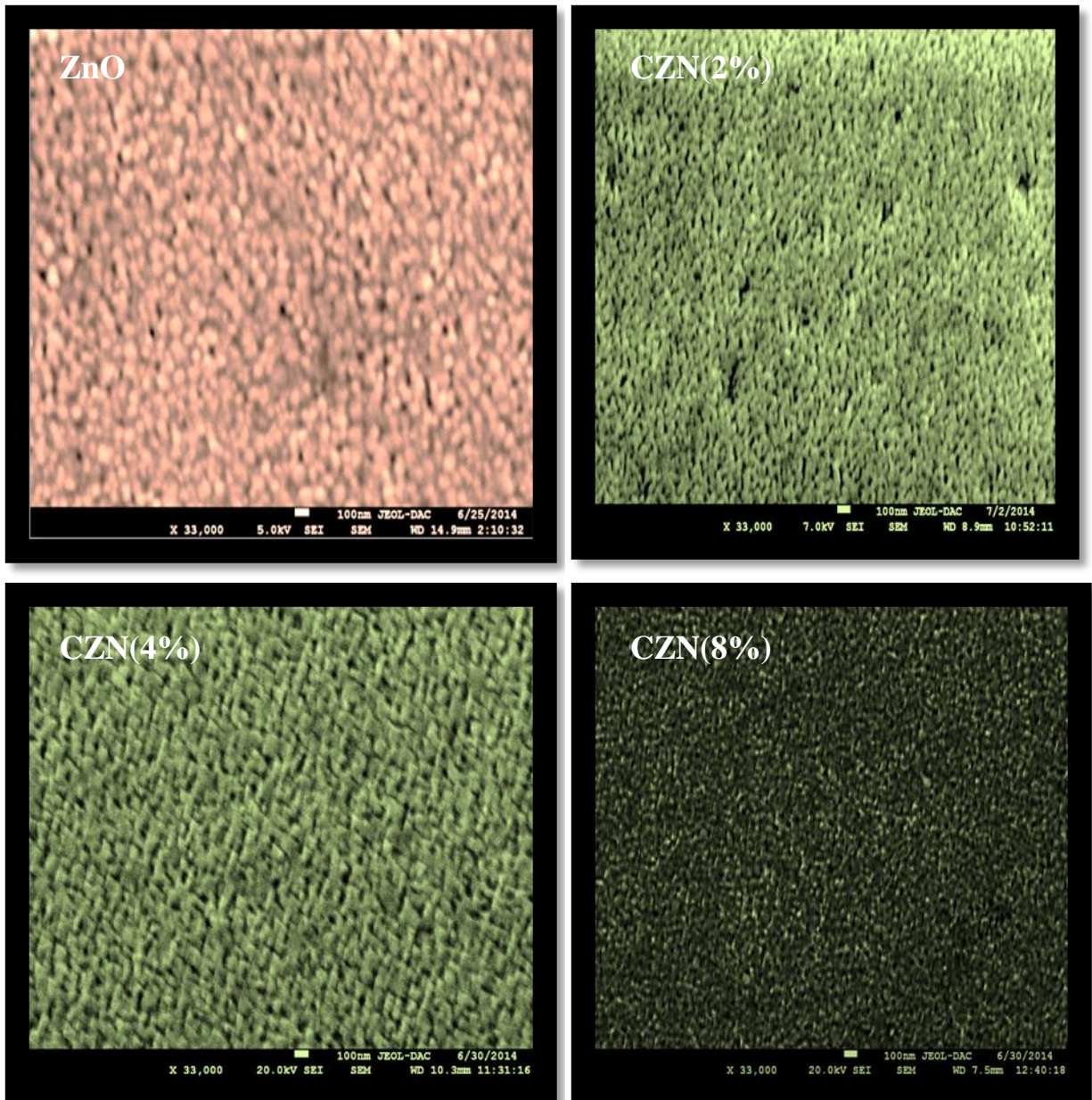


Figure VI.24. Micrographies par MEB des couches minces de ZnO et CZN

#### IV.3.3. Influence du nombre de cycles de dépôt (épaisseur) sur les propriétés des couches

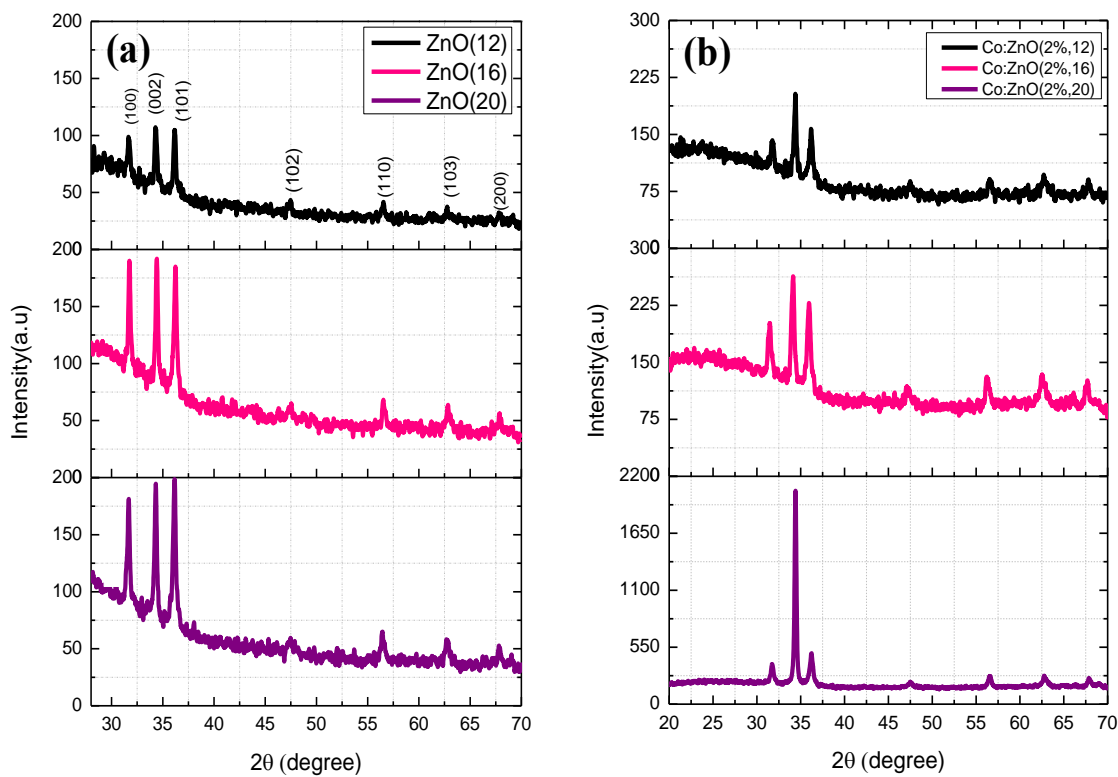
L'épaisseur des couches de ZnO et CZN a été modifiée en faisant varier le nombre de cycles de dépôt. Nous avons donc préparé trois groupes d'échantillons ( 12 échantillons au total) qui vont subir un nombre défini d'immersion (12,16 et 20 cycles de dépôt) pour les couches minces de ZnO non dopé et dopé Cobalt avec un pourcentage de 2at%, 4at% , 8at% .

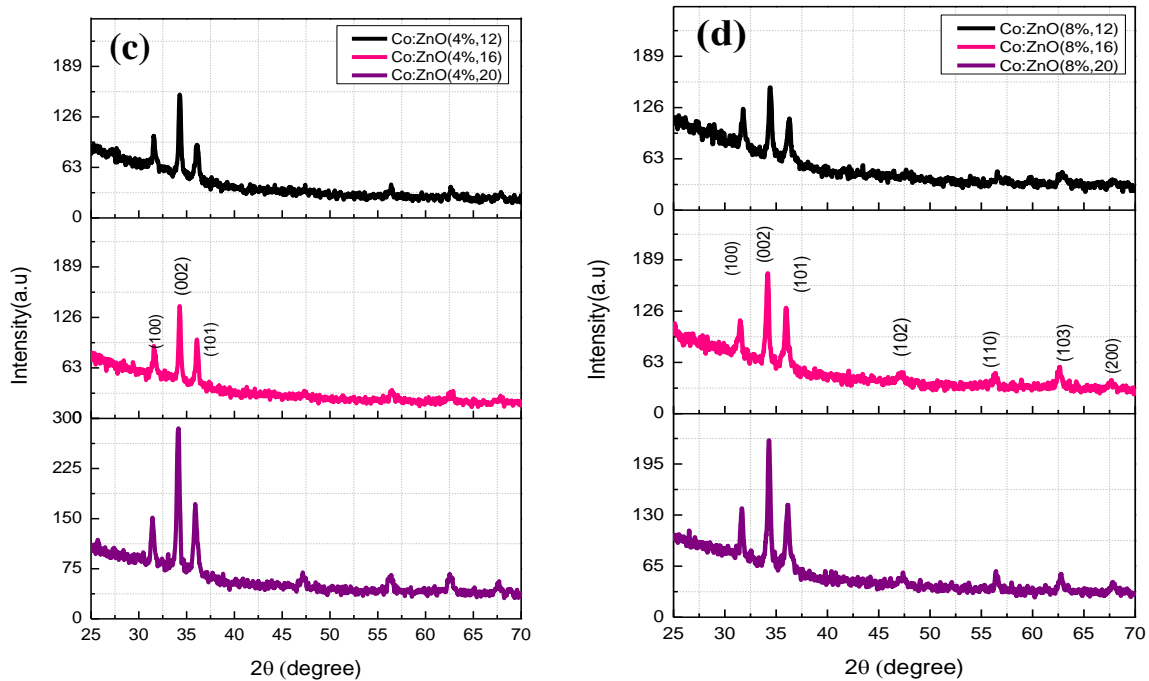
##### IV.3.3.1. Effet de l'épaisseur sur les propriétés structurales

La Figure VI.25 représente le diagramme de DRX des couches minces de ZnO pures (a) et dopées Cobalt par 2 at% (b), 4at% (c) et 8at% (d) avec différentes épaisseurs.

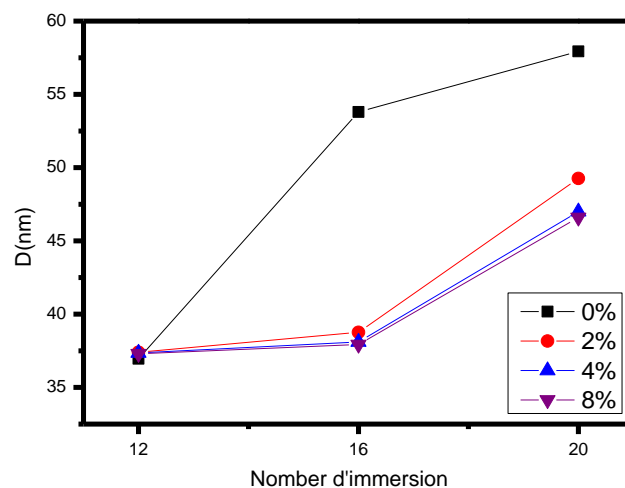


Nous remarquons que toutes les couches sont polycristallines et tous les pics de diffraction correspondent à la structure hexagonale wurtzite de ZnO quelque soit l'épaisseur des films. Aucun pic caractéristique de dopant Cobalt n'a été observé. D'un autre côté, l'intensité des pics augmente avec l'augmentation de l'épaisseur, ce qui indique une amélioration de la cristallinité des films. Nous observons aussi que toutes les couches de ZnO dopé Cobalt prennent une orientation préférentielle suivant le plan (002) le long de l'axe c perpendiculaire au substrat et qui est le plan cristallin le plus stable énergétiquement dans l'oxyde de zinc [182]. La meilleure cristallinité a été observée pour le film de ZnO dopé Cobalt à 2at% avec une épaisseur de 600 nm (20 cycles de dépôt), cela s'explique par la faible concentration du dopant cobalt qui favorise une bonne croissance selon (002) normale à la surface de l'échantillon (Figure VI.25(b)). Nous avons calculé la taille moyenne des grains pour les trois orientations (111), (002) et (101) par la méthode de Debye Scherrer, relation (II.2). La Figure VI.26 et le Tableau 4.1 représentent l'évolution de la taille moyenne des grains calculée en fonction de l'épaisseur. Nous constatons une augmentation de la taille des grains avec l'augmentation du nombre d'immersion.





**Figure VI.25.** Spectres DRX obtenus pour des couches minces pures et dopées par des différentes concentrations du cobalt avec différentes épaisseurs (a) ZnO pures (b) 2at%, (c) 4at%, (d) 8at% ZnO dopé Co



**Figure VI.26.** Évolution de la taille des grains en fonction de l'épaisseur des couches minces de ZnO et CZN

N° de trempage	Taille des grains (nm)			
	ZnO	Co :ZnO(2%)	Co :ZnO(4%)	Co :ZnO(8%)
12	36.96	37.40	37.36	37.30
16	53.80	38.76	38.10	37.93
20	57.93	49.26	47	46.6

**Tableau 4.1** : Taille des grains en fonction de l'épaisseur des couches minces de ZnO et CZN

### IV.3.3.2.Effet de l'épaisseur sur les propriétés optiques

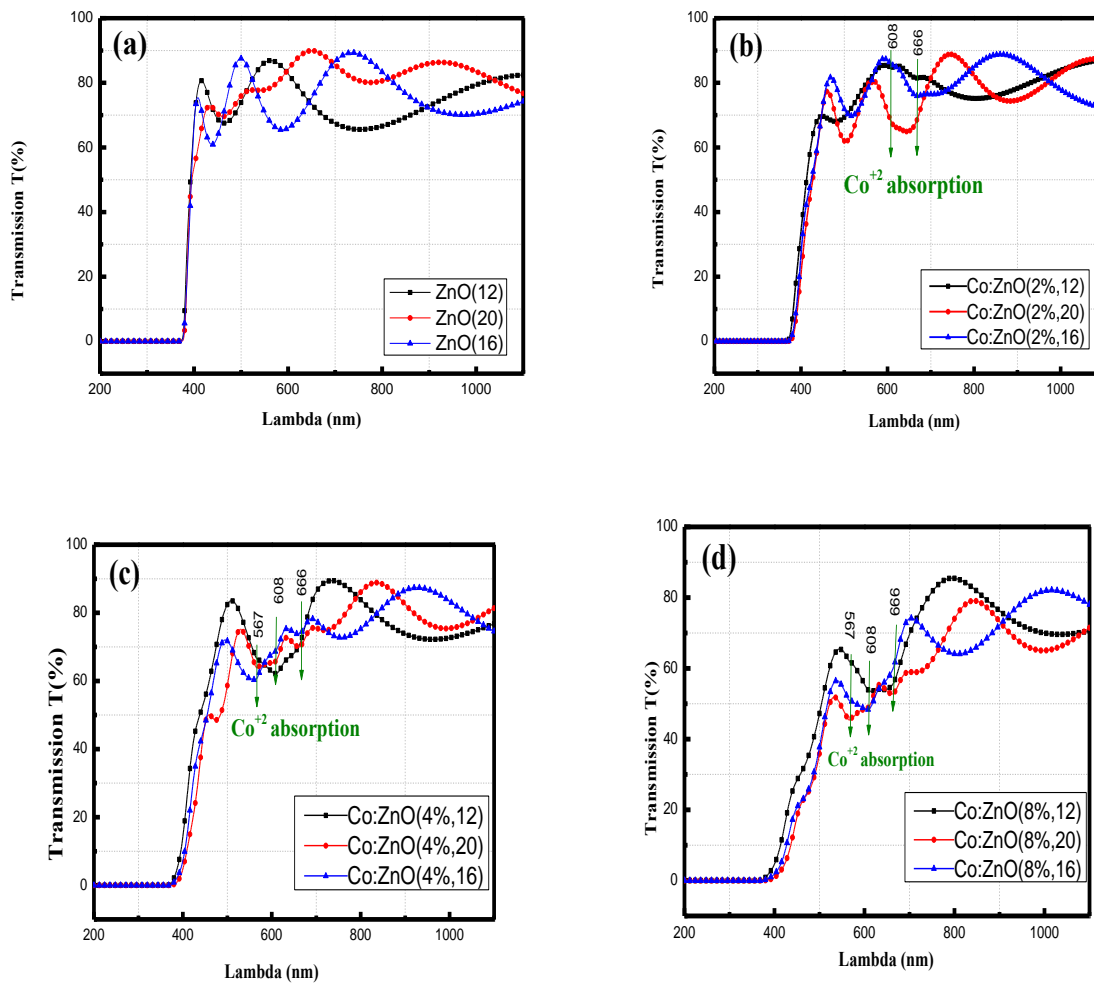
#### IV.3.3.2.1.Effet de l'épaisseur sur la transmission optique

La **Figure VI.27** représente les spectres de transmission optique des couches minces de ZnO et ZnO dopé cobalt avec différentes épaisseurs dans la gamme de longueur d'onde de 190 à 1100 nm. La transmittance est diminuée avec l'augmentation de la concentration de dopage par Co de façon claire, cela est dû aux ions de dopant  $\text{Co}^{+2}$  qui transforme le réseau cristallin incolore de ZnO en couleur verte. Pour les films de ZnO pur, la transmittance moyenne atteint jusqu'à 80% pour les trois échantillons (12, 16 et 20 trempages). Elle semble être indépendante de l'épaisseur, seule les oscillations d'interférences qui caractérisent le spectre de transmission sont en fonction de l'épaisseur. En effet, cela concerne les positions des maxima et les minima qui peuvent être décalé localement. Par contre, pour les couches minces de ZnO dopées cobalt, tous les spectres montrent une diminution de la transmittance avec l'augmentation du nombre de trempage, surtout dans la région spectrale du visible, où il y a les pics d'absorptions des ions  $\text{Co}^{+2}$  aux longueurs d'onde de 567, 608 et 666 nm.

Pour les films dopés à (2at%), on observe l'absence du pic d'absorption à la longueur d'onde 567 nm, ceci est expliqué par S. Roguai et al. [183], qui rapporte que l'interaction entre les ions  $\text{Co}^{+2}$  peut être négligée si la concentration de dopant est faible. L'épaisseur de chaque film est mesurée à partir du spectre de transmission par la méthode d'enveloppe, décrite dans le second chapitre. Il est évident que l'augmentation du nombre de trempage ou d'immersion entraîne une augmentation de l'épaisseur. L'épaisseur de chaque couche est indiquée dans le tableau suivant (Tableau 4.2)

N° de trempage	L'épaisseur (nm)			
	ZnO	Co :ZnO(2%)	Co :ZnO(4%)	Co :ZnO(8%)
12	246	379	315	286
16	351	473	512	442
20	520	600	676	652

**Tableau 4.2** : L'épaisseur des couches en fonction du nombre d'immersion

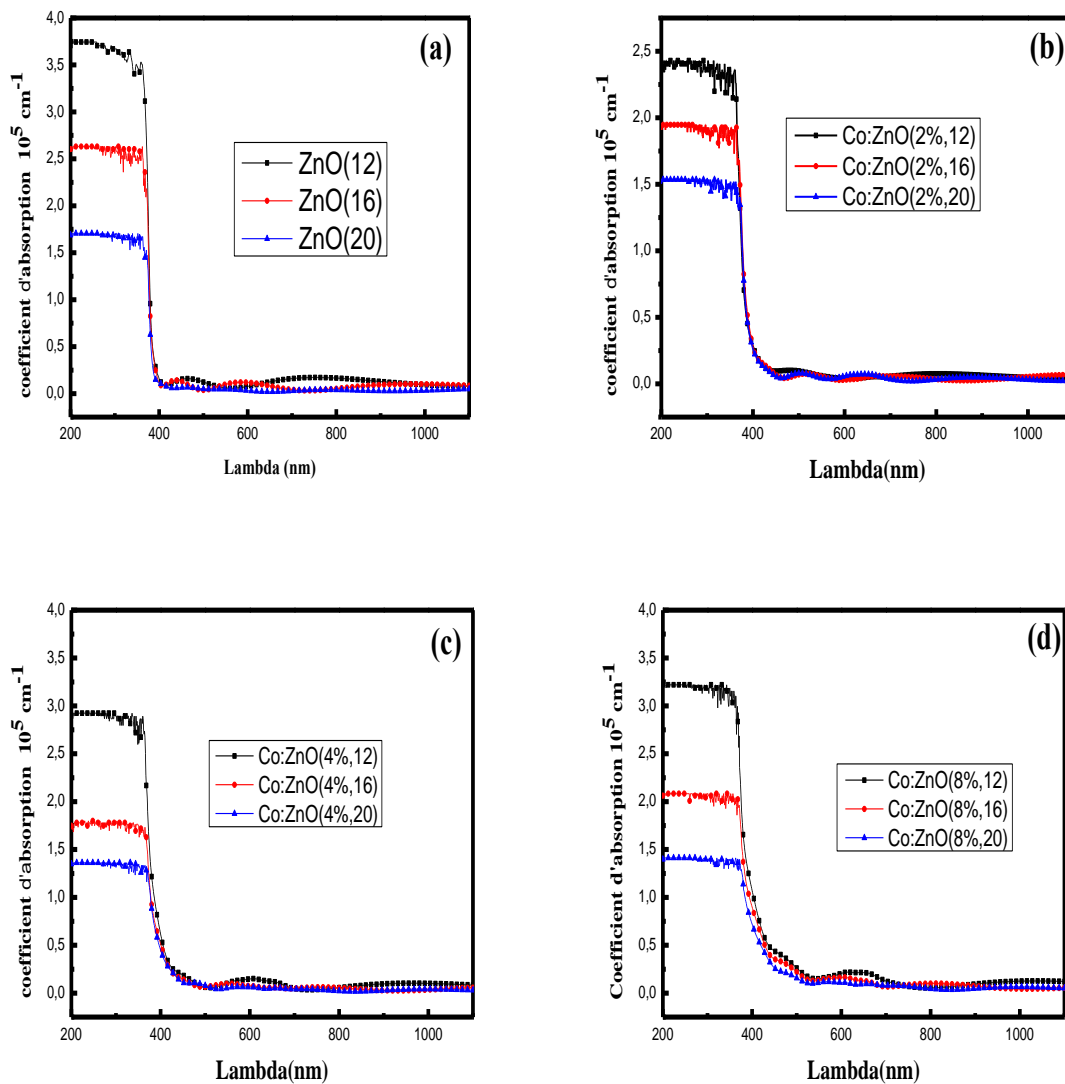


**Figure VI.27.** Transmission optique des couches minces du ZnO pure (a) et dopées Cobalt 2at% (b), 4at% (c), 8at% (d) en fonction des différentes épaisseurs

#### IV.3.3.2. Effet de l'épaisseur sur le coefficient d'absorption

La Figure VI.28 montre le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) des couches minces de ZnO pures et Co dopées ZnO pour différentes concentrations et en fonction des différentes épaisseurs.

A partir de l'allure des courbes, nous remarquons que le coefficient d'absorption des couches minces étudiées diminue avec l'augmentation de la longueur d'onde. La plus grande influence de l'épaisseur sur le coefficient d'absorption est observée dans la région UV où l'absorption de la lumière diminue avec l'augmentation de l'épaisseur. Les films de ZnO avec haut coefficient d'absorption sont convenables pour les applications optoélectroniques [184,185].



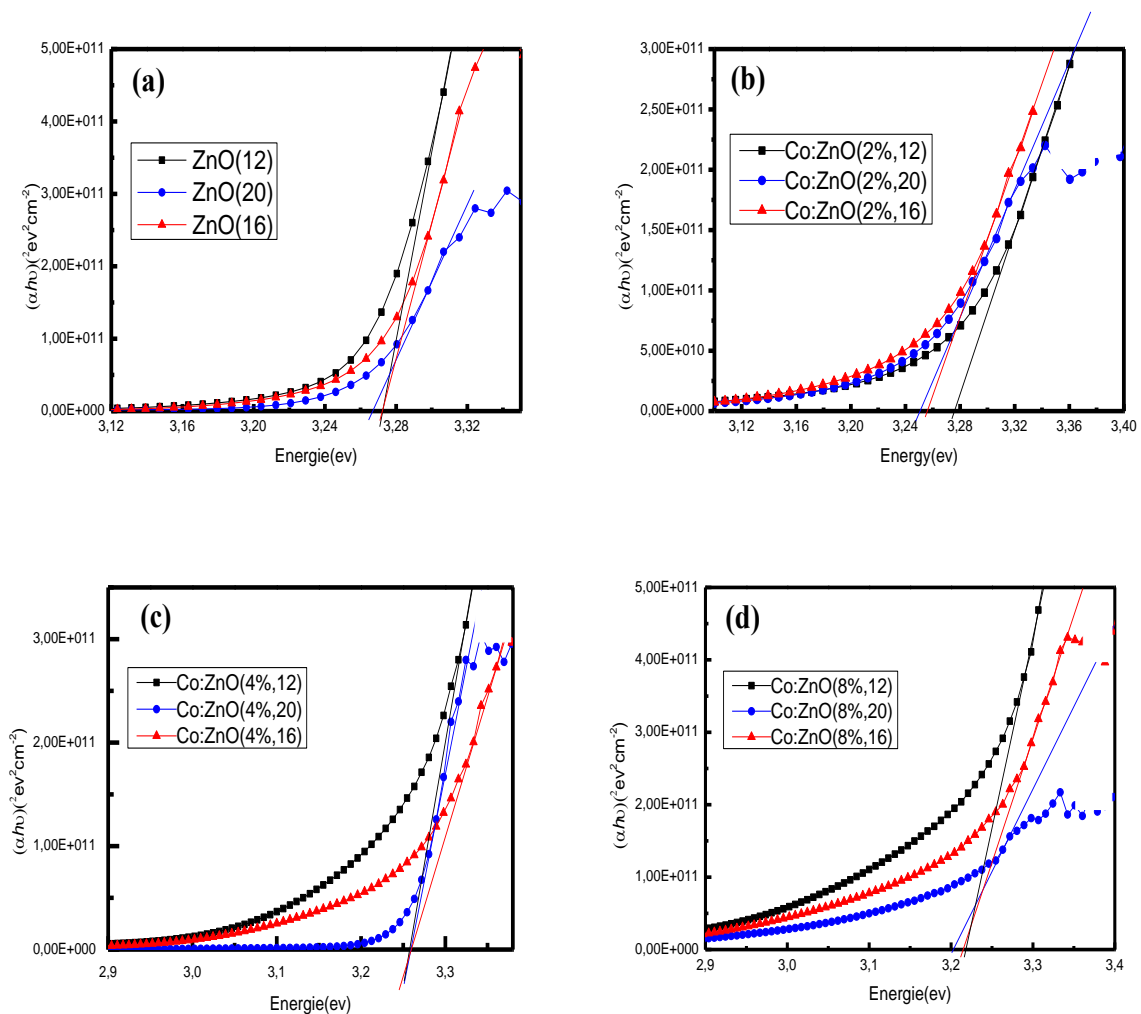
**Figure VI.28.** Coefficient d'absorption des couches ZnO de différentes épaisseurs:  
 (a) ZnO pures et (b,c,d) dopées Cobalt avec différents pourcentage

#### IV.3.3.2.3. Effet de l'épaisseur sur l'énergie du gap optique

La **Figure VI.29** représente les courbes  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie ( $h\nu$ ) pour les couches minces de ZnO et CZN (2, 4 et 8at%) selon différentes épaisseurs avec un nombre de trempage de 12, 16 et 20 immersion.

Les valeurs de gap optique direct de couches minces étudiées sont données dans le Tableau 4.3. L'augmentation dans le taux de dopage et l'épaisseur entraîne une réduction dans le gap optique. Avec l'augmentation de l'épaisseur, nous remarquons dans les spectres de

transmittance qui sont illustrés dans la Figure VI.27, un décalage dans le bord d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes et par conséquent une modification dans la structure de la bande interdite du film. Des états insaturés localisés dans la bande interdite peuvent être produite en raison du nombre insuffisant d'atomes. Ces liaisons sont responsables de la formation de certains défauts dans les films. Cependant, le film le plus épais augmente la largeur des états localisés, ce qui entraîne une réduction dans le gap optique [186,187]. Des résultats similaires ont également été rapportés par d'autres auteurs [188,189]. La Figure VI.30 représente la variation de l'épaisseur et le gap optique en fonction de nombre de cycle d'immersion.

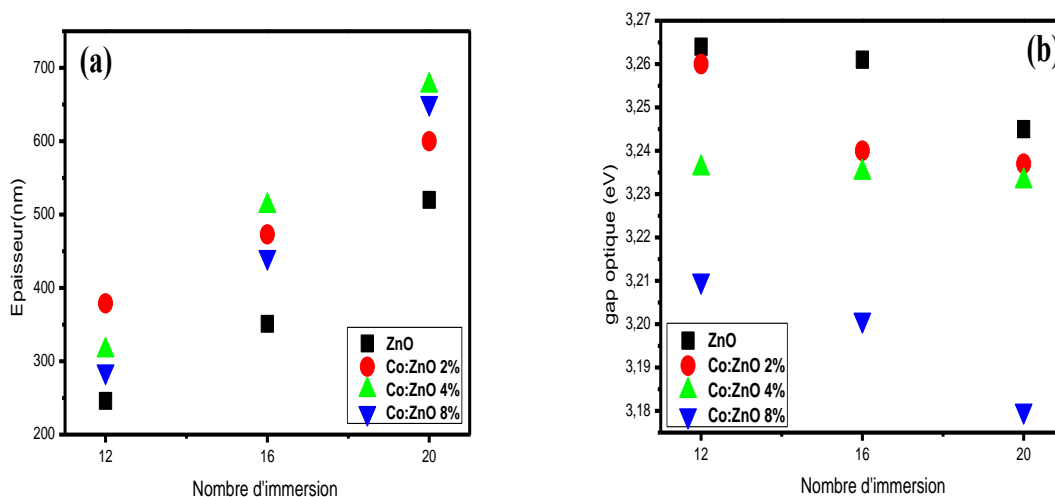


**Figure VI.29.**  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie  $h\nu$  pour les couches minces de (a) ZnO pur et dopé Cobalt (b) 2at%,(c)4at% ,(d) 8at% et avec différents épaisseurs



N° de trempage	Gap optique (eV)			
	ZnO	Co :ZnO(2%)	Co :ZnO(4%)	Co :ZnO(8%)
12	3.264	3.260	3.236	3.210
16	3.261	3.240	3.235	3.201
20	3.245	3.237	3.233	3.180

**Tableau 4.3 :** Le gap optique des couches minces de ZnO et CZN en fonction du nombre de trempage



**Figure VI.30.** Variation de (a) l'épaisseur et (b) le gap optique en fonction de nombre de cycle d'immersion

#### IV.3.3.3. Effet de l'épaisseur sur le l'état de surface (analyse par AFM)

La Figure VI.31 présente des micrographies par le microscope AFM des couches minces de ZnO dopé cobalt 4at% et 8at% avec deux différentes épaisseurs (16 et 20 trempages) déposés sur les substrats de verre en deux et trois dimensions. Les images sont de taille  $10.14 \times 10.14 \mu\text{m}^2$ .

L'analyse des images montre clairement que la morphologie de surface est fortement affectée par l'épaisseur. La taille des grains des films augmente nettement lorsque l'épaisseur augmente, ce qui est en accord avec les résultats de la DRX. Avec l'augmentation de l'épaisseur, les grains se combinent progressivement et former des grains plus gros. Pour le film de ZnO :Co à 8at%, la combinaison des grains entraîne l'apparition des grappes. D'un autre côté, la rugosité du surface des films augmente également avec l'augmentation de l'épaisseur. En effet, la valeur de rugosité RMS augmente de 3.23 nm (16 trempages) à 11.78 nm (20 trempages) pour les couches minces de ZnO :Co (4at%) et de 1.36 (16 trempages) à 10.46 (20 trempages) pour les couches minces de ZnO :Co (8at%).

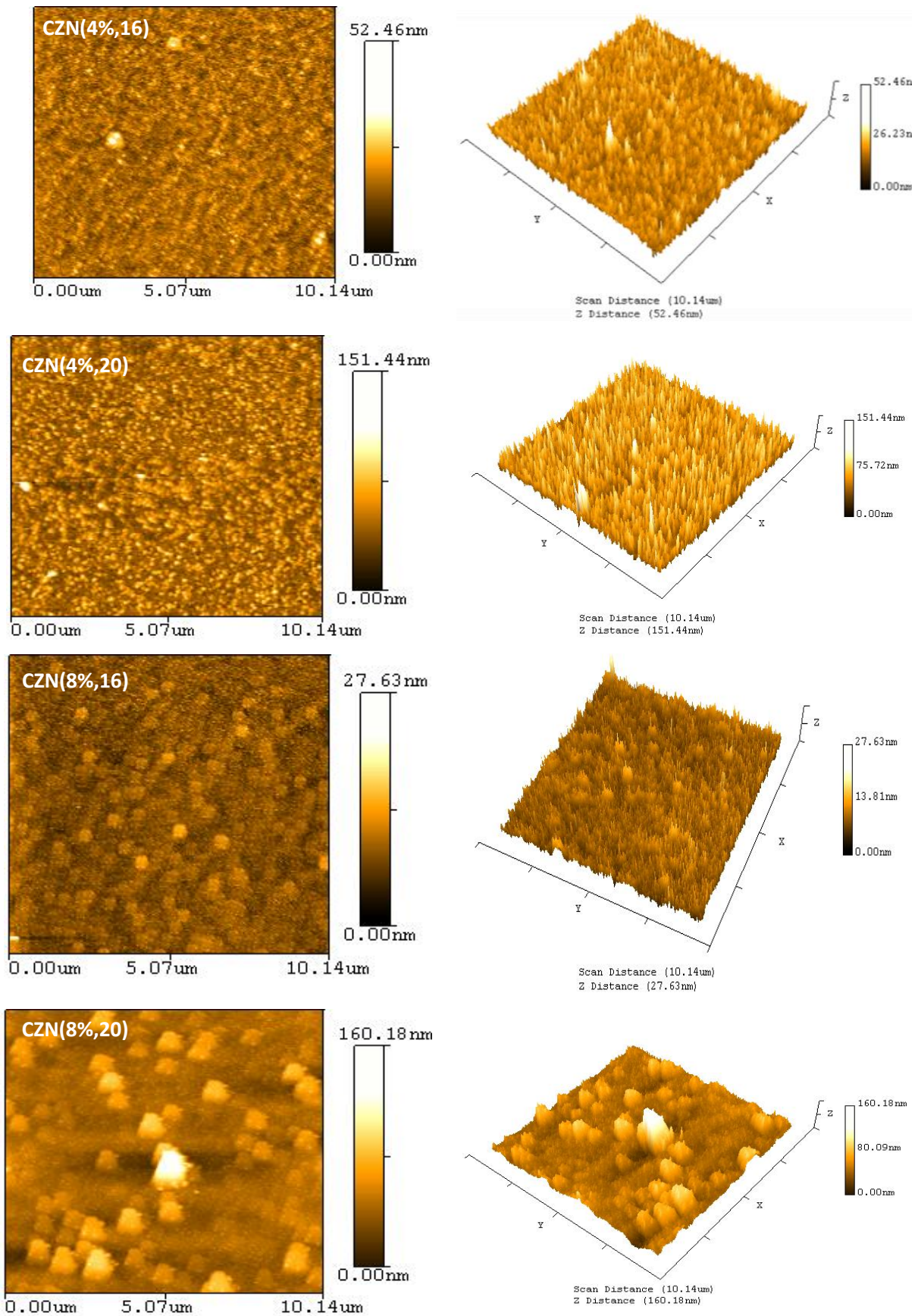


Figure VI.31. Micrographies par AFM des couches minces ZnO et CZN avec différentes épaisseurs

#### **IV.3.4. Le seuil d'endommagement LASER (LIDT = Laser Induced Damage Threshold) des couches minces de ZnO dopées et non dopées**

##### **Introduction**

Nous avons mentionné au chapitre III que l'endommagement laser en régime nanoseconde pour les couches minces est un phénomène complexe liés à plusieurs paramètres.

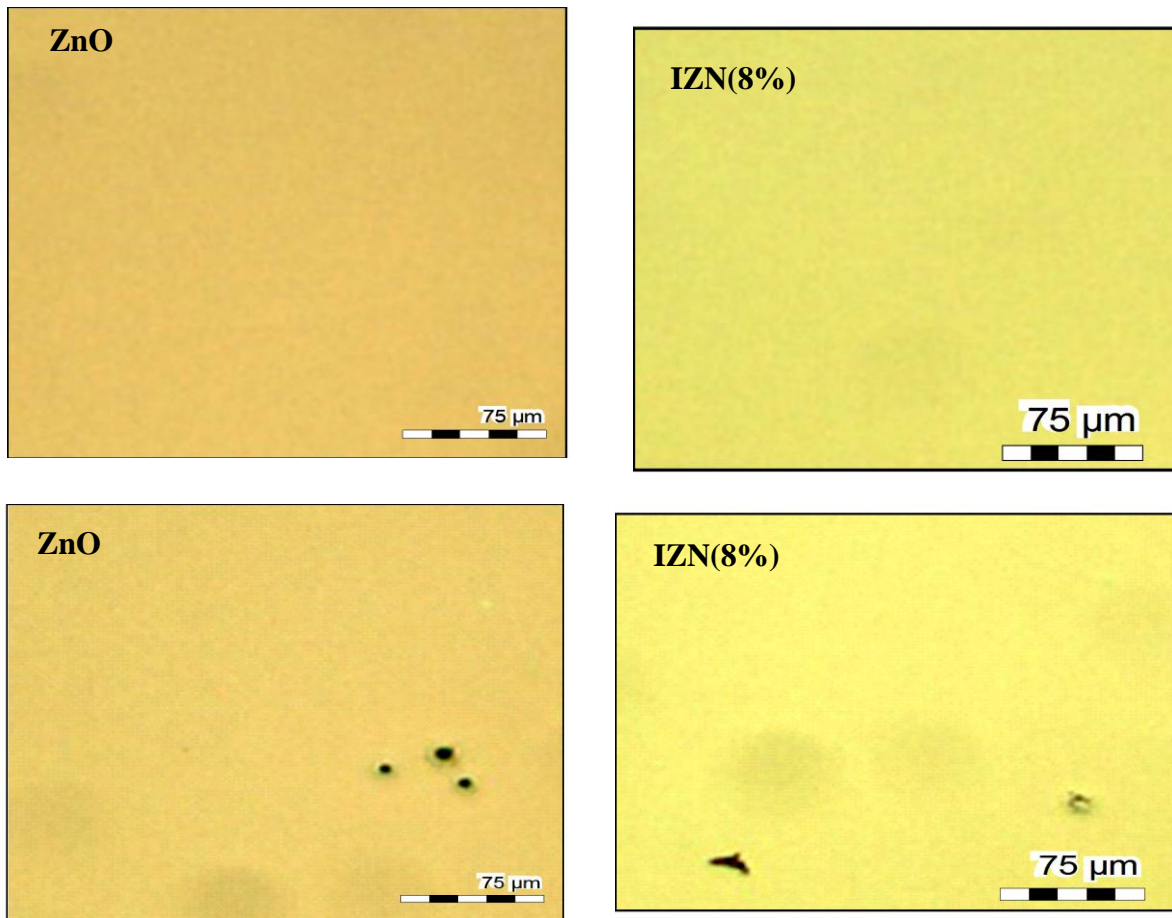
Dans cette partie, nous présentons les essais expérimentaux effectués pour mesurer et déterminer le seuil d'endommagement (LIDT) des couches minces de ZnO dopées et non dopées par le laser de puissance.

L'interaction entre le laser en régime nanoseconde impulsif proche infrarouge PIR ( $\lambda=1060$  nm, Energie maximale par impulsion 1 mJ ) peut modifier l'état de surface des films minces élaborées par la méthode de dépôt des couches minces sol-gel en utilisant la technique d'immersion (dip-coating). C'est pourquoi, les modifications surfaciques, provoqué par l'effet du laser, peuvent nuire aux différentes propriétés des couches minces d'oxydes et particulièrement ZnO dopé ou non dopé.

##### **IV.3.4.1. Conditions de test**

Les échantillons étudiés sont des couches minces de ZnO pur, ZnO dopé indium (8at%) et ZnO dopé cobalt (2at%, 4at% et 8at%).

Avant l'irradiation laser, l'aspect superficiel de tous les échantillons a été observé avec un microscope optique, comme représenté dans la Figure VI.32. Les échantillons sont macroscopiquement homogènes avec quelques défauts macroscopiques distribués de façon aléatoire. Au cours d'irradiation laser, les défauts et les impuretés absorbent l'énergie et devenir le point de départ d'endommagement laser [156].



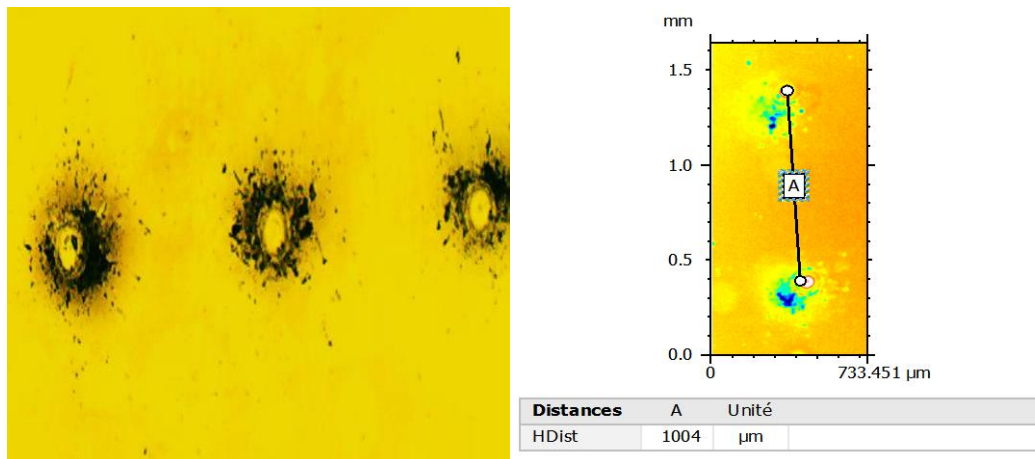
**Figure VI.32 :** Micrographies des couches minces de ZnO et IZN avec quelques défauts macroscopiques

L'endommagement laser a été étudié avec un laser Q-Switched laser à fibre, impulsionnel fonctionnant en régime nanoseconde (*esFly*, longueur d'onde 1060 nm, durée d'impulsion efficace de 100 ns). La lumière incidente frappe l'échantillon en incidence normale placé au point focal de laser (160 mm), le diamètre du faisceau pour ces tests était de 32  $\mu\text{m}$ . Un faisceau de petit diamètre est favorable pour éviter les endommagements initiés par des défauts micrométriques de surface et pour être le plus proche possible des conditions intrinsèques (extraire le seuil d'endommagement de l'échantillon loin des effets des défauts extrinsèques).

Les tests effectués ont consisté à tracer des courbes de probabilité d'endommagement en mode 1-on-1 (voir chapitre III). Pour ces essais: 25 fluences ont été testées (à partir de 41.06  $\text{J}/\text{cm}^2$  jusqu'à 70.91  $\text{J}/\text{cm}^2$ , le pas est de 1.24  $\text{J}/\text{cm}^2$ ), avec 10 sites pour chaque fluence, la distance entre chaque site-site est de 1 mm, comme illustré sur la Figure VI.33. L'échantillon est placé sur la table au point focale du laser qui est guidé par un logiciel pour faire le



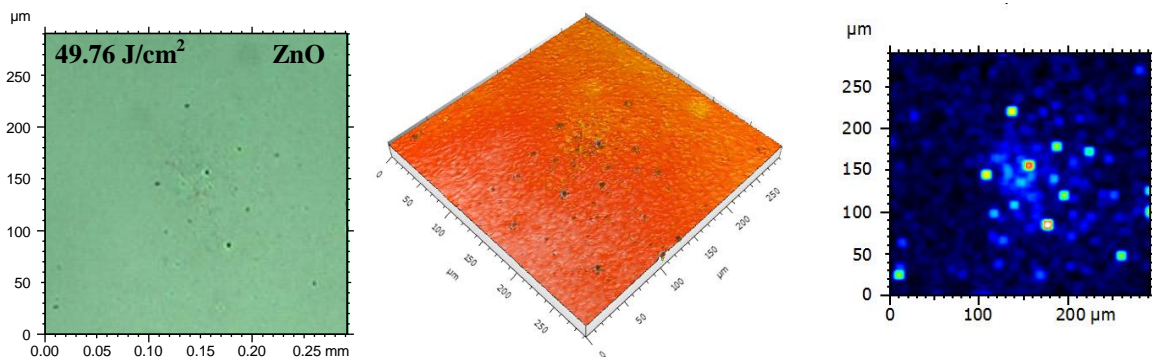
déplacement automatique du faisceau d'irradiation suivant les deux directions X-Y afin de réaliser une matrice de sites laser. Les endommagements sont détectés ex-situ par un microscope optique couplé à un logiciel de traitement d'images pour calculer le nombre des sites endommagés, ce qui permet de déterminer la probabilité d'endommagement en fonction de la fluence laser, comme représenté sur la Figure VI.35.

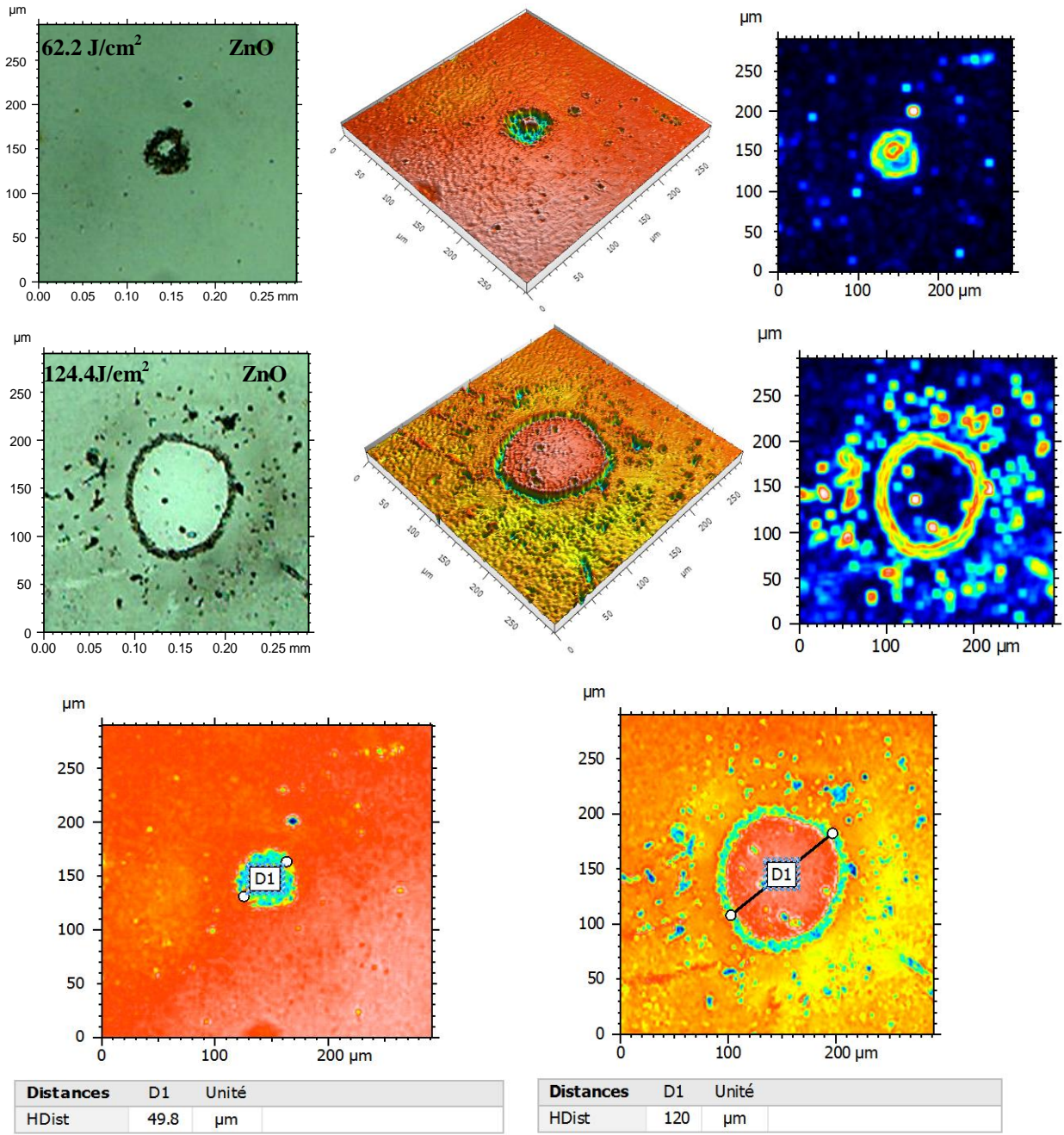


**Figure VI.33 :** Distance entre deux sites endommagés (couche IZN)

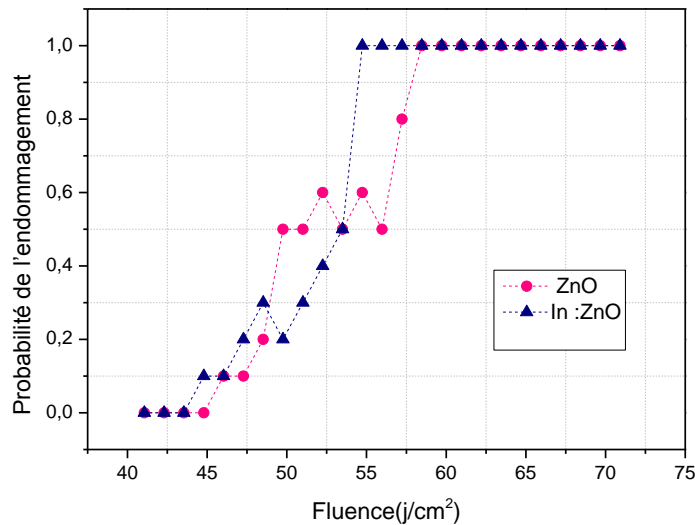
#### IV.3.4.2. Seuil d'endommagement de couches minces de ZnO pur et IZN

Le seuil d'endommagement est défini comme la fluence maximale donnant une probabilité d'endommagement nulle [130]. Le dommage est défini par une modification irréversible et permanente de la morphologie de la surface de l'échantillon examiné [190].





**Figure VI.34.** Morphologie d'endommagement des couches minces de ZnO pur avec différents fluences (laser 1064 nm, 100 ns avec une taille du faisceau de 32 μm)



**Figure VI.35.** Probabilité d'endommagement de couche mince ZnO pure et IZN (laser 1064 nm, 100 ns avec une taille de 32  $\mu\text{m}$ , test 1- on -1)

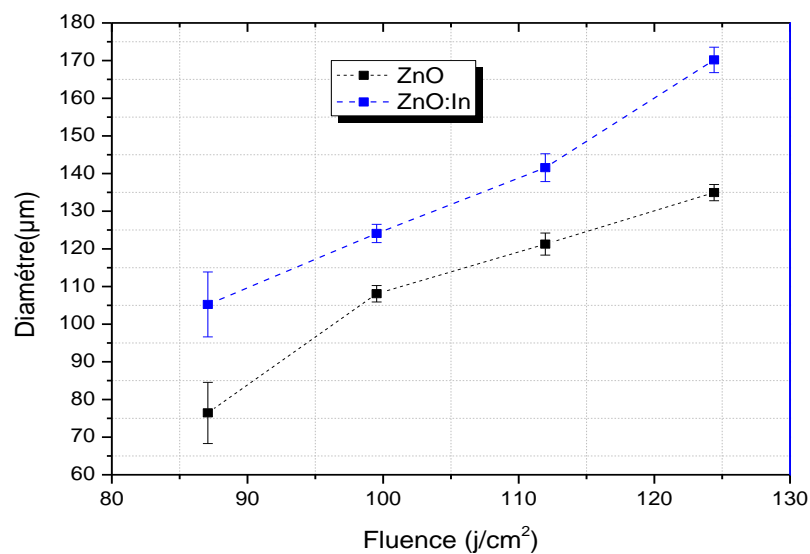
Les morphologies des sites endommagés ont été observées par le microscope optique, comme le montre la Figure VI.34. L'endommagement des couches minces de ZnO augmente et la dégradation devient plus importante avec l'augmentation de fluence. Il s'initie par des petites tâches et se termine par la fusion de la couche. Lorsque la fluence est faible ( $\text{fluence} > (\text{LIDT})_{\text{bas}} = 44.79 \text{ J/cm}^2$ , juste au dessus du seuil), nous remarquons que l'endommagement est réalisé par des absorptions locale sur quelques centres d'initiation absorbants comme les défauts et les impuretés. Lorsque la fluence d'irradiation augmente ( $\text{Fluence} > 55.47 \text{ J/cm}^2$ ), une zone circulaire reliant les points d'initiations (les petites tâches) apparaît. A partir de la courbe de probabilité (voir Figure VI.35) et les morphologies d'endommagement (Figure VI.34), nous distinguons trois zones importantes distinctes:

1.  $\text{Fluence} < 44.79 \text{ J/cm}^2$  (probabilité égale à 0): il n'y a aucune modification visible sur la surface de film de ZnO (donc  $(\text{LIDT})_{\text{bas}} = 44.79 \text{ J/cm}^2$ )
2.  $\text{Fluence} > 44.79 \text{ J/cm}^2$  (probabilité entre 0 et 1): nous détectons de faibles tâches noires (effet thermique) ou décoloration de la couche.
3.  $\text{Fluence} > 55.47 \text{ J/cm}^2$  (probabilité égale à 1): nous observons une augmentation des tâches, fusion, ablation de la couche ;  $(\text{LIDT})_{\text{haut}} = 58.47 \text{ J/cm}^2$

### IV.3.4.3. Seuil d'endommagement de couches minces IZN

Après l'observation des sites irradiés des couches minces de ZnO dopé Indium, nous avons trouvé que le seuil d'endommagement est diminué ( $(LIDT)_{bas} = 43.54 \text{ J/cm}^2$  et  $(LIDT)_{haut} = 54.74 \text{ J/cm}^2$ ) par rapport aux films ZnO pur ( $(LIDT)_{bas} = 44.79 \text{ J/cm}^2$  et  $(LIDT)_{haut} = 58.47 \text{ J/cm}^2$ ). Donc, le dopage par indium diminue la tenue au flux laser des couches minces de ZnO.

La Figure VI.36 montre une comparaison des diamètres d'endommagement en fonction de la fluence entre les couches minces de ZnO et IZN.



**Figure VI.36.** Variation du diamètre d'endommagement ZnO et IZN en fonction de la fluence laser

Cette comparaison indique que pour une même énergie, la surface endommagée du film IZN est légèrement plus importante que celle de ZnO pur. Cette observation conduit à la conclusion que le dopage par indium affaiblit la résistance des couches minces de ZnO au flux laser. L'endommagement des films sous irradiation laser nanoseconde sont généralement initiés par des défauts de surface [191] et par conséquent, la capacité d'absorption plus d'énergie laser augmente avec l'augmentation de la rugosité de surface. La rugosité RMS du film ZnO non dopé avant l'irradiation laser est de l'ordre de 3.25 nm. Ce critère de rugosité augmente après le dopage par indium (RMS = 3.71 nm) comme nous l'avons mentionné précédemment et représenté sur la Figure VI.13. D'un autre côté, l'augmentation de la surface endommagée après le dopage par indium, comme le montre la Figure VI.36, indique une



augmentation dans la diffusion thermique. En conséquence, l'augmentation de la rugosité et la diffusion thermique explique bien la diminution du seuil d'endommagement laser après le dopage par indium. La Figure VI.37 représente la morphologie d'endommagement laser de la couche mince ZnO dopé indium (8at%) sous une fluence crête de  $124.4 \text{ J/cm}^2$ .

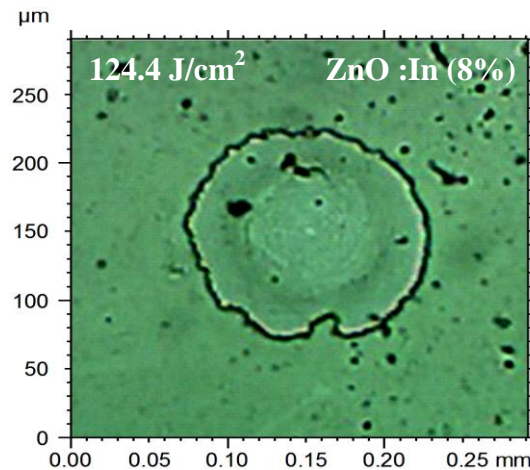


Figure VI.37. Morphologie d'endommagement laser du film IZN

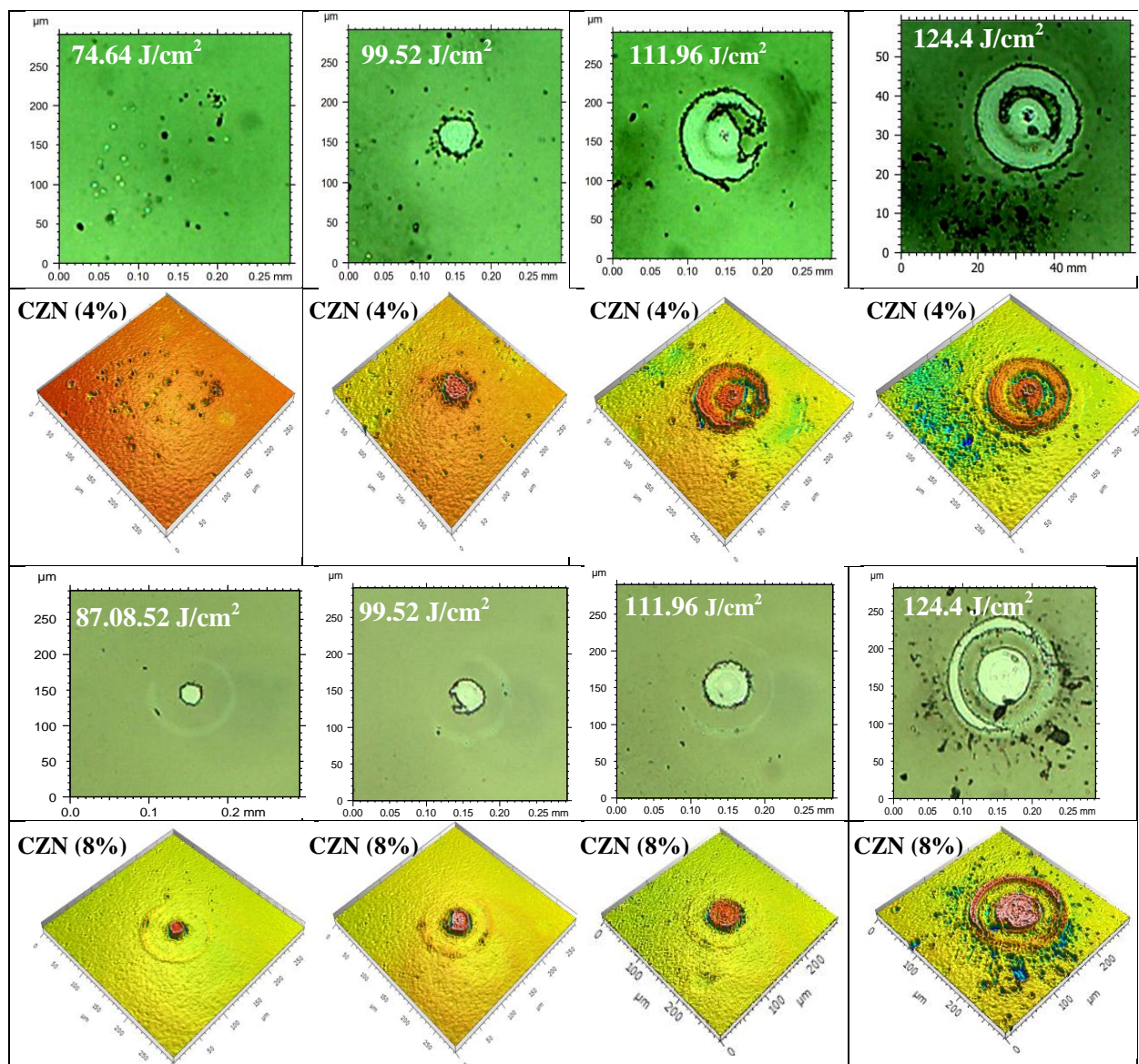
#### IV.3.4.4. Seuil d'endommagement de couches minces de CZN

Les morphologies d'endommagement des couches minces de ZnO dopé Cobalt (4at% et 8at%) avec différents fluences sont représentés sur la Figure VI.38. La première remarque que nous pouvons constater après l'observation des sites irradiés, est que la résistance au flux laser est augmentée par rapport aux films ZnO non dopés et dopés indium. En effet, l'apparition des tâches fondues commence à partir de  $49.76 \text{ J/cm}^2$  pour le film ZnO pur, à  $74.64 \text{ J/cm}^2$  pour les films ZnO dopé cobalt (4 at%), et à  $80.86 \text{ J/cm}^2$  pour le film ZnO dopé cobalt (8at%) indiquant une amélioration dans le seuil d'endommagement.

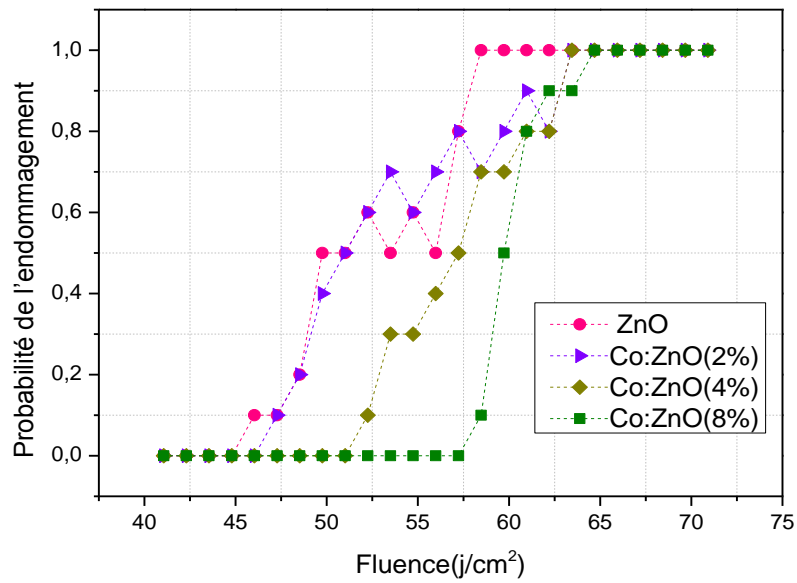
Cobalt %	0at%	2at%	4at%	8at%
(LIDT) <sub>bas</sub>	44.79J/cm <sup>2</sup>	46.03 J/cm <sup>2</sup>	51.05 J/cm <sup>2</sup>	57.23 J/cm <sup>2</sup>
(LIDT) <sub>haut</sub>	58.47 J/cm <sup>2</sup>	63.45 J/cm <sup>2</sup>	63.45 J/cm <sup>2</sup>	64.69 J/cm <sup>2</sup>
Rugosité	3.25nm	3.01nm	2.9nm	1.83nm

Tableau 4.4 : Les valeurs du seuil d'endommagement et la rugosité des films ZnO et CZN

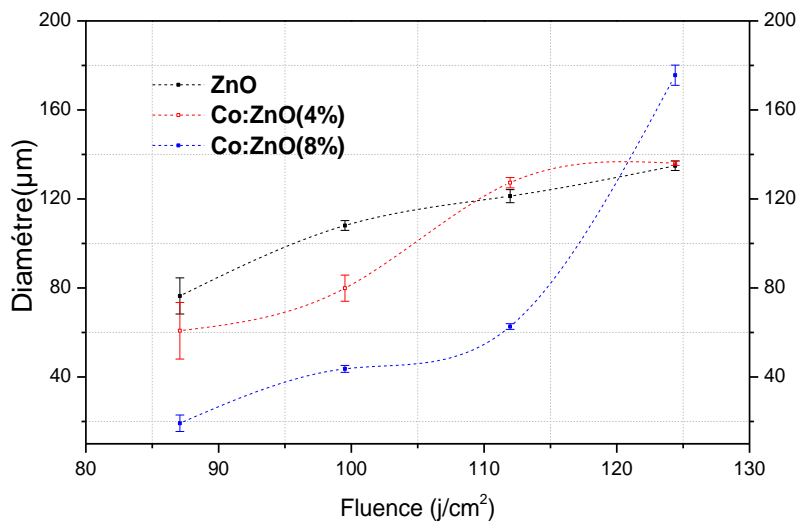
Pour comparaison, nous avons tracé la courbe de probabilité pour les quatre échantillons (0at%,2at%,4at% et 8at%), comme représenté sur la Figure VI.39. Les valeurs du seuil d'endommagement sont indiquées dans le Tableau 4.4. La Figure VI.40 montre une comparaison des diamètres d'endommagement en fonction de la fluence des couches minces de ZnO et ZnO : Co. Pour la même fluence, la surface endommagée des couches mince ZnO dopé cobalt est légèrement plus faible que celle de ZnO pur. Cette observation Indique aussi que le dopage par Cobalt améliore la tenue au flux laser du ZnO, cela est due à l'amélioration de l'état de surface et la diminution de la rugosité après le dopage par cobalt.



**Figure VI.38 .** Morphologies d'endommagement des couches minces de CZN avec différents fluences (laser 1064 nm, 100 ns avec une taille du faisceau de 32  $\mu\text{m}$ )



**Figure VI.39.** Probabilité d'endommagement des couches minces ZnO pur et CZN (laser 1064 nm, 100 ns avec une taille de 32  $\mu\text{m}$ , test 1-on-1)



**Figure VI.40.** Variation du diamètre d'endommagement ZnO et IZN en fonction de la fluence laser

### IV.3.5. Etude comparative

Nous présentons dans cette partie une étude comparative entre les différents propriétés des couches minces de ZnO dopées Indium et dopées Cobalt avec différentes concentrations (0at%, 2at%, 4at% et 8at%). Le Tableau 4.5 regroupe les valeurs de taille des grains (D), la transmittance maximale ( $T_{max}$ ), l'indice de réfraction (n), le gap optique, l'épaisseur, la rugosité (RMS) et le seuil d'endommagement laser (LIDT) des couches minces (ZnO :Co) et (ZnO :In) déposées sur des substrats en verre par la méthode sol gel en utilisant la technique d'immersion (dip-coating).

	ZnO dopé Indium				ZnO dopé Cobalt			
	0at%	2at%	4at%	8at%	0at%	2at%	4at%	8at%
D (nm)	53	14.5	13	17.9	53	38.7	38.1	37.9
$T_{max}$ (%)	89.3	98	96.4	96	89.3	88.8	87.4	82.1
Epaisseur (nm)	350	480	550	440	350	473	512	442
(n) à $\lambda=543\text{nm}$	2.33	1.90	1.70	1.87	2.33	2	2.15	2.95
Gap optique (eV)	3.261	3.218	3.214	3.212	3.261	3.240	3.235	3.201
RMS (nm)	3.25	2.15	4.46	3.71	3.25	3.01	2.9	1.83
LIDT( $\text{J}/\text{cm}^2$ )	44.79	/	/	43.54	44.79	46.03	51.05	57.23

**Tableau 4.5 :** Variation des paramètres optiques, la taille des grains, l'épaisseur des couches minces CZO et IZO en fonction du taux de dopage (Co et In).

La caractérisation par diffraction des rayons X a montré que tous les spectres (DRX) des échantillons élaborées (ZnO non dopé, ZnO dopé Indium et ZnO dopé Cobalt) sont polycristalline et tous les pics observés correspondent à la structure hexagonale würtzite de ZnO sans aucune autre phase ou pic caractéristique de l'élément dopant. Les couches minces de ZnO dopées Cobalt montrent une orientation préférentielle le long de l'axe (002) et une amélioration de la cristallinité surtout avec l'augmentation de l'épaisseur, Ce résultat indique que les ions  $\text{Co}^{2+}$  peuvent être bien incorporé dans le réseau de ZnO. Nous avons étudié aussi la variation de la taille grain en fonction de dopage par la formule de Debye Scherrer. La taille des grains des couches minces de ZnO est diminuée après le dopage par cobalt et indium.

Les spectres de transmission montrent que tous les films sont transparents dans le visible, le dopage par indium a amélioré légèrement la transmittance de ZnO. Tandis que, le dopage par cobalt a donné une teinte vert olive aux couches minces de ZnO et la transmittance a diminué en fonction du taux de dopage par le cobalt

. Le gap optique des films est diminué avec l'augmentation de dopage de 3.26 eV pour ZnO pur jusqu'à 3.21 eV pour le film ZnO dopé indium à 8 at% In et jusqu'à 3.20 eV pour le film ZnO dopé cobalt à 8at %.

Les micrographies par AFM et MEB des films ZnO ont montré une structure granulaire avec un changement dans la morphologie après le dopage par cobalt et indium.

L'analyse par AFM a montré une diminution progressif de la rugosité avec le pourcentage de dopage cobalt .par contre les films ZnO dopés indium, la rugosité est dépendante de taux de dopage Indium.

Les valeurs du seuil d'endommagement laser (LIDT) des couches minces de ZnO effectué par un laser nanoseconde ont augmenté après le dopage par cobalt, cette augmentation se traduit par l'amélioration de l'état de surface par contre le dopage par indium (8at%), le seuil d'endommagement laser (LIDT) est diminué de  $44.79 \text{ J/cm}^2$  pour le film ZnO non dopé à  $43.54 \text{ J/cm}^2$  pour le film ZnO dopé indium (8at%).

## CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail de thèse, nous avons élaboré et caractérisé des couches minces de ZnO pures et dopées Indium et également Cobalt par la méthode Sol-gel en utilisant la technique d'immersion ou le dip-coating sur des substrats de verre. Afin d'obtenir un maximum d'information sur les échantillons préparés et élaborés, plusieurs caractérisations ont été effectuées. Structuralement les couches ont été analysées par DRX, la caractérisation optique a été faite par UV-Visible, la caractérisation de l'état de surface et l'observation morphologique ont été effectués par les microscopes MEB et AFM.

Dans la première partie du travail, nous avons élaboré des couches minces de ZnO par sol-gel en préparant des séries de dépôt des films. Ensuite, nous avons étudié l'influence du taux de dopage d'indium et de cobalt, de l'épaisseur sur les propriétés physiques des couches minces obtenues.

L'analyse par diffraction de rayons X des échantillons élaborés pour les deux dopant (In et Co) montre que les couches minces se cristallisent dans la structure hexagonale de type wurtzite. Néanmoins, le dopage par Cobalt (2at%) a amélioré la cristallinité des couches de ZnO, ce résultat indique que les ions  $\text{Co}^{2+}$  peuvent être incorporé bien dans le réseau de ZnO élaboré par la méthode sol-gel.

La caractérisation optique a été effectuée par le spectrophotomètre UV-Visible-PIR et dévoile que le dopage par indium augmente la transmittance des couches de ZnO avec une valeur maximale obtenue pour la concentration 2at.% d'indium. D'un autre côté, l'indice de réfraction mesurée à partir des spectres de transmission de ZnO dopé indium à  $\lambda = 543 \text{ nm}$  est estimé à  $n=2.33$  sans dopage (0at%) et  $n=1.90, 1.70$  et  $1.87$  pour le pourcentage du dopant indium 2at%, 4at% et 8at % respectivement. En plus, l'indice de réfraction a été également déterminé par la technique de l'angle de Brewster dont les angles ont été trouvés égales à  $(\Psi_B) = 64^\circ$  pour les couches de ZnO et  $(\Psi_B) = 63^\circ$  pour les couches dopées indium de (8at%). Une autre caractéristique importante a été mesurée est l'énergie de gap du ZnO dopé Indium, la valeur est comprise entre 3.26 et 3.21eV. Concernant l'état de surface des couches, la rugosité de surface des films a été mesurée par la microscopie AFM, les valeurs de RMS trouvées sont 3.25nm, 2,15 nm, 4,46 nm et 3.71 nm pour 0at%,2at% 4at% et 8at% des couches dopées



indium respectivement. La faible valeur de RMS indique l'uniformité de l'épaisseur des couches préparées.

Concernant le dopage par Cobalt (Co) des couches de ZnO avec les mêmes taux appliqués au dopage par l'indium, nous avons effectué les mêmes mesures qu'auparavant et nous avons trouvé que la transmittance des couches de ZnO est diminuée par le dopage cobalt. En effet, les spectres présentent trois pics d'absorption dans les longueurs d'onde de 567, 608 et 666 nm. Cette absorption est due aux ions de  $\text{Co}^{2+}$ . L'énergie de gap des couches minces du ZnO dopé Cobalt varie entre 3.26 à 3.19 eV. La rugosité de la surface des films dopé CZN a été trouvée de 3.25 nm, 3.01 nm, 2.9 nm et 1.83 nm pour les taux de 0at%, 2at%, 4at% et 8at% respectivement.

L'endommagement par le laser de puissance a été étudié avec un laser « Q-Switched laser à fibre », impulsionnel fonctionnant en régime nanoseconde (longueur d'onde 1060nm, durée d'impulsion 100 ns) avec le test 1-on-1 afin de déterminer la tenue au flux laser des couches minces de ZnO pures et dopées et de quantifier la valeur du seuil d'endommagement (LIDT=Laser-Induced Damage Threshold) de ces couches. Les résultats montrent que le dopage par indium a diminué le seuil d'endommagement tandis que le dopage par cobalt l'a augmenté.

---

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] Liu Yang, Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu, Thèse de doctorat, Université Paris, France (2012).
- [2] Benoit Mangote, Tenue au flux des couches minces optiques en régime sub-picoseconde, Thèse de doctorat, Ecole Centrale Marseille, France (2011).
- [3] Said Benramache, Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées, Thèse de doctorat, Université de Biskra, Algérie (2012).
- [4] Z. 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, France (2007) 5-44.
- [5] Sumati Pati, Highly textured ZnO thin films grown using sol-gel route for gas sensing application, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 695(2017)3552–3558
- [6] Amanpal Singha, Dinesh Kumarb, P.K. Khannac, Mukesh Kumar, Reduction in point defects of sol-gel derived ZnO thin films with oxygen ambient, Materials Letters, Vol.183(2016)365–368
- [7] A.Zaier, A. Meftah,, Annealing effects on the structural, electrical and optical properties of ZnO thin films prepared by thermal evaporation technique, Journal of King Saud University-Science, Vol 27(2015)356-360
- [8] O.A. Ageev, Thermal stability of ZnO thin films fabricated by pulsed laser deposition, Materials Science in Semiconductor Processing, Vol 66(2017) 21–25
- [9] André Krämer, Sebastian Engel, Nicola Sangiorgi, ZnO thin films on single carbon fibres fabricated by Pulsed Laser Deposition (PLD), Applied Surface Science, Vol 399(2017) 282–287
- [10] Laurent Joret, Anne Prost, Vitrages à isolation thermique renforcée, Techniques de l'Ingénieur, (2008).
- [11] Norbert H. Nickel, E. Terukov, Zinc oxide: A material for micro and optoelectronic applications, series II: Mathematics Phys Chem. 194 (2005).
- [12] Dojalisa Saha, N.R. Pandab, B.S. Acharyac, A.K. Pandaa, Microstructural and optical investigations on sonochemically synthesized Cu doped ZnO nanobricks, Ceram. Int. 40 (2014) 11041-49.
- [13] A. Rivaton, B. Mailhot, Influence of the chemical structure of polycarbonates on the contribution of cross-linking and chain scissions to the photothermal ageing, J Euro Polym, Vol. 38 (2002) 1349.
- [14] J. Jousot. Dubien, Nouveau Traité de Chimie Minérale, Ed. Masson and Cie, Paris 5 (1962).



- 
- [15] M.H. Habibia, M. Khaledi Sardashti, Structure and Morphology of Nanostructured Zinc Oxide Thin Films Prepared by Spin-Coating Methods, *J. Iran. Chem. Soc.*, Vol. 5, No. 4 (2007) 603-609.
- [16] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Effet\\_Hall](https://fr.wikipedia.org/wiki/Effet_Hall)
- [17] M. Bouderbala, S. Hamzaoui, Thickness dependence of structural, electrical and optical behaviour of undoped ZnO thin films, *Physica B*, 403 (2008) 26–30.
- [18] A. Bedia, F.Z. Bedia, Optical, electrical and structural properties of nano-pyramidal ZnO films grown on glass substrate by spray pyrolysis technique, *Opt Mater.* 36 (7) (2014) 1123–30.
- [19] [12] A. F. Kohn, G. Ceder, First-principles study of native point defects in ZnO, *Phys Rev B*, 61 (2000) 15019.
- [20] A. Mahroug, Etude des couches minces d'Oxyde de Zinc dopé Aluminium et Cobalt élaborées par la technique sol-gel spin coating. Application à la photodétection et au photocourant, Thèse de Doctorat, Université Mentouri, Constantine, Algérie, (2015).
- [21] R. A. Powell, W. E. Spicer, and J. C. McMEnamin, Photoemission studies of wurtzite zinc oxide, *Physical Review B*, 6 (1972) 3056.
- [22] <http://www.superstrate.net/pv/physics/degeneracy.html>
- [23] *Handbook of Chemistry and Physics*, 56<sup>th</sup> Edition, Ed. R.C. Weast, CRS Press, (1975).
- [24] L. Znaidi, T. Touam, AZO Thin Films by Sol-Gel Process for Integrated Optics, *Coatings*, 3,(2013) 126-139
- [25] E.M. Bachari, G. Baud, Structural and optical properties of sputtered ZnO films, *Thin Solid Films*, 348, (1999) 165.
- [26] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, Physical properties of zinc oxide films prepared by dc reactive magnetron sputtering at different sputtering pressures, *Cryst Res Technol*, 35, (2000) 1193.
- [27] Abdeslam Douayar, Contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) dopé (fluor, indium, aluminium et néodyme), Thèse de Doctorat, Université des Sciences de Rabat, Maroc (2013).
- [28] R. Baranyai, A. Detrich, Preparation and Characterization of ZnO and TiO<sub>2</sub> Sol-Gel Thin Films Deposited by Dip Coating, *Hungarian Journal of Industrial Chemistry*, Vol 37, No2 (2009)131-137.

- 
- [29] G.C. Xie, L. Fanga, Effect of In-doping on the optical constants of ZnO thin films, *Physics Procedia*, 32, (2012) 651- 657
- [30] E.N. Cho, S. Park, I. Yun, Spectroscopic ellipsometry modeling of ZnO thin films with various O<sub>2</sub> partial pressures, *Curr. Appl. Phys*, 12, (2012) 1606-1610.
- [31] M. Rebien, W. Henrion, M. Bar, C.H. Fischer, Optical properties of ZnO thin films: ion layer gas reaction compared to sputter deposition, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 3518-20.
- [32] A. Ashour, M.A. Kaid, N.Z. El-Sayed, Physical properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis technique, *Appl. Surf. Sci*, 252, (2006), 7844-48.
- [33] E. Cetinorgu, S. Goldsmith, R.I. Boxman, The effect of substrate temperature on filtered vacuum arc deposited zinc oxide and tin oxide thin films, *J. Cryst. Growth*, 299, (2007) 259-267.
- [34] [27] X.W. Sun, H.S. Kwock, Optical properties of epitaxially grown zinc oxide films on sapphire by pulsed laser deposition, *J. Appl. Phys*, 86, (1999), 408-411.
- [35] [28] E. Dumont, B. Dugnoille, S. Bienfait, Simultaneous determination of the optical properties and of the structure of RF sputtered ZnO thin films, *Thin Solid Films*, 353, (1999), 93-99.
- [36] W.W. Li, W.L. Yu, Structural, electronic, and optical properties of nanocrystalline As-doped ZnO films on quartz substrates determined by Raman scattering and infrared to ultraviolet spectra, *Thin Solid Films*, 519, (2011) 8166-72.
- [37] F.K. Shan, Y.S. Yu, Optical properties of pure and Al doped ZnO thin films fabricated with plasma produced by excimer laser, *Thin Solid Films*, 435, (2003)174-178.
- [38] C. Ye, S.S. Pan, X.M. Teng, Preparation and optical properties of nanocrystalline thin films in the ZnO-TiO<sub>2</sub> system, *Appl. Phys A*, 90, (2008) 375-378.
- [39] G. Shanmuganathana, I.B. Shameem Banu, Influence of K-doping on the optical properties of ZnO thin films grown by chemical bath deposition method, *Journal of Alloys and Compounds*, 562, (2013) 187–193.
- [40] E.R. Shaaban, M. El-Hagary, Structural, linear and nonlinear optical properties of co-doped ZnO thin films, *Appl. Phys.* V122 (2016) 1-10
- [41] Amjid Iqbal, Arshad Mahmood, Structural and optical properties of Cr doped ZnO crystalline thin films deposited by reactive electron beam evaporation technique, *Progress in Nature Science*, 23(2013) 64-69.

- 
- [42] T. Giannakopoulou, N. Todorova, Optical and photocatalytic properties of composite TiO<sub>2</sub>/ZnO thin films, *Catal. Today*, 230, (2014) 174-180.
- [43] X. Wang, J. Shi, Y. Yang, Synthesis and optical properties of PbS/ZnO composite films, *J. Appl. Phys.* 95 (2004) 91-94.
- [44] L. Jianguo, K. Huang, Optical constants of Na-doped ZnO thin films by sol-gel method, *Optics Communications*, 284, (2011), 2905–2908.
- [45] N. Chahmat, Traitement de l'oxyde de zinc et étude de ses propriétés physicochimiques superficielles, Thèse de Doctorat, Université de Annaba, Algérie (2014).
- [46] Shampa Mondal, Preparation of undoped and some doped ZnO thin films by SILAR and their characterization, These de Doctorat, University of Burdwan, Inde (2013).
- [47] J. Hu and R.G. Gordan, Deposition of Boron Doped Zinc Oxide Films and Their Electrical and Optical Properties, *J. Electrochem. Soc.*, 139, (1992) 2014.
- [48] Abdolhossein Saaedi, Ramin Yousefi, Optical and electrical properties of p-type Li-doped ZnO nanowires, *Superlattices and Microstructures*, Vol 61, (2013) 91–96.
- [49] Krisana Chongsri , Chatpong Bangba, Characterization and Photoresponse Properties of Sn-doped ZnO Thin Films, *Energy Procedia*, Vol 34, (2013), 721-727.
- [50] Fahrettin Yakuphanoglu, Saliha Ilican, Microstructure and electro-optical properties of sol-gel derived Cd-doped ZnO films, *Superlattices and Microstructures*, Vol 47, Issue 6, (2010), 732–743.
- [51] Shenghong Yang, Yueli Zhang, Structural, optical and magnetic properties of Mn-doped ZnO thin films prepared by sol-gel method, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol 334, (2013), 52–58.
- [52] Akshta Rajan, Harish Kumar Yadav, Sol-gel derived Ag-doped ZnO thin film for UV photodetector with enhanced response, *Journal of Materials Science*, Vol 48, 22, (2013) 7994–8002.
- [53] Young Rang Uhm, Byung Sun Han, Photocatalytic Characterization of Fe and Cu-Doped ZnO Nanorods Synthesized by Cohydrolysis, *Journal of Nanomaterials*, Vol 6 (2013). 6
- [54] Charles Moditswe, Highly conductive and transparent Ga-doped ZnO thin films deposited by chemical spray pyrolysis, *Optik*, Vol 127, (2016) 8317–25.
- [55] P. M. Ratheesh Kumarand, On the properties of indium doped ZnO thin films, *Semiconductor Science and Technology*, Vol 20, N° 2, (2004)120-126.

- 
- [56] A. Al-Ghamdi, Semiconducting properties of Al doped ZnO thin films, *Spectrochimica Acta, Part A*, Vol 131, 15, (2014) 512–517.
- [57] B. Pandey, Synthesis of nanodimensional ZnO and Ni-doped ZnO thin films by atom beam sputtering and study of their physical properties, *Physica E*, Vol 41, Issue 7, (2009) 1164–1168.
- [58] Z. Y. Ning, S. H. Chieng, Preparation and characterization of ZnO:Al films by pulsed laser deposition, *Thin Solid Films*, 307, (1997) 50.
- [59] [52] Yutaka Fujimoto, Scintillation and Dosimetric Properties of Cu-Doped Zinc Oxide Thin Films, *Journal of Surface Science and Nanotechnology*, Vol. 12, (2014) 275-278.
- [60] Vikas Patil, Pradeep Joshi, Synthesis and Characterization of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Thin Film, *Soft Nanoscience Letters*, 2 (2012) 1-7.
- [61] Ki Min Nam, Jae Ha Shim, Syntheses and Characterization of Wurtzite CoO, Rocksalt CoO, and Spinel Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanocrystals: Their Interconversion and Tuning of Phase and Morphology, *Chem. Mater.*, 22, (2010) 4446–4454.
- [62] [http://www.wikiwand.com/fr/Oxyde\\_de\\_cobalt\(III\)](http://www.wikiwand.com/fr/Oxyde_de_cobalt(III))
- [63] [https://en.wikipedia.org/wiki/Indium\(III\)\\_oxide](https://en.wikipedia.org/wiki/Indium(III)_oxide)
- [64] Kermiche Fouad, Elaboration de couches minces ZnO par ablation laser et caractérisation physique, Thèse de Doctorat, Université Mentouri de Constantine, Algérie, (2015).
- [65] Elena Dilonardo, Michele Penza, Evaluation of gas-sensing properties of ZnO nanostructures electrochemically doped with Au nanophases, *J. Nanotechnol.* 7 (2016) 22–31.
- [66] Hannane Benelmadjat, Elaboration et caractérisation de matériaux cristallins ou amorphes purs et dopés, Thèse de Doctorat, Université Mentouri de Constantine, Algérie, (2011)
- [67] K. Daoudi, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard-Lyon 1, France, (2003).
- [68] R. G. Gordon, *MRS Bulletin, Transparent Conducting Oxides*, Vol.25, No.8, (2000) 53.
- [69] K. Ellmer, R. Mientus, Carrier transport in polycrystalline transparent Conductive oxides: a comparative study of zinc and indium oxide, *Thin Solid Films*, Vol. 516, (2008) 4620–4627.

- 
- [70] Tadatsugu Minami, Present status of transparent conducting oxide thin-film development for Indium-Tin-Oxide (ITO) substitutes, Original Research, Thin Solid Films. Vol. 516, (2008) 5822–5828.
- [71] [64] Taabouche Adel, Etude structurale et optique de films minces ZnO élaborés par voie physique et/ou chimique, Thèse de Doctorat, Université Mentouri de Constantine, Algérie, (2015).
- [72] A.K. Radzimska, T. Jesionowski, Zinc oxide from synthesis to applications: A review, Materials, 7 (2014) 2833-2881.
- [73] Sayekti Wahyuningsih, Thin Film ZnO Coated on FTO/TiO<sub>2</sub> as an Anti-Reflection Coating for Enhancing Visible Light Harvesting in Dye Sensitized Solar Cells System, Procedia Chemistry, 19, (2016) 632 – 637.
- [74] A. Cusano, A. Iadicicco, D. Paladino, Optical Fiber Technology, 13, (2007) 291–301.
- [75] S. Khodja, T. Touam, Effects of stabilizer ratio on structural, morphological, optical and waveguide properties of ZnO nano-structured thin films by a sol–gel process, Super lattices and Microstructures, 75 (2014) 485–495.
- [76] J. Hu, R.G. Gordon, Textured fluorine-doped ZnO films by atmospheric pressure chemical vapor deposition and their use in amorphous silicon solar cells, Solar Cells, 30, (1991) 437.
- [77] C. Leguijt, P. Lok Igen, Solar Energy Materials, Solar Cells, 40(1996)297.
- [78] R. Bernini, N. Cennamo, Planar Waveguides for Fluorescence Based Bio-sensing: Optimization and Analysis, IEEE, Sensors Journal, 6(2006)1218.
- [79] G. Stewart, F.A. Muhammad, B. Culshaw, Sensitivity improvement for evanescent-wave gas sensors, Sensors and Actuators B- Chemical, 11 (1993)521–524.
- [80] Lamia Znaidi , Tahar Touam, AZO Thin Films by Sol-Gel Process for Integrated Optics, Coatings 3, (2013) 126-139.
- [81] C. Richard, A. Renaudin, V. Aimez, P. Charette, An integrated hybrid interference and absorption filter for fluorescence detection in lab-on-a-chip devices, journal of Lab on a Chip devices, 9 (2009) 1371–1376.
- [82] N. Kim, J.F. Stebbins, NMR results for sol-gel and ion-beam-sputtered materials, Chemistry of Materials, 23 (2011) 3460–3465.
- [83] M.F. Al-Kuhaili, S.M.A. Durrani, Enhancement of the refractive index of sputtered zinc oxide thin films through doping with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Journal of Alloys and Compounds, 690 (2017) 453-460.

- 
- [84] Hye-ji Jeona, Seul-Gi Leea, Enhanced mobility of Li-doped ZnO thin film transistors fabricated by mist chemical vapor deposition, *Applied Surface Science* 301 (2014) 358–362
- [85] Shuqun Chen , Giorgio Carraro, Growth and electro-optical properties of Ga-doped ZnO films prepared by aerosol assisted chemical vapour deposition, *Thin Solid Films* 584 (2015) 316–319
- [86] C. Cachoncinlea C. Hebertb, Random lasing of ZnO thin films grown by pulsed-laser deposition, *Applied Surface Science* 336 (2015) 103–107
- [87] A. Zawadzka, P. Pióciennik, Linear and non linear optical properties of ZnO thin films deposited by pulsed laser deposition, *Journal of Luminescence* , 169 (2016) 483–491
- [88] Mazabalo Baneto, Alexandru Enesca, Effect of precursor concentration on structural, morphological and opto-electric properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis, *Ceramics International*, 40 (2014) 8397–8404
- [89] R. Jayakrishnan , K. Mohanachandran, ZnO thin Films with blue emission grown using chemical spray pyrolysis, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 16 (2013) 326–331
- [90] Sinem Aydemir , Seniye Karakaya, Effects of withdrawal speed on the structural and optical properties of sol–gel derived ZnO thin films, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 373 (2015) 33–39
- [91] A.N. Reed, P.J. Shamberger, Microstructure of ZnO thin films deposited by high power impulse magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, 579 (2015) 30–37
- [92] J.R.R. Bortoletoa, M. Chavesa, Growth evolution of self-textured ZnO films deposited by magnetron sputtering at low temperatures, *Applied Surface Science*, 334 (2015) 210–215
- [93] T. Minami, S. Ida, T. Miyata, Y. Minamino, “Transparent conducting ZnO thin films deposited by vacuum arc plasma evaporation”, *Proceedings of the 3rd International Symposium on Transparent Oxide Thin films for Electronics and Optics*, *Thin Solid Films*, 445 (2003) 268-273.
- [94] Sabrina Blackwell, Roger Smith, Modelling the growth of ZnO thin films by PVD methods and the effects of post-annealing, *J. Phys. Condens. Matter* 25 (2013) 12
- [95] C. Germain, Etude du panache créé lors de l’interaction entre le faisceau d’un laser U.V. et une cible de carbone. Application à la réalisation de couches minces, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, France, (1993) 237
- [96] D.B. Chrisey, G.K. Hübner, Pulsed laser deposition of thin films. John Wiley & Sons Edition New-York, USA (1994). 613
- [97] A. Richardt, A.M. Durand. Les interactions ions énergétiques-solides: Editions IN FINE, Paris, France, (1997). 383

- 
- [98] J. J. Ebelmen, "Sur les éthers siliciques", CR Acad. Sci., Vol. 19, (1844 ). 398–400
- [99] N. V. Kaneva, C. D. Dushkin, ZnO thin films preparation on glass substrates by two different sol-gel methods, Bulgarian Chemical Communications, Volume 44 (2012) 63–69
- [100] H. Kösea; A.O. Aydina, Sol–Gel Synthesis of Nanostructured SnO<sub>2</sub> Thin Film Anodes for Li-Ion Batteries, Acta Physica Polonica A, Vol. 121 (2012) 227-229
- [101] Marcelo M. Viana, Tarik D., Nanocrystalline Titanium Oxide thin Films Prepared by Sol-Gel Process, Brazilian Journal of Physics, vol. 36, (2006) 1081-1083
- [102] Sue-min Chang, Ruey-an Doong, ZrO<sub>2</sub> thin films with controllable morphology and thickness by spin-coated sol–gel method, Thin Solid Films 489 (2005) 17– 22.
- [103] B. J. Norris, J. Anderson, Spin-coated zinc oxide transparent transistors, J. Phys. D: Appl. Phys. Vol. 36 (2003) 105.
- [104] P. Budrugaec, V. Musat, E. Segal, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. Vol. 88 (2007) 699–702.
- [105] N. Nagarani, Structural and Optical Characterization of ZnO thin films by Sol-Gel Method, Journal on Photonics and Spintronics, Vol 2 ( 2013 )19-21
- [106] H. Bahadur, A. K. Srivastava, Morphologies of Sol–Gel Derived Thin Films of ZnO Using Different Precursor Materials and their Nanostructures, Nanoscale Res Lett. Vol. 2 (2007) 469–475.
- [107] X. Zhou, T. Jiang, Investigation on Temperature Sensing of Nanostructured Zinc Oxide Synthesized via Oxalate Route. Actuators B: Chem. Vol. 123 (2007) 299–305.
- [108] A.M.P. Santos, Edval J. P. Santos, High quality c-axis oriented thin ZnO film obtained at very low pre-heating temperature, Materials Letters. Vol. 61 (2007) 3432-3435.
- [109] M. Wang, J. Wang, Effect of Preheating and Annealing Temperatures on Quality Characteristics of ZnO Thin Film Prepared by Sol–gel Method, Materials Chemistry and Physics, 97 (2006) 219-225..
- [110] S. Hwangbo, Y.J. Lee, K.S. Hwang, Photoluminescence of ZnO layer on commercial glass substrate prepared by sol–gel process, Ceramics International. Vol. 34 (2008) 1237–1239
- [111] B. K. Choi, D. H. Chang, Optical characterization of ZnO thin films deposited by Sol-gel method, J. Mater Sci: Mater Electron. Vol. 17 (2006) 1011–1015.
- [112] N. Kumar, R. Kaur, R.M. Mehra, Photoluminescence studies in sol–gel derived ZnO films, Journal of Luminescence. Vol. 126 (2007) 784–788.
- [113] R.E. Marotti, C.D. Bojorge, E. Broitman, Characterization of ZnO and ZnO:Al thin films deposited by the sol–gel dip-coating technique, Thin Solid Films. Vol. 517 (2008) 1077-1080.

- 
- [114] Maache Mostefa, Elaboration de films minces d'oxydes semi-conducteurs par voie Sol-Gel, Thèse de Doctorat, Université de Biskra, Algérie, (2014) 70.
- [115] B.W. Shivaraj, H .N. Narasimha Murthy, Effect of Annealing Temperature on Structural and Optical properties of Dip and Spin coated ZnO Thin Films, *Procedia Materials Science* 10 (2015) 292 – 300.
- [116] M. Ohyama, H. Kozuka, T. Yoko, Sol-gel preparation of ZnO films with extremely preferred orientation along (002) plane from zinc acetate solution, *Thin Solid Films* 306 (1997) 78.
- [117] J. Sengupta, R. K. Sahoo, C. D. Mukherjee, Effect of annealing on the structural, topographical and optical properties of sol–gel derived ZnO and AZO thin films, *Mater. Lett* 83 (2012) 84.
- [118] W. W. Zhong, F. M. Liu, Annealing effects of co-doping with Al and Sb on structure and optical–electrical properties of the ZnO thin films, *J. Alloys Compounds* 499 (2010) 265.
- [119] N.B. Ibrahim, S.M. AL-Shomar, Structural and optical characterisation of undoped and chromium doped tin oxide prepared by sol–gel method, *Appl. Surf. Sci* 283 (2013) 599.
- [120] B.D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Second Edition Addition-Wesley, (1978).
- [121] J.Singh, *Optical Properties of Condensed Matter and Applications*, Ed. John Wiley & Sons Ltd, (2006).
- [122] R. Swanepoel, Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon, *J. Phys.* V 17, (1984) 896.
- [123] A.M. El Sayed, S.Taha, Tuning the structural, electrical and optical properties of tin oxide thin films via cobalt doping and annealing, *Superlattices and Microstructures* 95 (2016) 1-13.
- [124] J. Sanchez Gonzalez, Determination of optical properties in nanostructured thin films using the Swanepoel method, *Applied Surface Science* 252 (2006) 6013–6017.
- [125] I. J.Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, NJ, (1971).
- [126] F. Abeles, *Optical Properties of Solids*, North-Holland, Publishing Company, London, UK, (1972).
- [127] M.A. Omar, *Elementary Solid State Physics*, Addison-Wesley Publishing Company, New-York, 4th edition (1993).
- [128] M. Kamruzzaman, Kamal Uddin Azad and Jiban Podder, Synthesis and Characterization of Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>S Thin Films Prepared by the Spray Pyrolysis Technique, *Asian Journal of Applied Sciences*, 7(2014) 607-620
- [129] Nano-RTM, AFM User's Manual, Pacific Nanotechnology, Inc. (2003).
- [130] Xinghai Fu, Endommagement laser en régime nanoseconde dans les couches minces de mixtures d'oxydes métalliques et dans les composants microstructures, Thèse de Doctorat, Ecole Centrale Marseille, France (2012).
- [131] Djellout Hocine, Modélisation et simulation d'un laser entièrement fibré passivement Q déclenché: Nd<sup>3+</sup>:Cr<sup>4+</sup>, Thèse de Doctorat, Université MM Tizi-Ouzou, Algérie (2013).



- 
- [132] Laurent Gallais, Métrologie de l'endommagement laser, Technique de l'ingénieur, Ecole centrale Marseille – Institut Fresnel, France (2010)
- [133] Bertrand Bertussi, Etude des mécanismes initiateurs de l'endommagement laser dans les composants optiques : Vers une amélioration de la tenue au flux, Thèse de Doctorat, Ecole Centrale Marseille, France (2006).
- [134] Mourad Bourezzou, Caractérisation de nouveaux borates pour le doublage de fréquence aux longueurs d'ondes VUV : endommagement optique, <sup>+</sup>, Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, Metz, France (2013).
- [135] Jeremie Capoulade, Etude multi-échelle de l'initiation de l'endommagement laser en surface et dans le volume de matériaux optiques, Thèse de Doctorat, Institut Fresnel, France (2008).
- [136] Laurent Gallais, Tenue au flux laser des couches minces optiques, Institut Fresnel, [http://cmdo.cnrs.fr/IMG/pdf/Gallais\\_-\\_couches\\_minces\\_optiques.pdf](http://cmdo.cnrs.fr/IMG/pdf/Gallais_-_couches_minces_optiques.pdf)
- [137] G.G. Bhatt, A.L. Patel, Laser Induced Damage Studies on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, and MgF<sub>2</sub> Thin Films for Anti-Reflection Coating, Application in High Power Laser Diode, Journal of Nano- and Electronic Physics, Vol. 5 No 2 (2013) 4.
- [138] Jae-hyuck Yoo, marlon G. Laser damage mechanisms in conductive wide-gap semiconductor films , Optics Express Vol. 24, Issue 16 (2016) pp. 17616-17634
- [139]Maxime Chambonneau, Etudes multi-longueurs d'onde de l'endommagement laser `à la surface de composants optiques en silice en régime nanoseconde, Thèse de Doctorat, Ecole Centrale Marseille, France (2014)
- [140] Anne Hildenbrand, Étude de l'endommagement laser dans les cristaux non linéaires en régime nanoseconde, Thèse de Doctorat, Institut Fresnel, Marseille, France (2008).
- [141] “Determination of laser induced threshold on optical surfaces -Part 1: 1-on-1”, Norme ISO 11254-1 (2000).
- [142] “Determination of laser induced threshold on optical surfaces -Part 2 : S-on-1”, Norme ISO 11254-2 (2000).
- [143] AFNOR, Norme ISO n°11254, "Détermination du seuil d'endommagement par laser sur les surfaces optiques : Essais 1-on-1 et S-on-1" (2000).
- [144] Benoît Bussiere, Etude des mécanismes d'endommagement par laser impulsif des cristaux de Saphir dopé Titane, Thèse de Doctorat, Institut Fresnel, Marseille, France (2010)
- [145] M. Mero, J. Liu, W. Rudolph, D. Ristau, and K. Starke, Scaling laws of femto-second laser pulse induced breakdown in oxide films, Physical Review B ,71 (2005).
- [146] D. Du, X. Liu, G. Korn, J. Squier, and G. Mourou, Laser-induced breakdown by impact ionization in SiO<sub>2</sub> with pulse widths from 7 ns to 150 fs, Applied Physics Letters ,64 (1994) 3071.

- 
- [147] B. C. Stuart, M. D. Feit, S. Herman, A. M. Rubenchik, B. W. Shore, and M. D. Perry, Nanosecond-to-femtosecond laser-induced breakdown in dielectrics, *Physical Review B* ,53(1996).1749-1761.
- [148] A. C. Tien, S. Backus, H. Kapteyn, M. Murnane, and G. Mourou, Short-Pulse Laser Damage in Transparent Materials as a Function of Pulse Duration, *Physical Review Letters* ,82 (1999) 3883-3886.
- [149] M. Lenzner, J. Krüger, S. Sartania, Z. Cheng, C. Spielmann, G. Mourou, W. Kautek, and F. Krausz, Femtosecond Optical Breakdown in Dielectrics, *Physical Review Letters* ,80 (1998) 4076.
- [150] J. Jasapara, A. V. V. Nampoothiri, W. Rudolph, D. Ristau, and K. Starke, Femtosecond laser pulse induced breakdown in dielectric thin films, *Physical Review V* 63, 045117 (2001)1-5.
- [151] M. J. Soileau, W. E. Williams, E. W. V. Stryland, T. F. Boggess, and A. L. Smirl, Temporal Dependence of Laser-Induced Breakdown in NaCl and SiO<sub>2</sub>, *Natl. Bur. Stand. (U.S.) Spec. Publ.*, 387 (1984).
- [152] A. Rosenfeld, M. Lorenz, R. Stoian, and D. Ashkenasi, Ultra-short-laser-pulse damage threshold of transparent materials and the role of incubation, *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 69, (1999) 373-376.
- [153] [25] Ronian Siew, Craig Hanson, Laser Induced Damage Threshold of Optical Coatings, *CVI Laser Optics, Index Optics & Photonics (IOP)*, 9 (2013).
- [154] Yanyan Cuia, Hongji Qia, Comparison of the damage features of the silica films prepared by the sol-gel and e-beam deposition methods, *Proc. of SPIE*, Vol. 9532 (2015) 1-10.
- [155] Y.J. Guo, X.T. Zu, Laser-induced damage mechanism of the sol-gel single-layer SiO<sub>2</sub> acid and base thin films, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 266 (2008) 3190–3194.
- [156] Y.J. Guo, X.T. Zu, Experimental research of laser-induced damage of the monolayer ZrO<sub>2</sub> PVD and sol-gel films, *Opt Laser Technol.* 40 (2008) 677–681.
- [157] Nicolas Marchet , *Synthese et stabilisation de suspensions colloïdales d'oxydes en milieu organique: Application à la préparation de matériaux hybrides organiques-inorganiques pour des revêtements à très haute tenue au flux laser*, , Thèse de Doctorat, Université de Tours, France (2008).
- [158] François Compoin, *Développement de revêtements optiques hybrides organiques-inorganiques pour limiter l'endommagement laser*, Thèse de Doctorat, CEA Le Ripault, Tours, France (2015)

- 
- [159] P. Belleville et H. Floch, A new room-temperature deposition technique for optical coatings. *Journal of sol-gel science and technology*. 3 (1994) 23-29.
- [160] Alireza Bananej, Amir Hassan pour, Modification of laser induced damage threshold of ZrO<sub>2</sub> thin films by using time-temperature gradient annealing, *Applied Surface Science* 258 (2012) 2397– 2403.
- [161] Cheng Xua, Heliang Fan, Comparative studies on the laser-induced damage of TiO<sub>2</sub> films with different additives and thickness, *Optik*, 126 (2015) 5478–5482.
- [162] Xiulan Linga, Gao Wang, Degradation mechanism of laser-induced damage of porous ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> high reflective films in vacuum, *Optik* 126 (2015) 2026–2029.
- [163] L. Gallais , H. Krol, J.Y. Natoli, Laser damage resistance of silica thin films deposited by Electron Beam Deposition, Ion Assisted Deposition, Reactive Low Voltage Ion Plating and Dual Ion Beam Sputtering, *Thin Solid Films*, 515 (2007) 3830–3836.
- [164] F.E. Ghodsia and H. Absalan, Comparative Study of ZnO Thin Films Prepared by Different Sol-Gel Route, *Acta Physica Polonica A*, Vol. 118 (2010) 659-664.
- [165] A. Hadri, C. Nassiri, Indium Doping Effect on Structural, Optical and Electrical Properties of Sprayed ZnO Thin Films, *Sensors & Transducers*, Vol. 178, Issue 9, (2014) 63-68.
- [166] Yasemin Caglar, Sol-gel derived nanostructure undoped and cobalt doped ZnO: Structural, optical and electrical studies, *Journal of Alloys and Compounds*, 560 (2013) 181–188.
- [167] R. Swanepoel, Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon, *J. Phys.* 17(1984) 896.
- [168] A.M.ElSayed , Ali Ibrahim, Structural and optical characterizations of spin coated cobalt-doped cadmium oxide nanostructured thin films, *Materials Science in Semiconductor Processing* , 26(2014) 320–328.
- [169] Tao Wanga, Yanmei Liu, Morphology and optical properties of Co doped ZnO textured thin films, *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (2011) 9116– 9122.
- [170] R. Mimouni , O. Kamoun, Effect of Mn content on structural, optical, opto-thermal and electrical properties of ZnO:Mn sprayed thin films compounds, *Journal of Alloys and Compounds*, 645(2015)100–111.
- [171] A. Douayar, P. Prieto, Investigation of the structural, optical and electrical properties of Nd-doped ZnO thin films deposited by spray pyrolysis, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* Vol 61(2013) 6.
- [172] R. Ashiria, A.Nematib, M. Sasani Ghamsari, Crack-free nanostructured BaTiO<sub>3</sub> thin films prepared by sol-gel dip-coating technique, *Ceramics International*, 40(2014) 8613–8619.

- 
- [173] Sini Kuriakose, Biswarup Satpati, Enhanced photocatalytic activity of Co doped ZnO nanodisks and nanorods prepared by a facile wet chemical method, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16 (2014) 12741-12749.
- [174] P. Koidl, Optical absorption of  $\text{Co}^{+2}$  in ZnO, *Physical Review B Volume 15* (1977) 5.
- [175] Sonet Kumar Saha, M. Azizar Rahman, Effect of Co doping on structural, optical, electrical and thermal properties of nanostructured ZnO thin films, *Journal of Semiconductors Vol. 36* (2015) 3.
- [176] A. El Manouni, R. Casasus, Propriétés optiques de couches minces de ZnCoO préparés par électrodéposition, *Afrique Science*, 05 (2009) 48 - 64.
- [177] Kharroubi Bachir, Effet du dopage par le manganèse et le cobalt, sur les propriétés structurales et optiques des couches minces nanostructurées de ZnO préparées par spray pyrolyse ultrasonique, Thèse doctorat Université USTO Oran, Algérie (2014)
- [178] Alain ABREAL, La couleur dans les minéraux, *J. of Pers. Mineralogist*, vol.1, (2002) 07-32.
- [179] Sh. El Yamny, M. Abdel Rafea, Preparation and characterization of ZnO: in transparent conductor by low cost dip coating technique, *J. Mod. Phys.* 3 (2012) 1060–1069.
- [180] S. I Lican, M. C Aglar, Y. C Aglar, Determination of the thickness and optical constants of transparent indium-doped ZnO thin films by the envelope method, *Materials Science-Poland*, Vol. 25,(2007)709-717
- [181] S.H. Basri, N.K. Zaaba, M.A. Mohd Sarjidan, W.H. Abd Majid, Effect of Transition Metal Dopant on the Optoelectronics Properties of Zinc Oxide Thin Film, *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics Vol. 8* (2013) 1–6.
- [182] D.S. Bhachu, G.Sankar, I.P. Parkin, Aerosol assisted chemical vapor deposition of transparent conductive zinc oxide films, *Chem. Mater.* 24 (2012) 4704–4710.
- [183] S. Roguai, A. Djelloul, Structure, microstructure and determination of optical constants from transmittance data of Co-doped  $\text{Zn}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{M}_{0.05}\text{O}$  (M=Al, Cu, Cd, Na) films, *Journal of Alloys and Compounds*, 599 (2014) 150–158.
- [184] G. Shanmuganathan and I. B. Shameem, Influence of Co doping on the Optical Properties of ZnO Thin Films Synthesized on Glass Substrate by Chemical Bath Deposition Method, *Advances in Condensed Matter Physics*, vol 2014 (2014) 9.
- [185] Q. G. Du, G. Alagappan, H. Dai et al., “UV-blocking ZnO nanostructure anti-reflective coatings, *Optics Communications*, vol. 285 (2012) 3238–3241.
- [186] M. Ben Rabea, N. Khedmi, The Effect of Thickness on Optical Band Gap and N-type Conductivity of  $\text{CuInS}_2$  Thin Films Annealed in Air Atmosphere, *Energy Procedia*, 44 ( 2014 ) 52 – 60.
- [187] S. Sava, Sönmezoğlu, Aysun Arslan, The effects of film thickness on the optical properties of  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$  compound thin films, *Physica Scripta* 84 (2011) 1-6.

---

[188] I. Sta, M. Jlassi, M. Hajji, Structural and optical properties of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by spin coating, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 72(2014) 421-427.

[189] M. Singh, M Bhahada, K C Vijay, Y K, Variation of optical band gap in obliquely deposited selenium thin films, *IJPAP*, Vol.43 (2005) 129-131.

[190] L. Hoffart, O. Utéza, N. Sanner, New approach for determining the damage level of biological tissues using femtosecond laser: Advantages and application to corneal surgery, *Journal français d'ophtalmologie*, 33 (2010) 610-616.

[191] Cheng Xua, Peng Yi, Preparation of high laser-induced damage threshold Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films, *Appl. Surf .* 309 (2014) 194–199.



# Effect of indium doping on the optical properties and laser damage resistance of ZnO thin films



N. Lameche<sup>a,\*</sup>, S. Bouzid<sup>a</sup>, M. Hamici<sup>b</sup>, M. Boudissa<sup>b</sup>, S. Messaci<sup>c</sup>, K. Yahiaoui<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Applied Optics Laboratory, Institute of Optics and Precision Mechanics, University of Setif1, Algeria

<sup>b</sup> Department of physics, University of Setif1, Algeria

<sup>c</sup> Advanced Technology Development Center (CDTA), Baba-Hassen, Algiers, Algeria

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 15 May 2016

Accepted 19 July 2016

### Keywords:

ZnO thin films

Sol-gel

In:ZnO

Brewster angle

Laser induced damage

## ABSTRACT

In this paper, pure and In-doped ZnO thin films were deposited by sol-gel dip-coating technique on glass substrates. The effect of In doping on the structural, optical, morphological properties and laser damage resistance of ZnO thin films was investigated. The thickness and optical constants were calculated using Swanepoel method. All samples show hexagonal wurtzite structure and high optical transmittance about 90% in the visible range. The indium incorporation reduced the refractive index and the band gap of ZnO thin films. The Brewster angle determined by reflected light was measured to be around  $(\Psi_B) = 64^\circ$  for undoped film and  $63^\circ$  for IZN (8%at) thin film. It was also found that indium doping modified the surface morphology and decreased the grains size of ZnO thin films. The laser damage resistance of the films was studied using Nd:YAG laser (1064), then the damage morphologies was observed by an optical microscope. The LIDT was measured to be around  $12.8 \text{ J/cm}^2$  for undoped film and  $8.0 \text{ J/cm}^2$  for indium doped ZnO film.

© 2016 Elsevier GmbH. All rights reserved.

## 1. Introduction

Zinc oxide is an old semiconductor with n type conductivity which has been widely investigated for its many applications in industrials and scientific areas such as antireflection coatings, solar cell, optical waveguides, piezoelectric transducers, light emitting diodes, acousto-optic media, conductive gas sensors, and so on [1,2]. ZnO thin films have been closely studied and elaborated by several techniques such as pulsed laser [3,4], chemical vapor deposition [5,6], spray pyrolysis [7,8] sol-gel process [9,10], magnetron sputtering technique [11,12], and molecular beam (MBE) [13,14]. The sol-gel method is the most widely used due to its simplicity, safety, lower cost and higher homogeneity [15,16]. The optical properties of thin films strongly depend on the method of preparation, the quality of layers, the applied heat treatment, the type and concentration of the dopant element. Among the fundamental properties of an optical material is the refractive index. ZnO thin films have a high refractive index (between 1.7–2.2) which is suitable for optical components as waveguides, antireflection coatings and optical interference filters [17,18]. The refractive index of thin films is determined by different methods such as ellipsometry, Swanepoel's envelope and technical Brewster angle that is based on the polarization of light reflected by a plane surface.

In high energy laser systems, the performance of the optical system depends on the laser resistance of the optical films [19]. Several researches give great importance to the study of laser resistance and the improvement of thin films in order to receive maximum energy before the damage initiation [20,21]. It has been reported that the films elaborated by sol-gel

\* Corresponding author.

E-mail address: [norelhouda.l@yahoo.fr](mailto:norelhouda.l@yahoo.fr) (N. Lameche).

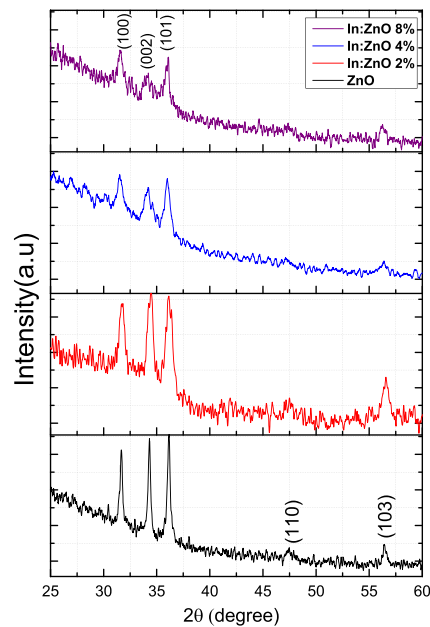


Fig. 1. XRD patterns of ZnO and IZN thin films.

technique in good conditions have high resistance to laser irradiation [22,23]. Recent researches demonstrated that the incorporation of doping elements as (Cu, Al, In, Co. . .) in zinc oxide structure changes the different properties of ZnO thin films. The objective of this work is to study the effect of indium “In” doping on different physicals properties and laser damage resistance of ZnO thin films. The optical constants of In doped ZnO thin film deposited on glass substrate by dip-coating technique, are calculated using Swanepoel method, the refraction index is measured also by Brewster angle. For the aim of quantifying the laser damage resistance of the elaborated films, the experiments at 1064 nm wavelength and 12 ns of pulse were performed.

## 2. Experimental procedure

ZnO thin films were prepared by dissolving 3.3 g Zinc acetate  $(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in 70 ml of 2-propanol alcohol and adding 2 ml Diethanolamine (DEA) as stabilizing agent. For doping, we have taken 2at%, 4at% and 8at% of Indium concentration with respect to “Zn”. Chloride indium ( $\text{Cl}_2\text{In}$ ) was used as “In” source. The obtained solution was mixed at 60 °C for 2 h using a magnetic stirrer to get a transparent and homogeneous sol. After keeping the sol 24 h in dark, it will be become more stable and ready to serve as coating. To get films, dip coating was applied with rate of 8 cm/min. The coated substrate was preheated at 300 °C for ten minute in a furnace to evaporate the solvent and remove the organic residuals. The process was repeated several times to increase the thickness of the films (we repeated the operation 16 times for all samples). Finally, the films were annealed at 500 °C for one hour. The Structural and morphological properties of the samples were investigated by X-ray diffraction type (Bruker D8 Advance) and atomic force microscopy (AFM, Pacific nanotechnology). The films thickness and optical constants were determined from the transmittance spectrum by using the envelope method. We also used the polarization of light reflected by the thin films surface to calculate the refractive index. The laser induced damage threshold (LIDT) test was carried out by Nd:YAG laser,  $\lambda = 1064$  nm with pulse duration of 12 ns and repetition rate of 2 Hz and the damage morphology of the films was observed by Carl Zeiss AxioCam MRC5 microscope.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Structural analyses

The X-ray diffraction spectra of ZnO and indium doped ZnO thin films deposited on glass substrates and annealed at 500 °C is shown in Fig. 1. All the samples: pure, 2at%, 4 at% and 8at% Indium doped ZnO thin films have a wurtzite hexagonal structure ( $2\theta = 31.93^\circ, 2\theta = 34.55^\circ, 2\theta = 36.34^\circ$ ) with (101) plane as preferential orientation. No peak characteristic of doping element was observed which means that the wurzite structure is not influenced by indium incorporation or that the amount of dopant is not sufficient to form  $\text{In}_2\text{O}_3$  or any other phase but the DRX peaks intensities of the films decreased after doping which indicates a degradation in crystalline quality. The average crystallites sizes were estimated to be around 29 nm for

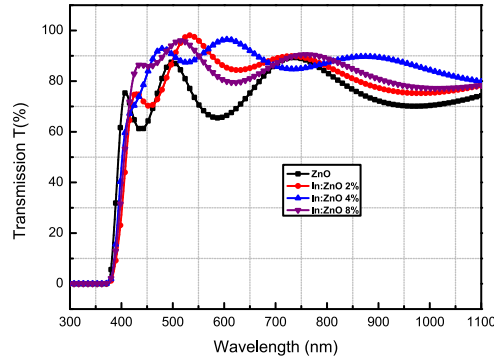


Fig. 2. Transmittance spectra of ZnO and IZN thin films.

Table 1  
Optical proprieties of undoped and In-doped ZnO thin films.

	Maximal Transmittance (Tmax%)	Minimal Transmittance (Tmin%)	Tmax.-Tmin = (ΔT%)	Optical gap(eV)
ZnO	89.32	60.85	28.47	3.264
IZN(2%)	98.09	70.17	27.92	3.218
IZN(4%)	96.45	84.77	11.68	3.214
IZN(8%)	95.99	77.15	18.84	3.212

undoped film, 9 nm, 17 nm and 11 nm for 2at%, 4at% and 8at% of indium doped ZnO films respectively by using Debye Scherrer formula in Eq. (1), where  $\lambda = 1.5407 \text{ \AA}$ .  $B$  is full width half maximum (FWHM) and  $\theta$  is diffraction angle.

$$D = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta} \tag{1}$$

3.2. Optical characteristics

Fig. 2 shows the optical transmittance spectra (T%) of ZnO and In:ZnO thin films given by UV-vis spectroscopy (model SHIMADZU). It can be observed that all samples have a high optical transmittance, and all show an interference fringes as a result of multiple reflections on the two interfaces of the film and absence of diffusion phenomenon. It can be seen also that the indium doping improves the transmittance of ZnO. The maximum transmittance for the films doped 2at% of "In" is better than that of the other films and it reaches to 98%, This can be due to the decrease in surface roughness. A slight change in the position of the absorption edge toward longer wavelengths for IZN films was observed that can be due to the decrease in the optical band gap [24,25]. It is found also that ΔT% for IZN films (Table 1) less than ΔT% of pure film may indicate an increase in thickness after doping with indium. To find the thickness and the different optical constants of the films, we used the envelope method based on the interference fringes of transmittance spectrum [26]. The film thickness 't' is given by:

$$t = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2 [n(\lambda_1) \lambda_2 - n(\lambda_2) \lambda_1]} \tag{2}$$

where  $n(\lambda_1)$  and  $n(\lambda_2)$  are the refractive index for wavelengths  $\lambda_1$  and  $\lambda_2$ , n is given by:

$$n = \left[ N + (N^2 - n_s^2)^{1/2} \right]^{1/2} \tag{3}$$

with

$$N = \frac{(n_s^2 + 1)}{2} + 2n_s \frac{(T_{max} - T_{min})}{T_{max} T_{min}} \tag{4}$$

where  $n_s$  is the refractive index of glass substrate, the thicknesses of films were found to be about 350 nm for the undoped film, 480 nm, 550 nm and 440 nm for films doped with 2at% 4at% and 8at% of indium respectively. The increase in the thickness after doping with indium is probably due to deterioration of micro-structural arrangement of zinc oxide.

The refractive index (n) plays a very important role in optical communication and designation of the optical devices [27]. Fig. 3 represents the variation of n as function of the incident wavelength estimated by envelope method. The Refractive indices of 2.33, 1.90, 1.70 and 1.87 were measured at  $\lambda = 543 \text{ nm}$  for 0at%, 2at%, 4at% and 8at% of indium doped ZnO films respectively. For all samples, the refractive index firstly increases up to a maximum value and then it decreases with an increase in the wavelength showing normal dispersion behavior. The refractive index decreases with increasing Indium doping concentrations until 4at% that can be due to the decrease in crystallinity. The value of refractive index for the film



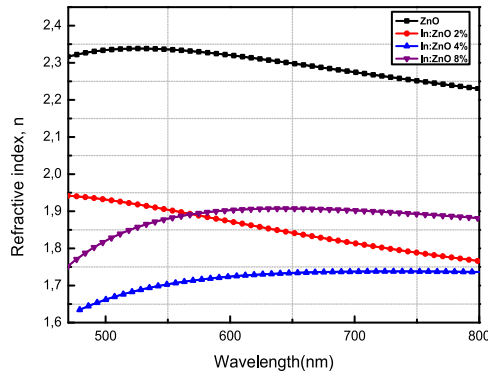


Fig. 3. Spectral dependences of refractive index (n) of ZnO and IZN thin films.

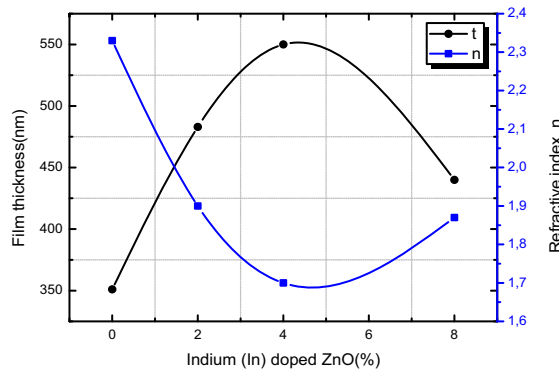


Fig. 4. Film thickness (t) and refractive index (n) of ZnO and IZN thin films.

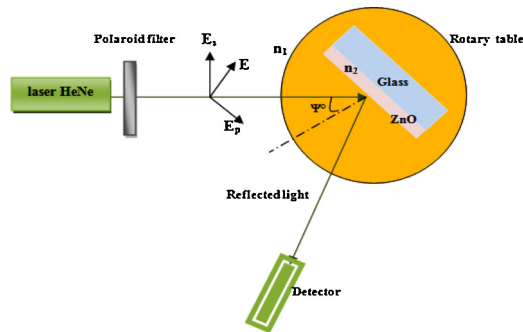


Fig. 5. The experimental setup to measure the Brewster angle.

doped 8at% of “In” is greater than that of the film doped with 4at% (Fig. 4) that can be due to The decrease in thickness. When the thickness of the film decreases, the film will be more compact with less void which leads to an increase in refractive index. Another simple method was used to measure the refractive index is the Brewster angle technique. In this experiment, we use reflection on a plane surface (thin films of ZnO and IZN deposited on glass substrate) as polarization process. An interface between two optical media is characterized by  $R_p$ ,  $R_s$  and the reflectivity  $R$ . When light is received under the Brewster angle on a plane surface, The reflected light then is linearly polarized perpendicular to the plane of incidence ( $R_p(\Psi_B)=0$ ) and  $\tan(\Psi_B) = n_2/n_1$ . The experimental setup to measure the reflectance and Brewster angle is shown in Fig. 5.

An unpolarized cw laser HeNe ( $\lambda = 543.5$  and power of 5 mw) used as light source, a Polaroid filter used for Polarization of light. The polarized light is focused onto the sample mounted on a rotary table to vary the incident angle of the laser. The reflected beam intensity is detected by photodetector. To measure ( $R_p$ ) we must first realize the Brewster incident, for this, we use a prism which has a known Brewster angle ( $55^\circ$ ) instead of our sample, and then we turn the polarizer (Polaroid filter) until we get a minimum of light intensity, in this position, light is linearly polarized in a plane parallel to the incident plane ( $I^\perp = I_p^\perp$ ), the polarizer position is then fixed. We measure the reflected intensity ( $I$  parallel) as a function of the angle of incidence after removing the prism and placing our sample. Then to measure ( $R_s$ ), we turn the polarizer to an angle of  $90^\circ$

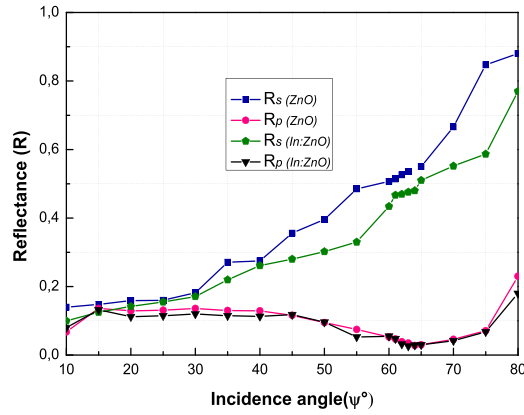


Fig. 6. Parallel  $R_p$  and perpendicular  $R_s$  reflectance angle of ZnO thin film.

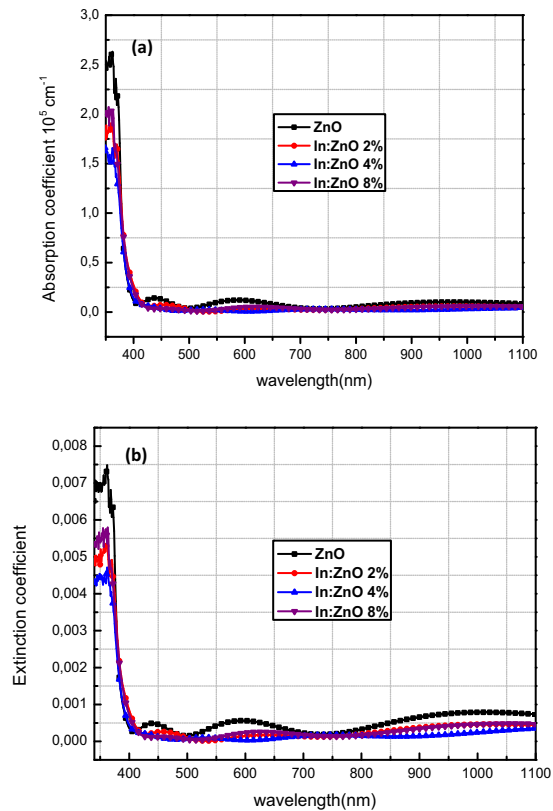


Fig. 7. Dependence of  $k$  and  $\alpha$  on wavelength of ZnO and IZN thin films respectively in (a) and (b).

to switch a perpendicular polarization ( $i^i = i^s$ ), and we do again exactly the same measures as for the parallel polarization. The variation of ZnO film reflectance for the p and s polarization as a function of the incident angle  $\Psi^\circ$  are plotted in Fig. 6. As we can see, the  $R_s$  was increasing with the increase in the incident angle and the  $R_p$  was at first decreasing, until the lowest value at  $64^\circ$  and then was started to increase. The Brewster angle for ZnO thin film was measured ( $\Psi_B$ ) =  $64^\circ$  and their refractive index  $n = \tan(\Psi_B) = 2.347$ . For Indium doped ZnO (8%at) thin film, the maximum light attenuation was detected at ( $\Psi_B$ ) =  $63^\circ$ . As remarked from the envelope method results (Fig. 3), the value of refractive indices for  $\lambda = 543$  coincide well with those obtained by Brewster technique.

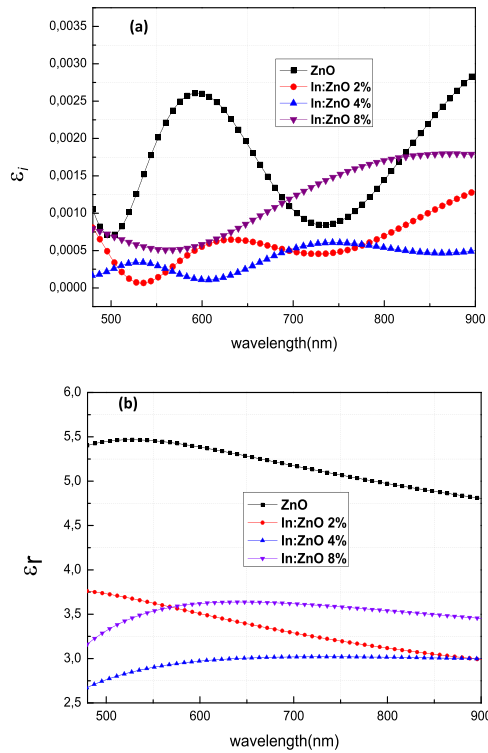


Fig. 8. Dependence of  $\epsilon_i$  and  $\epsilon_r$  on wavelength of ZnO and IZN thin films respectively in (a) and (b).

The extinction ( $K$ ) and absorption ( $\alpha$ ) coefficients can be estimated using the relations (4) and (5):

$$K = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \tag{5}$$

$$\alpha = \frac{\ln(1/T)}{t} \tag{6}$$

$\alpha$  and  $k$  spectra of ZnO and In:ZnO thin films are given in Fig. 7(a) and (b) respectively. As we can see from the curves, both of  $\alpha$  and  $k$  show a steeper decrease with an increase wavelength at  $\lambda < 400$  nm, which is caused by inter-band transitions [28,29]. The low values of absorption and extinction coefficients for undoped and indium doped ZnO films in the visible range due to high transmittance and low surface roughness of the films that lead to reduction of light lost by scattering. The dielectric constant of the samples can be expressed by the relation:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_r(\omega) + \epsilon_i(\omega) \tag{6}$$

where,  $\epsilon_r(\omega)$  is the real part of the dielectric constant and  $\epsilon_i(\omega)$  is the imaginary part [24] and they can be calculated with the equations below:

$$\epsilon_r = n^2 - K^2 \tag{7}$$

$$\epsilon_i = 2nk \tag{8}$$

Dependence of  $\epsilon_r$  and  $\epsilon_i$  on wavelength is respectively shown in Fig. 8(a) and (b). Because extinction coefficient is much lower than refraction index, it is evident that  $\epsilon_r$  takes the same trend of  $n$  according to Eq. (7). The  $\epsilon_i$  for undoped film was higher than  $\epsilon_i$  for IZN thin film, which indicates that the doping with indium reduce the dielectric loss in the ZnO thin films.

In order to estimate the optical band gap, the plots of  $(\alpha h\nu)^2$  versus  $(h\nu)$  for pure and In doped ZnO films are given in Fig. 9, the band gap of pure ZnO thin film was found to be around 3.26 eV, which is similar to the value of many reports [30,31]. The indium doping decreases the band gap to 3.21 eV, This reduction is maybe due to the defects induced by Indium in the ZnO which introduce a new states near to the conduction band of ZnO [32].

### 3.3. Morphological properties

Fig. 10 shows two and three dimensional atomic force microscopy (AFM) images of ZnO and IZN thin films deposited on glass substrates scanned with non contact mode. The surface morphology is formed by granular structure with spherical

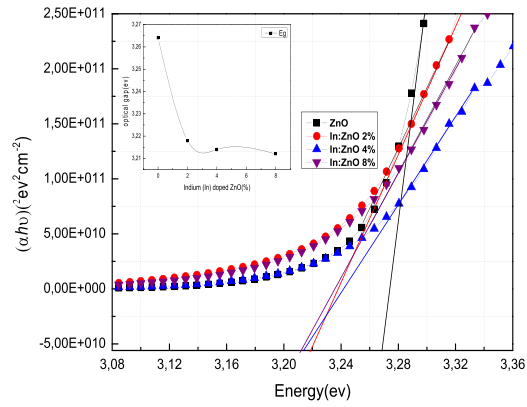


Fig. 9. Optical energy gap of ZnO and IZN thin films.

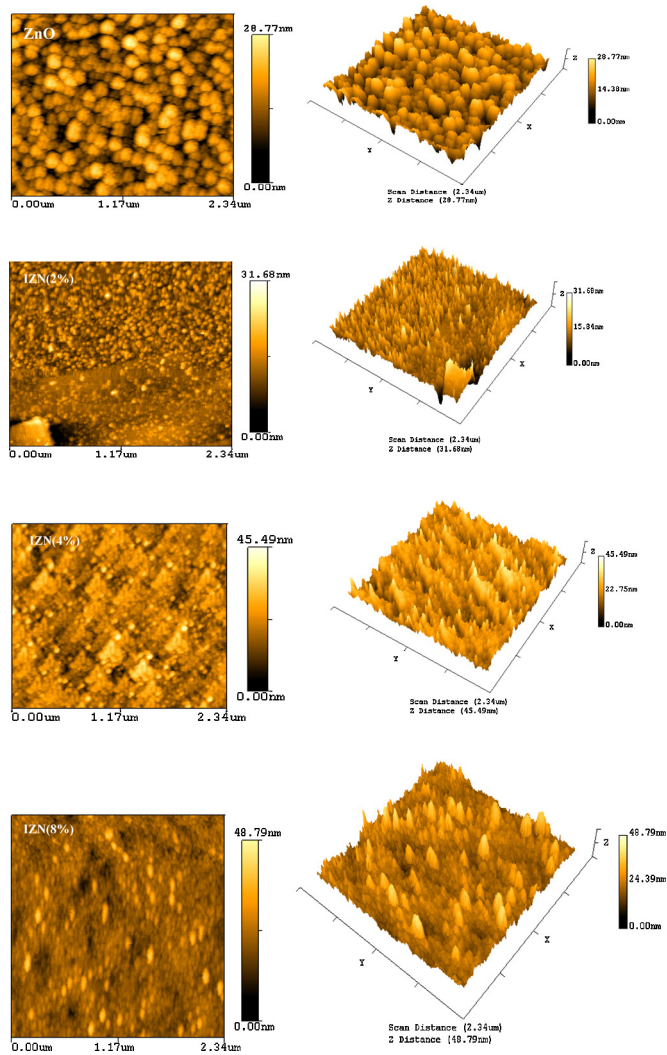


Fig. 10. AFM images of ZnO and IZN thin films.

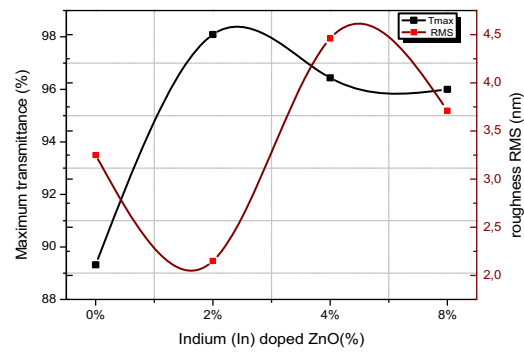


Fig. 11. RMS and Tmax as a function of Indium dopant percentage.

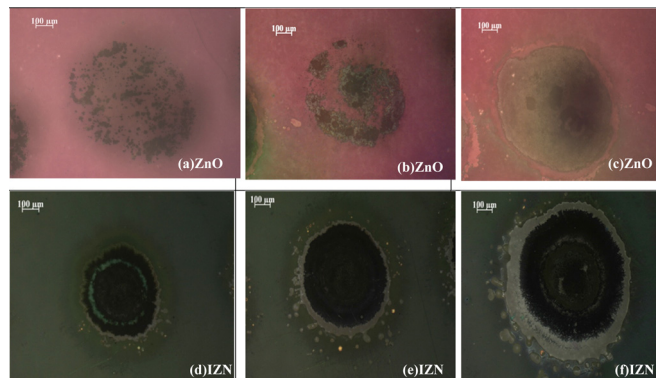


Fig. 12. Laser damage morphologies of ZnO and IZN thin films with different level energy ( $29.8 \text{ j/cm}^2$ ,  $54.4 \text{ j/cm}^2$  and  $77.6 \text{ j/cm}^2$ ).

grains shape. There is a visible change in the surface morphology of the ZnO film after the incorporation of indium doping, the IZN thin films grains size is non uniform and smaller compared with undoped film, the RMS roughness value is  $3.25 \text{ nm}$  for undoped film,  $2.15 \text{ nm}$ ,  $4.46 \text{ nm}$  and  $3.71 \text{ nm}$  for 2at%, 4at% and 8at% indium doped ZnO thin films respectively (Fig. 11). The low value of RMS indicates that the thickness of the prepared layers is smooth and uniform over the substrate area [33].

### 3.4. Laser damage resistance

In order to perform tests to determine the laser damage resistance of our films, we have employed Nd:YAG laser at  $\lambda = 1064 \text{ nm}$  wavelength with pulse duration of  $12 \text{ ns}$  and repetition rate of  $2 \text{ Hz}$ . The focal lens used in this experiment is  $10 \text{ cm}$  and the sample is fixed at  $8.8 \text{ cm}$  from the lens by a retainer to adjust it in the x-y directions and facilitate change of the zone localized irradiation. The laser beam irradiates the films with one pulse for each site under different levels of energy and the distance between two adjacent sites is  $2 \text{ mm}$ . The laser induced damage threshold (LIDT) is defined as the lowest laser fluence irradiation causing irreversible changes to the observable surface. The irradiation sites were observed by Carl Zeiss AxioCam MRc5 microscope. It can be noted that the first laser damage was detected at fluence of  $12.4 \text{ j/cm}^2$  for undoped film and  $8.0 \text{ j/cm}^2$  for indium doped ZnO film (8at%). Fig. 10 shows the ZnO and IZN thin films damage morphologies at different levels of energy. As we can see, there is a big difference between the damaged areas of the two samples. For undoped film: at  $29.8 \text{ j/cm}^2$  Fig. 10(a), the damage appeared in the form of dark area which indicates burning of the film as a result of thermal (heating) effect. With increasing laser energy, Fig. 10 (b), the damage morphology becomes rough with different aspect compared to Fig. 10(a) where we can see the impact of delamination in the center and edges of irradiated zone. After that and under more of laser energy irradiation, the damage site in Fig. 10(c) shows clear discoloration circular hole in the film with sharper boundary. While, for Indium doped thin film: Fig. 10(d–f), the irradiation zones morphologies are very different and it shows other damage behavior. Indeed, the damage sites contain different circular areas diffuse gradually from the center to outside and finish by blurry boundary. The fusion in the center, stripping and peeling in the boundary are the most phenomena observed Fig. 10(f). The damaged area increases and become more severe as the laser energy increases. The films damage under the nanosecond laser irradiation is generally initiated by defects [34]. The RMS roughness of pure film increases after doping with indium which leads to a reduction in the laser damage resistance. The band gap of In doped ZnO film is smaller than the undoped one Fig. 8. Many researches correlated between intrinsic electronic proprieties and the laser induced damage. The capability of absorbing more of laser energy in the thin films increases with a decrease in the band gap [35,36]. The presence of The blurry boundary around the damaged area in the IZN film Fig. 10(d) and its absence in

pure film indicates that the doping with indium enhances the thermal conductivity of the ZnO films [37]. The improvement in thermal conductivity explains also the decrease in the laser damage resistance after doping with indium (Fig. 12).

#### 4. Conclusion

In this paper, the effect of indium doping on different physicals proprieties and laser damage resistance of ZnO thin films was studied, all the films were found to be polycrystalline with hexagonal wurtzite structure, the indium incorporation improved the transmittance, increased the film thickness and decreased the optical band gap of ZnO thin films from 3.26 to 3.21 eV. The refractive index was measured by two different methods, Brewster and envelope techniques. The AFM images revealed that the surface morphology of zinc oxide thin film change after doping with indium. The laser damage threshold of the films was measured using Nd:YAG pulsed laser and the results of damage appeared in the form of thermal effects, the films damage morphologies changed as the laser energy increased and the indium incorporation reduced the damage resistance of ZnO film. So it is concluded that the obtained ZnO pure film has a good optical transmittance, high refractive index and higher laser irradiation resistance which make it a promising candidate for optical applications while the IZN film has also high optical transmittance and low optical band gap which make it suitable for solar cells applications.

#### References

- [1] Norbert H. Nickel, Evgenii Terukov, Zinc oxide, a material for micro and optoelectronic applications, series II: mathematics, *Phys. Chem.* 194 (2005).
- [2] Dojalisa Sahu, N.R. Pandab, B.S. Acharyac, A.K. Pandaa, Microstructural and optical investigations on sonochemically synthesized Cu doped ZnO nanobricks, *Ceram. Int.* 40 (2014) 11041–11049.
- [3] C. Cachoncinlea, C. Hebertb, Random lasing of ZnO thin films grown by pulsed-laser deposition, *Appl. Surf. Sci.* 336 (2015) 103–107.
- [4] A. Zawadzka, P. Phóciennik, Linear and non linear optical properties of ZnO thin films deposited by pulsed laser deposition, *J. Lumin.* (2015), 04.020i.
- [5] Hye-ji Jeona, Seul-Gi Leea, Enhanced mobility of Li-doped ZnO thin film transistors fabricated by mist chemical vapor deposition, *Appl. Surf. Sci.* 301 (2014) 358–362.
- [6] Shuqun Chen, Giorgio Carraro, Growth and electro-optical properties of Ga-doped ZnO films prepared by aerosol assisted chemical vapour deposition, *Thin Solid Films* 584 (2015) 316–319.
- [7] Mazabalo Baneto, Alexandru Enesca, Effect of precursor concentration on structural, morphological and opto-electric properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis, *Ceram. Int.* 40 (2014) 8397–8404.
- [8] R. Jayakrishnan, K. Mohanachandran, ZnO thin Films with blue emission grown using chemical spray pyrolysis, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 16 (2013) 326–331.
- [9] Chi Hieu Luonga, Sarah Kim, Fabrication of undoped ZnO thin film via photosensitive sol–gel method and its applications for an electron transport layer of organic solar cells, *Appl. Surf. Sci.* 351 (2015) 487–491.
- [10] Sinem Aydemir, Seniye Karakaya, Effects of withdrawal speed on the structural and optical properties of sol–gel derived ZnO thin films, *J. Magn. Magn. Mater.* 373 (2015) 33–39.
- [11] A.N. Reed, P.J. Shamberger, Microstructure of ZnO thin films deposited by high power impulse magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 579 (2015) 30–37.
- [12] J.R.R. Bortoleto, M. Chavesa, Growth evolution of self-textured ZnO films deposited by magnetron sputtering at low temperatures, *Appl. Surf. Sci.* 334 (2015) 210–215.
- [13] Xinhua Pan, Ping Ding, Optical properties and structural characteristics of ZnO thin films grown on a-plane sapphire substrates by plasma-assisted molecular beam epitaxy, *Opt. Commun.* 285 (2012) 4431–4434.
- [14] Min Su Kim, Giwoong Nam, Photoluminescence studies of ZnO thin films on porous silicon grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy, *Curr. Appl. Phys.* 12 (2012) eS94–eS98.
- [15] Sinem Aydemir, Seniye Karakaya, The effect of Al on structure, morphology and optical properties of network texture ZnO thin films synthesized using the sol–gel method, *Optik* 126 (2015) 1735–1739.
- [16] G. Poongodi, P. Anandan, Studies on visible light photocatalytic and antibacterial activities of nanostructured cobalt doped ZnO thin films prepared by sol–gel spin coating method, *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 148 (2015) 237–243.
- [17] Lamia Znaidi, Tahar Touam, AZO thin films by sol–gel process for integrated optics, *Coatings* 3 (2013) 126–139.
- [18] Mohamed Oubaha, Salem Elmaghroum, Optical properties of high refractive index thin films processed at low-temperature, *Opt. Mater.* 34 (2012) 1366–1370.
- [19] Changli Li, Yao Ma, Long-pulse laser-induced damage in an optical anti-reflective film, *Laser Phys.* 24 (2014) 126003.
- [20] Frank R. Wagner, Céline Gouldieff, Nanosecond multi-pulse laser-induced damage mechanisms in pure and mixed oxide thin films, *Thin Solid Films* 592 (2015) 225–231.
- [21] M.B. Cosar, A.E.S. Ozhan, Improving the laser damage resistance of oxide thin films and multilayers via tailoring ion beam sputtering parameters, *Appl. Surf. Sci.* 336 (2015) 4–38.
- [22] Y.J. Guo, X.T. Zu, Laser-induced damage mechanism of the sol–gel single-layer SiO<sub>2</sub> acid and base thin films, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 266 (2008) 3190–3194.
- [23] Y.J. Guo, X.T. Zu, Experimental research of laser-induced damage of the monolayer ZrO<sub>2</sub> PVD and sol–gel films, *Opt. Laser Technol.* 40 (2008) 677–681.
- [24] M. Kamruzzaman, Kamal Uddin Azad, Jiban Podder, Synthesis and characterization of zn<sub>1-x</sub>CdxS thin films prepared by the spray pyrolysis technique, *Asian J. Appl. Sci.* (2014).
- [25] Sh. El Yamny, M. Abdel Rafea, Preparation and characterization of ZnO: in transparent conductor by low cost dip coating technique, *J. Mod. Phys.* 3 (2012) 1060–1069.
- [26] R. Swanepoel, Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon, *J. Phys. E* 17 (1984) 896.
- [27] A.M. El Sayed, Ali Ibrahim, Structural and optical characterizations of spin coated cobalt-doped cadmium oxide nanostructured thin films, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 26 (2014) 320–328.
- [28] Tao Wang, Yanmei Liu, Morphology and optical properties of Co doped ZnO textured thin films, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 9116–9122.
- [29] G.C. Xie, L. Fanga, Effect of In-doping on the optical constants of ZnO thin films, *Phys. Procedia* 32 (2012) 651–657.
- [30] R. Mimouni, O. Kamoun, Effect of Mn content on structural, optical, opto-thermal and electrical properties of ZnO:Mn sprayed thin films compounds, *J. Alloys Compd.* 645 (2015) 100–111.
- [31] N. Nagarani, Structural and optical characterization of ZnO thin films by sol–gel method, *J. Photonic Spintronics* 2 (May (2)) (2013), ISSN 2324-8572 (Print).
- [32] A. Douayar, P. Prieto, Investigation of the structural, optical and electrical properties of Nd-doped ZnO thin films deposited by spray pyrolysis, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 61 (2013) 10304.

- [33] R. Ashiria, A. Nematib, M. Sasani Ghamsari, Crack-free nanostructured BaTiO<sub>3</sub> thin films prepared by sol–gel dip-coating technique, *Ceram. Int.* 40 (2014) 8613–8619.
- [34] Cheng Xua, Peng Yi, Preparation of high laser-induced damage threshold Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films, *Appl. Surf. Sci.* 309 (2014) 194–199.
- [35] J. Siegl, M. Reichling, Investigation of laser-induced damage at 248 nm in oxide thin films with a pulsed photoacoustic mirage technique, *J. de Phys. III* 4 (1994), C7-745.
- [36] Detlev Ristau, Marco Jupé, Kai Starke, Laser damage thresholds of optical coatings, *Thin Solid Films* 518 (2009) 1607–1613.
- [37] Xiulan Ling, Xiaofeng Liu, Influence of oxygen partial pressure on laser-induced damage resistance of ZrO<sub>2</sub> films in vacuum, *Vacuum* 119 (2015) e145–e150.

## Résumé

Dans ce travail de thèse, des couches minces du ZnO non dopé, dopé (Indium, Cobalt) avec différentes concentration de dopants (2at%, 4at% et 8at%) ont été déposées sur des substrats en verre par la méthode sol-gel dip-coating. Les couches obtenues ont été analysées par diverses techniques de caractérisation. L'étude des propriétés morphologiques et structurales des différents échantillons nous montre que les couches minces du ZnO non dopé et dopé ont une structure polycristalline avec une structure hexagonale de type Wurtzite. Les caractérisations optiques par UV-Visible-IR ont permis d'étudier l'effet du dopage sur la transmission, l'indice de réfraction, Les coefficients d'absorption ( $\alpha$ ) et d'extinction ( $k$ ), les constantes diélectriques et l'énergie du gap optique sur les couches minces de ZnO. Les images MEB ont permis d'observer l'effet du dopage sur la morphologie des couches minces de ZnO. La caractérisation par AFM a permis d'étudier l'effet du dopage et l'épaisseur sur la Rugosité. L'endommagement laser des couches minces de ZnO a été étudié avec un laser Q-Switched laser à fibre, impulsional fonctionnant en régime nanoseconde (longueur d'onde 1060nm, durée d'impulsion 100 ns) avec le test 1-on-1, le seuil d'endommagement des couches minces de ZnO a été trouvé diminuer après le dopage par indium et augmenter après le dopage par cobalt.

Mots – clefs : ZnO dopé (In, Co), couches minces, Sol gel, DRX, UV-VIS-PIR, MEB, AFM, seuil d'endommagement laser.

## Abstract

In this work, the undoped and doped ZnO (Indium and Cobalt) thin films deposited on glass substrates by sol-gel dip-coating technique. The so-obtained films were analyzed by various techniques. The study of the morphological and structural properties of different samples shows that the undoped and doped ZnO thin films were polycrystalline structure with a hexagonal Wurtzite structure. The optical characterizations by UV-Visible-IR were used to observe the effect of doping on transmission, refractive index, absorption coefficients ( $\alpha$ ) and extinction ( $k$ ), dielectric constants and the optical gap energy of ZnO thin films. Images of scanning electron microscopy (SEM) were used to observe the effect of doping on the morphology. The characterization by AFM was used to study the effect of doping and thickness on the Roughness. Laser damage of ZnO thin films was studied using Q-Switched fiber laser (1060 nm wavelength, 100 ns pulse duration) with the 1-on-1 test, The laser damage threshold of the ZnO thin films was found to decrease after indium doping and to increase after cobalt doping.

Keywords: (In,Co) doped ZnO, thin films, XRD, Sol gel, DRX, UV-VIS-PIR, MEB, AFM, laser damage threshold.

## ملخص

في هذا العمل، قمنا بتحضير عينات من الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك غير مطعمة و مطعمة ب الانديوم و الكوبالت على الزجاج. تشخيص خصائص العينات تم عن طريق العديد من التقنيات، حيث اظهرت الخصائص البلورية ان كل العينات المطعمة والغير مطعمة ذات هيكل سداسي. الخصائص البصرية تمت دراستها بواسطة طيف الاشعة ( فوق بنفسجيه، بصري، تحت حمراء)، وقد تم دراسة تأثير التطعيم على الشفافية، معامل الانكسار، معامل الامتصاص، الثوابت العازلة و فجوة الطاقة البصرية على الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك. المجهر الالكتروني اظهر تأثيرات التطعيم على البنية المجهرية لأكسيد الزنك. مجهر القوة الذرية اظهر تأثيرات التطعيم و السمك على خشونة السطح للعينات. دراسة اضرار الليزر على الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك تمت باستخدام ليزر بالليف البصري ( طول الموجة 1060نانو متر، و مدة النبضة: 100 نانو ثانية)، الدراسة تمت بواسطة الاختبار 1-on-1. النتائج اظهرت ان التطعيم بالانديوم خفض عتبة الضرر بالليزر اما الكوبالت فقام برفعها.