

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique Et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de L'enseignement Supérieur Et de La Recherche Scientifique

جامعة فرحات عباس – سطيف 1

Université Ferhat Abbas Sétif 1

THESE

Présentée à l'Institut d'Optique et de Mécanique de Précision

Pour l'obtention du diplôme de

Doctorat En Sciences

Option : Optique et Mécanique de Précision

Par:

M. Amara Saâd

THÈME:

Caractérisation optique et structurale des couches minces

d'oxydes complexes pour applications photoniques

Soutenue le : 10/12/2015

Devant le jury composé de :

M. AYADI Khaled

Prof. Université de Sétif 1

Président

M. BOUAFIA Mohamed

Prof. Université de Sétif 1

Rapporteur

M. BOUABELLOU A/ Rahmane

Prof. Université de Constantine 1

Examineur

M. ZERKOUT Saleh

Prof. Université de Skikda

Examineur

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique Et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de L'enseignement Supérieur Et de La Recherche Scientifique

جامعة فرحات عباس – سطيف 1

Université Ferhat Abbas Sétif 1

THESE

Présentée à l'Institut d'Optique et de Mécanique de Précision

Pour l'obtention du diplôme de

Doctorat En Sciences

Option : Optique et Mécanique de Précision

Par:

M. Amara Saâd

THÈME:

**Caractérisation optique et structurale des couches
minces d'oxydes complexes pour applications
photoniques**

Remerciements

Je remercie tout d'abord le dieu tout puissant « Allah » ; que nul ne peut se faire sans son désir ; de m'avoir guidé vers le droit chemin.

Mes sincères remerciements et ma profonde reconnaissance vont à mon directeur de thèse M. Bouafia Mohamed, Professeur à l'université de Sétif 1. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude pour le bout de chemin qu'on a mené ensemble depuis la graduation, jusqu'à l'écriture de ces lignes.

Mes sincères remerciements sont adressés aux membres du jury : M. AYADI Khaled ; Professeur à l'université de Sétif 1 ; pour avoir acceptée de présider ce jury. A M. BOUABELLOU Abderrahmane ; Professeur à l'université de Constantine 1 ; et M. ZERKOUT Saleh ; Professeur à l'université de Skikda ; pour avoir acceptés d'être les examinateurs de cette thèse.

Dans le cadre de notre collaboration avec l'université technique d'Ilmenau (Allemagne), je tiens à remercier vivement les deux professeurs : M. Gerhard Gobsch directeur de recherche et enseignants au sein de l'institut de physique, et M. Peter Schaaf directeur de recherche et enseignant à l'institut de micro et nanotechnologie, ainsi que M. Henry Romanus chercheur à l'institut de micro et nanotechnologie.

Aussi, je remercie ma famille et tout particulièrement mes parents, ma femme, mon fils « Abdelbasset », mes frères et sœurs, qui m'ont toujours soutenu.

Finalement, je voudrais remercier tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à l'aboutissement de ce travail, en particulier mes amis et collègues à l'institut d'optique et mécanique de précision et à l'unité de recherche en optique et photonique (UROP).

SOMMAIRE

Sommaire

Introduction générale.....	01
----------------------------	----

Chapitre I

Les oxydes conducteurs transparents (TCOs) et l'oxyde de zinc

1. Introduction.....	03
2. Les oxydes conducteurs transparents (TCOs).....	03
3. L'oxyde de zinc.....	06
3.1. Propriétés structurales et cristallographiques.....	07
3.2. Propriétés physiques	10
3.2.1. Propriétés électriques.....	10
3.2.2. Propriétés optiques.....	11
3.2.3. Propriétés thermiques.....	14
3.2.3.1. Les coefficients de dilatation thermiques.....	14
3.2.3.2. La conductivité thermique.....	15
3.2.3.3. La chaleur spécifique.....	15
3.2.4. Propriétés mécaniques	16
3.3. Propriétés chimiques et catalytiques	18
3.4. Dopage de l'oxyde de zinc.....	19
3.4.1. Dopage de type n.....	20
3.4.2. Dopage de type p.....	21
3.5. Applications de l'oxyde de zinc.....	22
3.5.1. Les capteurs de gaz.....	22
3.5.2. Les diodes électroluminescentes et les lasers.....	23
3.5.3. Les sondes et les nano-résonateurs	24
3.5.4. Les photodétecteurs et les cellules solaires.....	24
3.5.5. La spintronique.....	26

Chapitre II

Techniques d'élaboration et influence du traitement thermique

1. Introduction.....	27
2. Techniques de dépôt.....	27
2.1. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD).....	27
2.1.1. L'épithaxie par jet moléculaire (EJT).....	28
2.1.2. L'ablation laser pulsé (PLD).....	29
2.1.3. La pulvérisation cathodique.....	30
2.1.3.1. La pulvérisation cathodique en courant continu (DC).....	31
2.1.3.2. La pulvérisation cathodique haute fréquence (RF).....	32
2.1.3.3. La pulvérisation réactive.....	32
2.2. Dépôts chimiques.....	34
2.2.1. Le Sol-gel.....	34
2.2.2. Le jet pyrolyse.....	35
2.2.3. L'électrochimie.....	35
2.2.4. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	36
2.2.5. Dépôt chimique métallo-organique en phase vapeur (MOCVD).....	37
2.2.6. Dépôt atomiques des couches minces (ALD).....	38
3. Influence du traitement thermique.....	38
3.1. Influence de la température du substrat.....	39
3.2. Influence du traitement thermique ex-situ	40
3.3. Influence du traitement thermique in situ	43

Chapitre III

Techniques de caractérisation

1. Introduction.....	45
2. Techniques de caractérisation.....	45

Sommaire

2.1. Techniques de caractérisation structurales et morphologiques.....	45
2.1.1. La diffraction des rayons X (DRX).....	45
2.1.2. La Microscopie à Force Atomique (AFM).....	46
2.2. Techniques de caractérisation optiques.....	47
2.2.1. L'ellipsométrie.....	47
2.2.2. La photoluminescence (PL).....	51
2.2.3. La spectroscopie UV-Visible- IR.....	53
2.3. Techniques de caractérisation électrique.....	54
2.3.1. La méthode des quatre pointes.....	54

Chapitre IV

Procédures expérimentales et interprétations

1. Introduction.....	55
2. Élaboration des couches.....	56
2.1. Choix de la technique et des paramètres de dépôt	56
2.2. Elaboration des échantillons.....	56
2.2.1. Dispositif expérimental de dépôt.....	56
2.2.2. Préparation des substrats.....	57
2.2.3. Elaboration des échantillons.....	57
3. Caractérisation des échantillons élaborés.....	58
3.1. Caractérisation structurales et morphologiques.....	58
3.1.1. Caractérisation par la diffraction des rayons X.....	58
3.1.2. Caractérisation morphologique par microscopie à force atomique (AFM).....	64
3.2. Caractérisation optiques.....	68
3.2.1. Caractérisation par la spectroscopie UV-Visible- IR.....	68
3.2.1.1. Le gap optique.....	71
3.2.1.2. L'énergie d'Urbach.....	75
3.2.2. Caractérisation par ellipsométrie spectrométrique.....	77

Sommaire

3.2.2.1. L'indice de réfraction complexe.....	77
3.2.2.2. La permittivité diélectrique complexe.....	82
3.2.2.3. La dépolarisation.....	86
3.2.3. Caractérisation par photoluminescence.....	88
3.3. Caractérisation électrique.....	89
3.3.1. Mesure de la résistivité électrique.....	89
4. Etude de l'influence de la température du recuit.....	92
4.1. Caractérisation structurelles et morphologiques.....	92
4.1.1. Caractérisation structurelle par diffraction des rayons X.....	92
4.1.2. Caractérisation morphologique par AFM.....	96
4.2. Caractérisation optiques.....	98
4.2.1. Caractérisation par la spectroscopie UV-Visible- IR.....	98
4.3. Caractérisation électrique.....	99
4.3.1. Mesure de la résistivité électrique.....	99
Conclusion générale.....	102
Bibliographie.....	103
ANNEXE.....	118

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

Les TCOs (*transparent conductive oxides*) sont utilisés dans une large gamme d'applications, essentiellement dans l'industrie optoélectronique comme fenêtres à faible émissivité, capteurs optiques, les contacts électriques transparents dans les cellules solaires, les écrans plats, les afficheurs à cristaux liquides, les écrans tactiles...

L'oxyde de cadmium (CdO) était le premier TCOs utilisé dans les cellules solaires au début des années 1900. Dans les années 1940, l'oxyde d'étain (SnO_2) a été déposé sur le verre par la technique du jet par pyrolyse et la technique CVD (Dépôt chimique en phase vapeur) afin de l'utiliser dans les panneaux électroluminescents. Depuis la fin des années 1970, les TCOs ont subi une évolution très importante à cause du développement des procédés de dépôt. Ces techniques ont permis de déposer des couches minces TCOs sur différents types de substrat (verres, métaux, plastiques rigides et souples,...). Actuellement, les TCOs sont très utilisées dans une grande variété d'applications liées à l'énergie pour les économies en coûts qu'ils fournissent.

Comment reconnaît-on un bon TCOs ? Un bon TCOs doit avoir une transmittance très élevée dans la région optique visible et une faible résistivité. Ces deux paramètres sont très importants pour quantifier la qualité d'un TCOs, ils dépendent de plusieurs facteurs : l'état morphologique de la structure, les défauts intrinsèques liés aux lacunes d'Oxygène ainsi qu'aux interstitiels du métal, et extrinsèques liés au dopage, en plus de beaucoup d'autres paramètres.

Actuellement, les recherches sur les TCOs se sont focalisées principalement sur deux axes : le premier est de trouver de nouveaux matériaux et le deuxième consiste à développer des nouvelles structures avec les matériaux existants offrant une faible résistivité et une transmittance très élevée dans le domaine visible.

Récemment, beaucoup de recherches ont opté pour la combinaison entre les matériaux diélectriques, conducteurs et semi-conducteurs. Cela a permis de fabriquer des structures multicouches (TCO/Métal/TCO) possédant des performances opto-électriques élevées, une excellente stabilité environnementale, une reproductibilité et un bon état de surface. Ces structures sont influencées par plusieurs facteurs qui peuvent améliorer efficacement les performances opto-électriques, comme : la nature et le pourcentage du dopant, la nature et l'épaisseur de la couche métallique intermédiaire.

L'objectif de ce travail était d'élaborer des structures monocouches d'oxyde de Zinc (non dopé et dopé par l'Aluminium), et des structures multicouches (Oxyde de Zinc/Aluminium/Oxyde de Zinc) et (Oxyde de Zinc dopé Aluminium/Aluminium/ Oxyde de Zinc dopé Aluminium) déposés sur du verre. Ensuite, d'étudier leurs performances opto-

Introduction générale

électriques en caractérisant leurs propriétés structurales, optiques et électriques. Et au final, d'étudier l'effet du recuit à l'air sur ces structures multicouches.

Nous avons rédigé cette thèse en quatre chapitres :

Le premier chapitre donne une description détaillée des TCOs, et consacre la plus grande partie à l'oxyde de zinc. Les propriétés structurelles, physiques, chimiques et les applications sont bien décortiquées.

Le deuxième chapitre est consacré aux techniques d'élaboration des TCOs, et à l'étude de l'effet du traitement thermique lors du dépôt, à l'air (ex-situ) et in-situ.

Le troisième chapitre décrit en détails les techniques de caractérisation utilisées dans notre étude, en définissant le principe de base et de fonctionnement.

Le quatrième chapitre a été réservé ; tout d'abord ; aux étapes d'élaboration des structures mono et multicouches, de la préparation au dépôt. Ensuite, à la présentation et aux discussions des résultats obtenus par les différents techniques de caractérisation : structurale (la diffraction), morphologique (la microscopie à force atomique), optiques (l'ellipsométrie spectroscopique, la spectrophotométrie UV-Visible, la photoluminescence), et électrique (la technique à quatre pointes). En outre, nous avons étudié l'influence du recuit à l'air sur les propriétés sus citées.

Le manuscrit de thèse se termine par une conclusion générale, dans laquelle nous avons synthétisé l'essentiel des résultats obtenues, ainsi que les perspectives qui peuvent être attendues de ce travail de thèse.

CHAPITRE I

LES OXYDES CONDUCTEURS TRANSPARENTS (TCOs) ET L'OXYDE DE ZINC

1. Introduction

Les applications actuelles des films minces TCOs (*transparent conductive oxides*) sont très diverses, on les trouve pratiquement dans les applications optiques, optoélectroniques, photoniques, etc...

L'utilité de ces films minces TCOs dépende à la fois de leurs propriétés optiques et électriques. En fonction de l'application visée, ces deux paramètres doivent être conformes au même temps avec d'autres paramètres, comme : la stabilité de l'environnement, la résistance à l'abrasion, la fonction de travail d'électrons, et la compatibilité. La disponibilité des matières premières et l'économie du procédé de dépôt sont également des facteurs importants dans le choix du TCOs le plus approprié. La décision de sélection est généralement faite en maximisant le fonctionnement de la couche mince TCOs, en tenant compte de l'ensemble des paramètres, et en minimisant les dépenses. Il faut noter que, le choix des matériaux TCOs en se basant seulement sur la maximisation de la conductivité et de la transparence est très insuffisant.

Récemment, la rareté et le prix élevé de l'indium nécessaires pour fabriquer l'ITO [1] (le TCOs le plus populaire), ont encouragé la R & D à trouver un TCOs d'échanges. Ces TCOs devaient avoir une résistivité électrique (ρ) $\leq 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, avec un coefficient d'absorption (α) inférieur à 10^4 cm^{-1} dans la gamme UV-Visible, et une énergie de gap $> 3\text{eV}$. À l'heure actuelle, le meilleur candidat proposé est le ZnO (non dopé et dopé), à cause de sa faible résistivité (de l'ordre de $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ au moins), son faible coût, et son non toxicité.

2. Les oxydes conducteurs transparents (TCOs)

Les oxydes conducteurs transparents (TCOs) sont fabriqués à base d'oxydes métalliques d'éléments simple, binaire et plus récemment multiples. Ils sont appliqués en tant que couches minces utilisant diverses techniques de dépôt telles que le jet pyrolyse, la pulvérisation, l'évaporation, l'épitaxie à faisceau moléculaire, et l'ablation laser [2, 3].

En 1907, Karl Baedeker [4] a découvert le CdO, qui pouvait être considéré comme étant le premier oxyde qui semblait transparent et conducteur. Mais, le premier TCOs utile pour des applications pratiques était l'oxyde d'indium dopé étain [(In₂O₃ : SnO₂) (90wt% : 10wt%)], généralement connu sous le nom d'ITO. Il a été développé dans le début des années 50, et restait parmi les matériaux offrant les meilleures performances optiques et électriques [5, 6]. Il a été le TCOs de choix pendant les 50 dernières années destiné pour des applications exigeant une conductivité et une transparence élevées dans la région visible. La recherche au

début des années 80 s'est focalisée sur les couches minces ZnO dopées intrinsèquement [7, 8], seulement leurs propriétés électriques avéraient instables au-delà de 150°C [9]. Ce problème a été résolu en employant les films extrinsèquement dopés.

Actuellement, on trouve dans la littérature un nombre important de recherche réalisé sur ces TCOs, qui ont pu améliorer leurs propriétés optiques et électriques, et le dopage et le traitement thermique étaient les solutions les plus sollicitées. D'excellents résultats ont été obtenus sur différents types de TCOs [2, 5,10-12].

Le dopage provoque l'apparition de nouveaux niveaux accepteurs et donneurs d'électrons dans la structure de bande du matériau dopé. Ces niveaux apparaissent dans le gap, entre la bande de conduction et la bande de valence.

Lors d'un dopage n, l'introduction d'atomes donneurs d'électrons entraîne l'apparition d'un pseudo niveau d'énergie situé juste sous la bande de conduction (BC). Ainsi, l'énergie nécessaire pour que les électrons émigrent dans la bande de conduction est bien plus facilement atteinte, d'où l'augmentation de la conduction.

Il a été rapporté qu'il est possible d'atteindre des résistivités très faibles (de l'ordre de $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$), lorsque les taux de dopage sont très élevés [13].

Dans la littérature, on trouve que l'oxyde de zinc a été dopé avec plusieurs éléments, tels que l'Aluminium (Al) [14], le Gallium (Ga) [15], l'Indium (In) [16], le Bore (B) [17] et le Lithium (Li) [18]. Il en est de même pour le dioxyde d'étain (SnO_2), où il est possible de le doper avec des éléments tels que l'Antimoine (Sb) [19], le Niobium (Nb), le Tantale (Ta) [20], le Fluor (F) [21], ou des métaux comme le Cuivre (Cu), le Fer (Fe), le Cobalt (Co) et le Nickel (Ni) [22]. On trouve aussi des travaux réalisés sur le dopage du ZnO par plusieurs éléments [23, 24]. On notera que le SnO_2 ou le ZnO sont intrinsèquement de type n [25].

Lors d'un dopage p, l'introduction d'atomes accepteurs d'électrons entraîne l'apparition d'un pseudo niveau situé au-dessus de la bande de valence (BV). 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. Le dopage de type p est actuellement un challenge important et une des clefs du développement des composants optoélectroniques. Ce type de dopage n'a été effectué que par les méthodes de dépôt physiques [26]. La conductivité de type p a été découverte pour la première fois par Aoki et al. en 2001 [27]. Depuis, de plus en plus de tentatives de dopage sur différents oxydes ont été testées, comme le dopage du ZnO par l'Azote (N) [28], et l'Al : N [29], ainsi que celui du SnO_2 par l'Antimoine (Sb) [30]. Les recherches sur les TCOs de type p qui ont réussi sont ceux à

structure appelé en anglais « *delafossite* » [31], comme celle du CuAlO_2 trouvée par H. Hosono et al. [32].

De nombreuses études ont montré aussi qu'un traitement thermique à haute température des cristaux de ZnO peut changer considérablement les propriétés électriques. Puisqu'il a été rapporté que les cristaux de ZnO présentent une haute résistivité et une grande concentration des porteurs de charge [33,34], et qu'un traitement thermique à l'air ou l'oxygène, donne un effet opposé [35,36].

Le tableau ci-dessous illustre quelques oxydes métalliques élaborés par différentes techniques.

Tableau I.1 : Aperçu historique des procédés de fabrication de quelques oxydes conducteurs transparents [37].

Processus de fabrication	Reference
SnO_2 :Sb déposé par jet pyrolyse	J. M. Mochel (Corning), 1947 [38]
SnO_2 :Cl déposé par jet pyrolyse	H. A. McMaster (Libbey-Owens-Ford), 1947 [39]
SnO_2 :F déposé par jet pyrolyse	W. O. Lytle and A. E. June (PPG), 1951 [40]
In_2O_3 :Sn déposé par jet pyrolyse	J. M. Mochel (Corning), 1951 [41]
In_2O_3 :Sn déposé par pulvérisation	L. Holland and G. Siddall, 1955 [42]
SnO_2 :Sb déposé par CVD	H. F. Dates and J. K. Davis (Corning), 1967 [43]
Cd_2SnO_4 déposé par pulvérisation	A. J. Nozik (American Cyanamid), 1974 [44]
Cd_2SnO_4 déposé par jet pyrolyse	A. J. Nozik (American Cyanamid), 1976 [45]
SnO_2 :F déposé par CVD	R. G. Gordon (Harvard), 1979 [46]
ZnO:In déposé par jet pyrolyse	S. Major <i>et al.</i> (Indian Inst. Tech), 1984 [47]
ZnO:Al déposé par pulvérisation	T. Minami <i>et al.</i> (Kanazawa), 1984 [48]
TiN déposé par CVD	S. R. Kurtz and R. G. Gordon (Harvard), 1986 [49]
ZnO:In déposé par pulvérisation	S. N. Qiu <i>et al.</i> (McGill), 1987 [50]
ZnO:B déposé par CVD	P. S. Vijayakumar <i>et al.</i> (Arco Solar), 1988 [51]
ZnO:Ga déposé par pulvérisation	B. H. Choi <i>et al.</i> (KAIST), 1990 [52]
ZnO:F déposé par CVD	J. Hu and R. G. Gordon (Harvard), 1991 [53]
ZnO:Al déposé par CVD	J. Hu and R. G. Gordon (Harvard), 1992 [54]
ZnO:Ga déposé par CVD	J. Hu and R. G. Gordon (Harvard), 1992 [55]
ZnO:In déposé par CVD	J. Hu and R. G. Gordon (Harvard), 1993 [56]
Zn_2SnO_4 déposé par pulvérisation	H. Enoki <i>et al.</i> (Tohoku), 1992 [57]
ZnSnO_3 déposé par pulvérisation	T. Minami <i>et al.</i> (Kanazawa), 1994 [58]
Cd_2SnO_4 déposé par laser pulsé	J. M. McGraw <i>et al.</i> (CO. Sch. Mines & NREL), 1995 [59]

Comme cela a été déjà mentionné auparavant, le choix d'un bon TCO est basé sur plusieurs paramètres, essentiellement la transparence et la conductivité.

La transparence est engendrée par le large espace de la bande interdite ($E_g > 3$ eV), qui empêche l'absorption des longueurs d'onde visibles. Ceci engendre une transmittance considérable dépassant souvent les 90%.

Lorsqu'on la concentration en porteur augmente ($n \sim 10^{20} - 10^{21}$ cm⁻³), la mobilité diminue ($\mu \sim 5 - 50$ cm²/V·s), et par conséquent la résistivité électrique décroît considérablement ($\rho \sim 10^{-3} - 10^{-4}$ Ω.cm). Cette diminution est attribué d'une part à la nature des oxydes métalliques eux-mêmes, et d'autre part au déploiement des défauts de dispersion dans les films déposés.

Actuellement, la qualité d'un TCO est jugée suivant ces performances opto-électriques, pour cela diverses figures de mérite (figures of merit-FOMs) ; qui incorporent l'absorption ou la transmittance optique et la conductivité électrique ; ont été proposées [60], mais aucun consensus sur un FOM universel n'a été certifié.

Puisque les TCOs ont des indices proches de 2 dans le visible, le paramètre important devient alors la conductivité, c'est à dire le produit de la mobilité par la concentration des porteurs. Cependant, en accroissant le nombre de dopants, ces derniers se comportent alors comme des défauts neutres qui limitent la mobilité.

Selon l'application, il existe d'autres paramètres qui rentrent en jeu dans le choix des TCOs, comme la température de déposition (l'ITO et l'Ag sont les plus adaptés à des dépôts sur substrat organique), et l'épaisseur qui doit être minimale dans de nombreuses applications, et en particulier dans les systèmes d'affichage, afin de conserver une surface aussi lisse que possible.

Dans ce chapitre, on s'est intéressé à l'étude cristallographique, physique et chimique de *l'oxyde de zinc*.

3. L'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc (ZnO) a attiré beaucoup d'attention au sein de la communauté scientifique comme étant « *le matériau de futur* ». À partir de 1935 [61], l'intérêt porté à l'oxyde de zinc (ZnO) n'a cessé de croître depuis qu'ont été montrées ses remarquables propriétés d'émissivité dans l'ultraviolet et le bleu, combinées à une stabilité chimique supérieure à celles de GaN [62,63], une large énergie de gap (~ 3.4 eV), une grande énergie de liaison excitonique (~ 60 meV) à la température ambiante, ainsi que la capacité d'élaboration

sur des substrats monocristaux [64]. On peut citer d'autres aspects favorables de ZnO qui sont le faible seuil de puissance pour le pompage optique et la biocompatibilité.

Il est ainsi devenu particulièrement attractif pour différentes applications en microélectronique, électronique de spin, mais aussi dans le domaine médical.

Beaucoup de difficultés ont été surmontées dans la fabrication du ZnO ; spécialement le type p ; réalisé actuellement ce qui a permis le développement de multiples dispositifs [65,66].

3.1. Propriétés structurales et cristallographiques

L'oxyde de zinc, connu sous le nom de *zincite* à l'état naturel, possède trois phases cristallographiques différentes : la phase Rocksalt, la phase Blende et la phase Wurtzite, illustrées dans la figure (I.1).

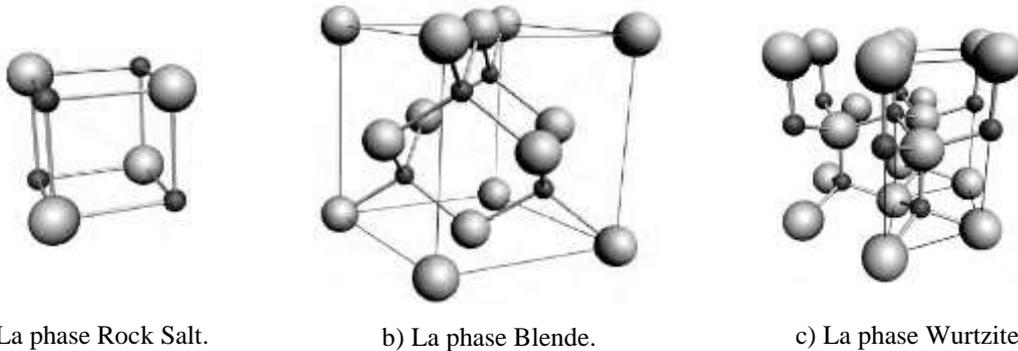


Figure I.1 : Les différentes phases cristallographiques de l'oxyde de zinc : les atomes O sont présentés comme de grandes sphères grises, les atomes de Zn sont les petites sphères noires [64].

La structure Wurtzite (hexagonale) est définie comme étant la structure thermodynamiquement stable à la température ambiante. La structure Blende (cubique) est observée lorsque ZnO est déposé sur certains substrats de symétrie cubique, alors que la structure Rocksalt est obtenue lorsqu'une pression hydrostatique (~10-15 GPa) est appliquée sur la structure [67].

Dans notre travail, on s'est intéressé à la cristallisation selon la structure hexagonale compacte du type wurtzite, les paramètres de maille a (étant le côté d'un losange constituant la base) et c (le côté parallèle à l'axe oz) sont respectivement 0.325 nm et 0.521 nm. Les atomes de zinc sont tétracoordonnés et la structure de l'oxyde de zinc peut être représentée par deux réseaux hexagonaux compacts, l'un est constitué d'ions Zn^{+2} , et l'autre d'ions O^{-2} . Ces réseaux se déduisent l'un de l'autre par la translation parallèle à l'axe c de la maille, comme le montre la figure (I.2).

Le paramètre u est sans dimension, et définit la longueur du lien parallèle à l'axe (oz). Ce paramètre est lié aux paramètres de maille par la relation suivante [68] :

$$u = \left(\frac{1}{3}\right) \left(\frac{a^2}{c^2}\right) + \frac{1}{4} \quad (\text{I.1})$$

D'après cette relation, on remarque que si le rapport (c/a) augmente le paramètre u augmente.

La distance séparant les plans réticulaires d'indices (h, k, l) est donnée par la relation :

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

La condition de stabilité de cette structure est :

$$0.225 \leq \frac{R_a}{R_c} \leq 0.414 \quad (\text{I.3})$$

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

L'origine de cette condition provient des considérations suivantes :

➤ Pour une structure hexagonale compacte (H.C), on a :

$$R_a + R_c = \frac{3}{8}c \quad (\text{I.4})$$

Avec: $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}}$ et : $2R_a < a$

Dans les coordonnées partielles d'une structure de wurtzite idéale : $u=3/8=0.375$.

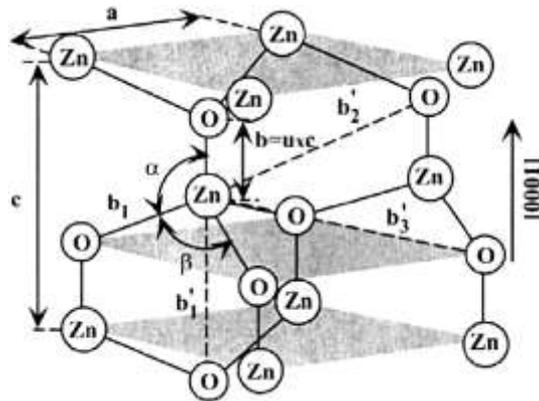


Figure I.2 : Les plans cristallographiques du ZnO [68].

α et β dans la figure ci-dessus représentent les angles de liaison et ils sont égaux à 109.07° dans un cristal wurtzite idéal.

Chaque cellule d'unité inclut quatre atomes et chaque atome d'une catégorie (atome de groupe II) est entouré de quatre atomes d'une autre catégorie (groupe VI) ou vice versa, qui sont positionnés aux bords d'un tétraèdre. Dans un vrai cristal de ZnO, la structure de wurtzite ne suit pas la même disposition que celle d'une structure idéale, puisque le rapport (c/a) ou la valeur de u est différente. Cette différence est probablement due à la stabilité et à l'ionité de

la maille. Il est connu que dans un cristal ZnO, les défauts ponctuels tels que les antisites de zinc, les espaces laissés par les atomes d'oxygènes et les défauts de profondeur tels que les dislocations augmentent les constantes de la maille, et restent moins importantes dans les couches hétéro-épitaxiales [69,70]. Les caractéristiques de la structure cristalline de ZnO sont présentées dans le tableau (I.2).

Tableau I.2 : Les constantes de maille et le paramètre u du ZnO [6].

a [Å]	c [Å]	c/a	u	Réf
Wurtzite				
3.2496	5.2042	1.6018	0.3819	[71] ^a
3.2501	5.2071	1.6021	0.3817	[72] ^b
3.286	5.241	1.595	0.383	[73] ^c
3.2498	5.2066	1.6021		[74] ^d
3.2475	5.2075	1.6035		[75] ^e
3.2497	5.206	1.602		[76] ^f
		1.593	0.3856	[77] ^g
		1.600	0.383	[78] ^h
Zinc blende				
4.619 ^c , 4.60 ^g , 4.463 ⁱ , 4.37 ⁱ , 4.47 ⁱ				
Rock salt				
4.271 ^a , 4.283 ^d , 4.294 ^e , 4.30 ^g , 4.280 ^j , 4.275 ^k , 4.058 ^k , 4.316 ^k , 4.207 ^k , 4.225 ^l				

^aMesuré par diffraction des rayons X.

^bMesuré par diffraction des rayons X.

^cCalculé en utilisant la méthode ab initio de la combinaison linéaire de l'atome orbital (LCAO).

^dMesuré en utilisant EDXD.

^eMesuré par diffraction des rayons X.

^fMesuré par diffraction des rayons X.

^gCalculé en utilisant la première période principale de Hartree-Fock (HF) au moyen du programme de combinaison linéaire de l'atome orbital (LCAO).

^hCalculé en utilisant ab initio (le niveau quantum-mécanique par l'arrangement de Berryphase s'est appliqué aux orbitales cristallines délocalisé et par la définition des fonctions de Wannier bien-localisées).

ⁱMesuré en utilisant RHEED, XRD, et TEM [79].

^jMesuré par diffraction des rayons X [80].

^kMesuré en utilisant EDXD, et calculé en utilisant la perturbation d'ions de Coulomb-Hartree-Fock, GGA, et la méthode de LDA [81].

^lCalculé en utilisant la première période principale de Hartree-Fock [82].

Il est important de mentionner que les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40% du volume du cristal, laissant des espaces vides de 0.95Å de rayon. Ainsi, d'autres éléments peuvent se loger dans ces espaces interstitiels par des dopages, comme les ions du Cobalt

(Co⁺²) [83,84], Manganèse (Mn⁺²) [85,86], Terbium (Tb⁺³) [87], et l'Indium (In⁺³) [88]. Cela permet d'expliquer les propriétés particulières de l'oxyde de zinc à l'état solide, en termes de conductibilité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques [89].

3.2. Propriétés physiques

3.2.1. Propriétés électriques

La propriété la plus importante dans un semi-conducteur est sa structure de bande, puisque celle-ci permet de tirer d'autres propriétés importantes, telles que l'énergie de gap et les masses efficaces des électrons et des trous. Elle permet aussi d'expliquer les propriétés électriques et beaucoup d'autres phénomènes [70].

Pour déterminer la structure de bande, on fait appel aux techniques d'émission par UV ou rayon X, qui travaillent soit en réflexion ou absorption.

La spectroscopie de photoélectron ou de photoémission (PES) est employée pour mesurer l'énergie de liaison des électrons dans la matière, c'est-à-dire sonder les états occupés. Le principe physique de la PES repose sur l'effet photoélectrique : l'échantillon est exposé à un faisceau lumineux UV ou X dont les photons ionisent les atomes d'un solide, ou d'un gaz ou d'un liquide. L'énergie des photoélectrons émis est caractéristique de leur état initial dans la matière, et dépend également des états vibrationnel ou rotationnel. [68, 90, 91]. Dans le cas des solides, seuls les atomes de surface (moins de 1nm) peuvent être ionisés, il s'agit donc d'une technique limitée à l'étude des surfaces. On peut également accéder au vecteur d'onde des électrons avec la spectroscopie de photoémission résolue en angle (ARPES). La technique ARPES associée à l'excitation synchronisée du rayonnement a été reconnue comme étant un outil puissant qui permet la détermination expérimentale et électronique de la structure de bande.

L'espace de bande entre les bandes occupées et les bandes vides, représentent en réalité la différence d'énergie entre l'état pleine et vide connu sous nom de *gap d'énergie*. Ces états remplis s'appellent *la bande de valence*, et l'énergie au-dessus de la bande de valence est habituellement nulle et s'appelle *la limite de la bande de valence*. Les états vides au-dessus de l'espace s'appellent *la bande de conduction*, et le point le plus bas dans cette bande s'appelle *la limite de la bande de conduction*.

Comme le montre la figure (I.3), pour le ZnO la bande de valence et les limites de la bande de conduction appartiennent aux mêmes valeurs de k , c'est le cas d'un semi-conducteur à *gap direct* [92, 93]. La figure ci-dessous montre six bandes de valence entre -6eV et 0eV. Ces

six bandes de valences correspondent à l'orbitale 2p de l'oxygène, qui contribue à la structure de bande.

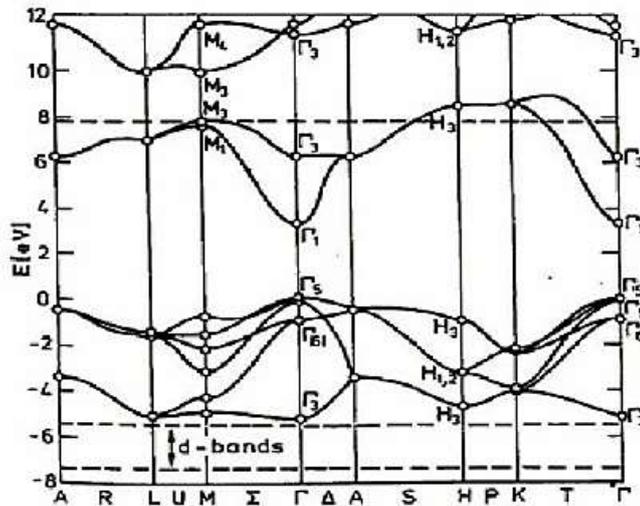


Figure I.3 : La structure de bande du ZnO [94].

Srikant et Clarke [95] ont mesuré le gap d'énergie du ZnO à la température ambiante, ils ont trouvé qu'il est égal à 3.3eV. Tandis qu'il a été démontré aussi qu'une bande de valence à la transition de niveau de donneur à ~ 3.2 eV, donc le gap d'énergie du ZnO à la température ambiante est généralement compris entre 3.2 et 3.3 eV.

3.2.2. Propriétés optiques

Les propriétés optiques d'un semi-conducteur sont associées aux effets intrinsèques et extrinsèques. Les transitions optiques intrinsèques ont lieu entre les électrons se trouvant dans la bande de conduction et les trous de la bande de valence, y compris les effets d'excitants dus à l'interaction de coulomb. Les propriétés extrinsèques sont liées aux dopants ou aux défauts, qui créent habituellement des états électroniques discrets dans la bande interdite, et influencent les processus d'absorption et d'émission. Ces transitions optiques intrinsèques et extrinsèques sont étudiées par une série de techniques expérimentales, telles que la photoluminescence, la spectroscopie optique, l'ellipsométrie spectroscopique, etc.

Comme nous l'avons mentionné auparavant, le ZnO est un semi-conducteur à gap direct considéré comme étant un matériau conducteur transparent. Du fait de sa grande énergie de gap ($E_g \sim 3.3$ eV), le ZnO possède une transparence optique dans le domaine visible et le proche infrarouge qui dépasse parfois le seuil des 90%. Son seuil fondamental d'absorption se situe dans l'ultraviolet.

La lumière émise par luminescence résulte d'interactions entre particules électriquement chargées. Dans les cas les plus fréquents, ce sont des transitions électroniques ayant lieu dans des atomes, des molécules ou des cristaux qui provoquent l'émission de photons. La condition principale pour qu'une excitation se réalise est que la vitesse de groupe de l'électron et du trou soit égales. L'observation est parfois difficile même à de basses températures, due à plusieurs facteurs [96] : le premier concerne l'efficacité basse de l'émission radiative même pour les semi-conducteurs à gap direct, puisque une grande partie de celle-ci provient des limites d'excitants complexes et des défauts. Le second concerne la limitation de l'émission d'excitant causée à la fois par la réflexion interne et la petite longueur d'évasion. Cette longueur d'évasion est définie comme une profondeur dans laquelle l'excitant peut atteindre la surface. Il est important de préciser que seulement l'excitant libre ; une fois à l'intérieur de la longueur d'évasion ; peut contribuer à la luminescence. À une température ambiante, le spectre de la photoluminescence de ZnO se compose habituellement d'une bande d'émission dans le proche UV (375 nm) et d'une bande d'émission dans le vert (510 nm), bien qu'on puisse également observer une bande d'émission dans le jaune-orange (610 nm) pour certains cas.

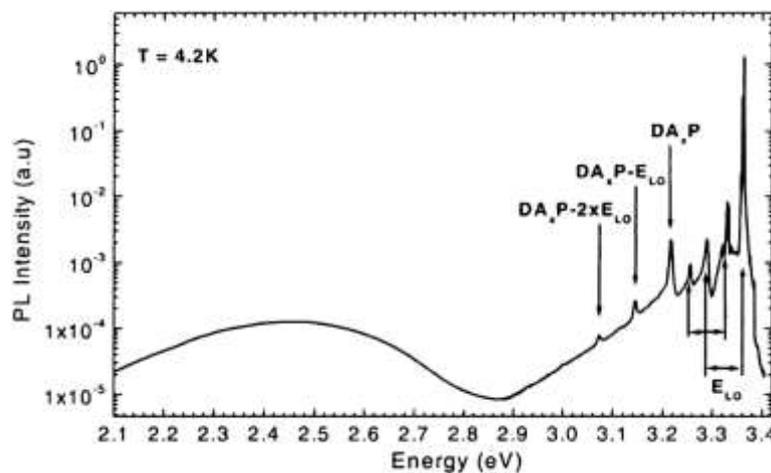


Figure I.4 : Le spectre de Photoluminescence ZnO de type n (excitations de HeCd) montrant les paires excitonique accepteur-donneur (DAP) et la bande d'émission verte. Les phonons optiques longitudinaux avec les reproductions de phonon correspondants sont indiqués sur cette figure [97].

L'intérêt consacré dans le siècle dernier à l'émission verte du ZnO a permis de tracer de nouveaux horizons. A cause de cette émission verte, le ZnO est considéré actuellement comme étant un matériau luminescent très sollicité industriellement, spécialement dans la fabrication des écrans d'affichage. Malheureusement malgré beaucoup d'années de recherche sur ce matériau, les mécanismes de cette bande d'émission sont encore inconnus. L'émission

de bande verte a été attribuée la première fois à un excès de zinc. Par la suite, presque tous les mécanismes proposés au sujet de cette émission étaient attribués aux défauts dans la maille de base [98]. Dans l'ordre de l'évolution dans le temps, les mécanismes proposés de la bande d'émission verte sont énumérés comme suit [98] :

- a. Les transitions relatives dues à l'excès du Zn (de Zn^+ à Zn^{+2}) ;
- b. L'espace vide laissé par l'oxygène (V_o) ;
- c. Le Zn interstitiel (Zn_i) et l'espace vide laissé par le Zn (V_{Zn}) ;
- d. L'ionisation singulière des vides d'oxygène (transition de V_o^+ à la BV) ;
- e. Les transitions à partir des pièges peu profonds vers les vides de l'oxygène double-ionisé (V_o^{++})
- f. Les paires donneur-accepteur (de V_o^+ à V_{Zn}) ;

L'indice de réfraction est une caractéristique optique d'un milieu dans lequel se propage la lumière. Cette grandeur variable est liée aux propriétés optiques, cristallographiques, diélectriques ou encore à la stœchiométrie du matériau [99,100]. L'oxyde de zinc possède un indice réfraction réel et constant à l'état massif égal à 2 [101], complexe et variable (entre 1.70 et 2.20) en couche mince [102,103]. Le tableau ci-dessous représente les indices de réfraction pour la polarisation parallèle $n_{//}$ ou n_o (ordinaire) et perpendiculaires n_{\perp} ou n_e (extraordinaire) par rapport à l'axe c du ZnO, obtenus à 4.2 K au voisinage du bord d'absorption.

Tableau I.3 : Les indices de réfraction obtenus à 4.2 K au voisinage du bord d'absorption [104].

λ (nm)	$n_{//}$ (n_o)	λ (nm)	n_{\perp} (n_e)
366.4	9.843	363.71	3.525
366.72	6.734	365.67	2.917
367.01	9.414	367.54	2.722
369.04	3.089	369.79	2.598
371.19	2.747	371.52	2.539
373.51	2.595	373.85	2.478
375.65	2.513	375.68	2.441
377.84	2.454	377.90	2.407
379.69	2.417	380.49	2.374
381.87	2.382	381.90	2.358
385.86	2.332	383.44	2.343
387.43	2.316	385.08	2.328
390.92	2.286	388.70	2.300
392.85	2.272	392.83	2.273
394.89	2.258	395.02	2.260
397.04	2.245	399.92	2.237
399.39	2.232	405.31	2.215
401.89	2.220	408.19	2.204
		411.27	2.194

3.2.3. Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques sont affectées principalement par la température, la stœchiométrie, la présence des défauts en profondeur et la concentration en porteur libre. Dans cette section, les coefficients de dilatation, la conductivité thermique et la chaleur spécifique du ZnO wurtzite seront décortiquées.

3.2.3.1. Les coefficients de dilatation thermique

On distingue entre deux coefficients de dilatation thermique ($\Delta a/a$) ou α_a pour celui de l'intérieur et ($\Delta c/c$) ou α_c pour celui de l'extérieur. La figure (I.5) montre l'influence de la température sur les coefficients de dilatation thermiques, mesurés parallèlement et perpendiculairement à l'axe c.

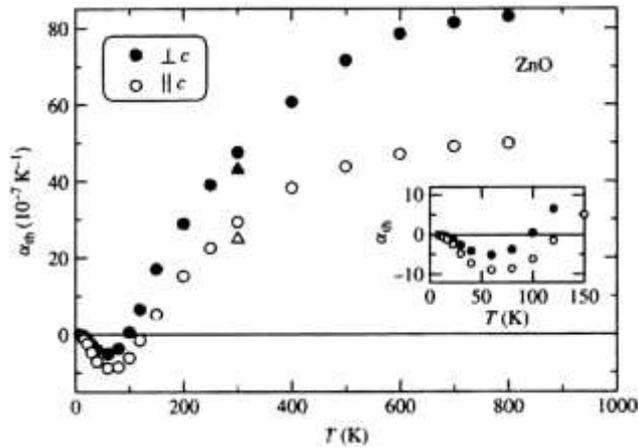


Figure I.5 : Le coefficient de dilatation thermique α_{th} du ZnO en fonction de la température [105].

La figure (I.6) illustre la dépendance des paramètres de maille du ZnO à la température, explorée en utilisant la diffraction par rayon X par la méthode de Reerber.

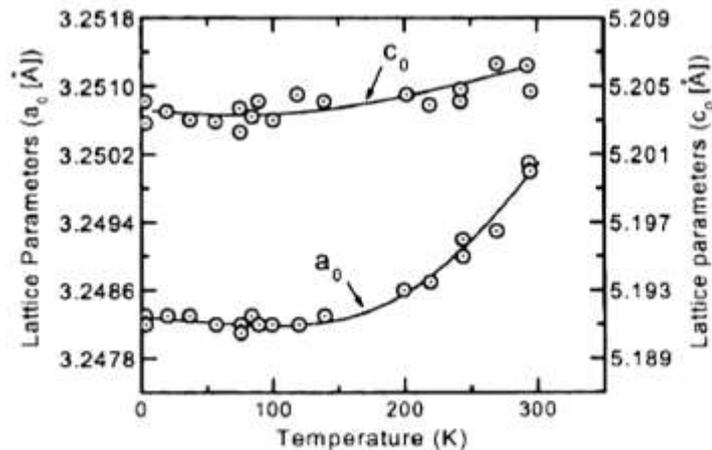


Figure I.6 : Les paramètres de maille du ZnO wurtzite en fonction de la température [106].

Les paramètres de maille du ZnO ont été mesurés dans un intervalle de température entre 4.2K et 299 K. Les polynômes du quatrième ordre adaptés suivant la méthode des moindres carrés ont permis d'observer le minimum du paramètre a_0 à la température 93 K. Le paramètre c_0 restait incertain, peut-être en raison du manque de précision et de l'incertitude de la mesure [106].

3.2.3.2. La conductivité thermique

La conductivité thermique (k) ; donnée en $[W.m^{-1}.K^{-1}]$; d'un semi-conducteur est considérée comme étant une propriété importante, surtout dans les appareillages optoélectroniques à haute puissance, et celles qui travaillent dans des températures très élevées. De nature cinétique, elle est influencée par le degré de liberté vibratoire, rotationnel et électronique. La conductivité thermique possède une valeur très petite, puisque la concentration en porteur est négligeable. Les défauts ponctuels tels que les lacunes, les impuretés et les fluctuations isotropiques affectent la conductivité thermique du ZnO. La conductivité thermique de ZnO a été mesurée entre la température ambiante et 1000°C. La figure (I.7) montre la variation de la conductivité thermique pour un cristal de ZnO. Il est clair que la conductivité thermique diminue à fur et à mesure que la température monte [107].

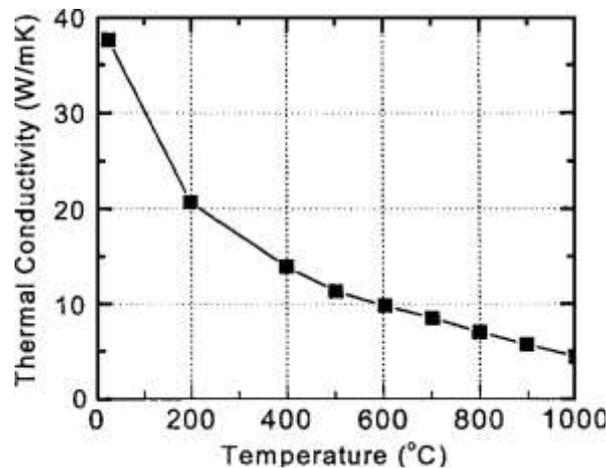


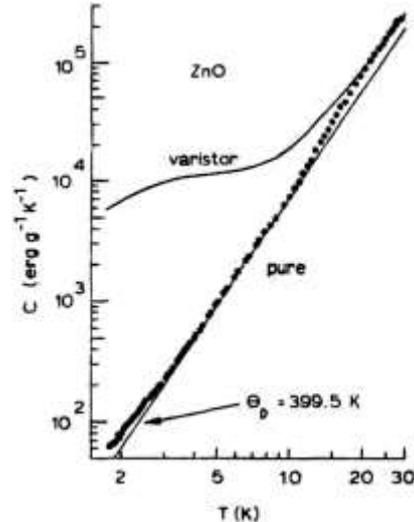
Figure I.7 : La conductivité thermique de ZnO en fonction de la température [107].

3.2.3.3. La chaleur spécifique

La chaleur spécifique d'un matériau (C_p) ; donnée en $[J mol^{-1} K^{-1}]$; est influencée principalement par les vibrations de la maille, les porteurs libres et les défauts dans le matériau. Malheureusement dans la littérature, il y a des données très limitées invoquant les mesures de la chaleur spécifique du ZnO. Le manuel de la chimie et de la physique [108] rapporte que la capacité de la chaleur spécifique du ZnO à une pression constante est égale à :

$C_p = 40.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Lawless et Gupta [109] ont mesuré la chaleur spécifique pour un ZnO pur et impur dans un intervalle de température entre 1.7 et 25 K (la figure I.8). Ils ont constaté qu'au-dessous de 20 K, la chaleur spécifique de ZnO pur diverge plus par rapport à celle de l'impur. Ceci a été attribué aux impuretés et aux défauts incorporés dans les joints de grain.

Figure I.8 : La chaleur spécifique pour ZnO pur et impur mesurées entre 1.7 et 25 K [109].



Il est à noter que ces résultats de la chaleur spécifique présentés sont peu susceptibles d'être précis, car beaucoup de progrès technologiques d'élaboration des cristaux ZnO ont été réalisés lieu depuis cette étude.

3.2.4. Propriétés mécaniques

La nano-indentation est la technique utilisée pour déterminer les propriétés mécaniques d'un matériau, et fournit également des informations sur le comportement d'un matériau.

Le tableau (I.4) présente les propriétés mécaniques principales du ZnO wurtzite orienté suivant l'axe c. Le ZnO est un matériau relativement mou, présentant une dureté d'environ 5 GPa, mesurée à une profondeur de pénétration plastique de 300nm [110]. Les études de la nano-indentation de ZnO effectuées par Bradby et al. [118] ; au moyen d'un indenteur sphérique de rayon $\sim 4.2 \mu\text{m}$; ont prouvé que le mécanisme primaire de déformation de ce semi-conducteur est celui par glissement de la nucléation des plans basiques et pyramidaux. Pour les charges supérieures à 50mN, aucune phase de transformation ou de fissuration n'a été observée. Cette étude a montré que les dommages créés dans le matériau ZnO présente une propagation importante des défauts au-delà de la zone de contact [118].

Tableau I.4 : Les propriétés mécaniques principales du ZnO wurtzite orienté suivant l'axe c , déterminées par l'expérience et la théorie [68].

Paramètres	Expérimental	théorique
Le module de Young : E (Gpa)	111.2±4.7 ^a	
La dureté : H (GPa)	5.0±0.1 ^a	
Le module de Young épitaxial : E (Gpa)	310±40 ^b	
La dureté épitaxial : H (GPa)	5.75±0.8 ^b	
Bulk modulus, B (GPa)	142.4 ^c	156.8 ^d
dB/dP	3.6 ^c	3.6 ^d
e_{33} (C m ⁻²)	0.96 ^e	1.19 ^f
e_{31} (C m ⁻²)	-0.62 ^e	-0.55 ^f
e_{15} (C m ⁻²)	-0.37 ^e	-0.46 ^f
Polarisation spontanée (C m ⁻²)		-0.047 ^g
c_{11} (GPa)	209 ^h	246 ^f
c_{33} (GPa)	216 ^h	246 ^f
c_{12} (GPa)	120 ^h	127 ^f
c_{13} (GPa)	104 ^h	105 ^f
c_{44} (GPa)	44 ^h	56 ^f
Charge efficace initiale : Z^*		2.1 ^g

^a Indentation sphérique du ZnO [110] ;

^b Indentation sphérique du ZnO épitaxial [111] ;

^c Voir la référence [112] ;

^d Ab initio Hartree Fock calculation [113] ;

^e Voir références [114,115] ;

^f Ab initio Hartree Fock calculation [116] ;

^g Calcul utilisant LDA et Hartree Fock [117] ;

^h Voir la référence [114].

Coleman et al. [111] ont montré que l'orientation des plans basiques du ZnO influençait directement les propriétés mécaniques. Aussi, Le ZnO orienté suivant l'axe a était sensiblement plus doux que celui orienté suivant l'axe c puisque la dureté mesurée ; à une profondeur de pénétration plastique de 50 nm au-dessous du point de contact ; était d'environ 2Gpa. Cela était dû aux plans basiques perpendiculaires à la surface plus susceptible au glissement dans le matériau orienté suivant l'axe a . En plus, le ZnO orienté suivant l'axe a ne montrait aucune transformation de phase ou un claquage sous l'effet de l'indentation [111].

Les études sur le ZnO épitaxial élaboré sur le saphir ont montré qu'il est légèrement plus dur que celui en bloc, présentant une dureté d'environ 5.7 GPa pour les couches épitaxiales orienté suivant l'axe c [111]. Cette augmentation est due à la présence de la couche sous-jacente qui empêche le mécanisme de claquage le long des plans basiques, démontré par

l'absence des bruits internes « pop-in » pendant l'indentation dans le matériau épitaxial. La figure (I.9) montre le chargement-déchargement de l'indentation faite sur le ZnO orientée c [118].

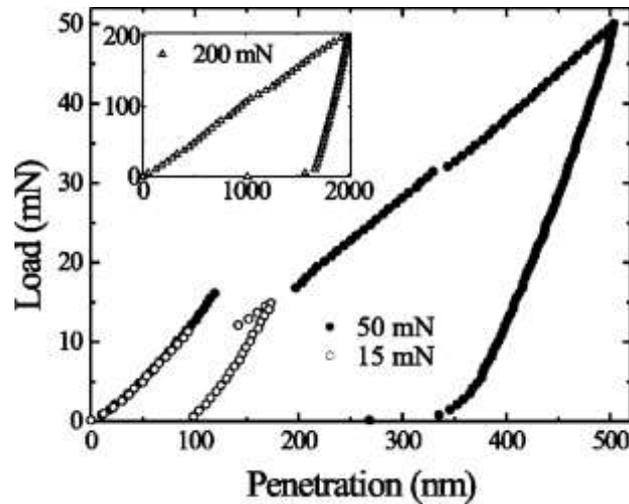


Figure I.9 : Les courbes (charge-décharge) du ZnO sous l'effet de deux charges 15mN et 50mN. *A l'intérieur :* la courbe (charge-décharge) du ZnO sous l'effet d'une charge de 200 mN [118].

La piézoélectricité est également considérée comme une propriété mécanique importante. Le ZnO est censé avoir un tenseur piézoélectrique égal ou même plus grand que celui de GaN et de l'AlN, ça signifie que le ZnO est un candidat adéquat pour des applications exigeant un important accouplement électromécanique [117]. Il existe plusieurs d'études théoriques et expérimentales qui ont déterminé les tenseurs piézoélectriques du ZnO wurtzite [117,119].

3.3. Propriétés chimiques et catalytiques

Le ZnO est considéré comme un excellent catalyseur pour un certain nombre de réactions comme l'oxydation, la déshydrogénation et la désulfuration, due au degré de perfection de son réseau cristallin, et à ces propriétés conductrices (lacunes, atomes en positions interstitiels,...) [120]. Donc, son efficacité dépend essentiellement de son mode de préparation.

Il a été rapporté que l'oxyde de zinc en suspension dans l'eau a été utilisé comme catalyseur dans l'oxydation de l'oxygène en ozone et de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène [121,122], l'oxydation des phénols [123], ou encore pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre [124].

3.4. Dopage de l'oxyde de zinc

Beaucoup d'attention a été focalisée sur les matériaux semi-conducteurs possédant une énergie de gap plus grande, en raison de leur excellente émission en lumière bleue utilisée essentiellement dans la fabrication des diodes laser et les détecteurs travaillant dans la gamme spectrale UV-Bleue. Le gap assez grand du ZnO et sa capacité d'émission à l'ultra-violet à la température ambiante, a permis à ce matériau de gagner beaucoup d'importance pour beaucoup d'applications.

Avant de développer les types de dopage effectués, il est important de connaître les types de défauts superficiels dans un cristal ZnO. La figure (I.10) récapitule les principaux types de défaut peuvent se produire dans un simple cristal ZnO, bien que se ne soient pas tous des défauts superficiels. Le Zn_i et V_{Zn} sont respectivement le zinc interstitiel et le zinc libre, tandis qu' O_i et V_o désignent respectivement l'oxygène interstitiel et libre. L'atome d'impureté X peut se présenter soit comme un interstitiel X_i ou des substitutionnels X_{Zn} et X_o occupant respectivement des emplacements de zinc et d'oxygène. D et A désignent respectivement l'impureté appropriée d'un donneur ou d'un accepteur. X ne doit pas être un atome étranger [125].

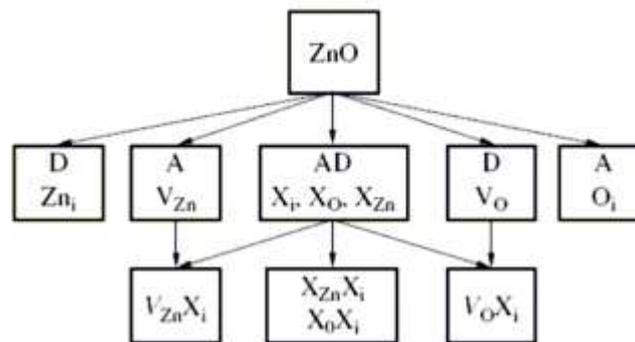


Figure I.10 : Types de défauts susceptibles dans le ZnO [125].

Afin d'améliorer la conductivité des matériaux et le potentiel d'émission, il est nécessaire d'augmenter le nombre des porteurs de charges au moyen d'un dopage. Selon la nature des dopants, accepteurs ou donneurs, le dopage induira une conductivité de type n ou p. Les semi-conducteurs possédants un gap large tel que le ZnO, le GaN, le ZnS, et le ZnSe sont facilement dopable par le type n, mais le type p reste difficile à effectuer. Par contre si on prend le cas du semi-conducteur ZnTe, le dopage de type p s'obtient facilement alors que celui de type n est très difficile à effectuer.

3.4.1 Dopage de type n

Le ZnO est considéré comme étant un semi-conducteur de type n et un composite non stœchiométriques. Pour un ZnO non dopé de haute qualité, la concentration en donneurs est généralement autour de 10^{17} cm^{-3} . Le zinc interstitiels (Zn_i) et l'oxygène libre (V_o) se définies ; dans la plus part des cas ; comme les donneurs initiaux dominants dans une formation involontaire d'un film ZnO. Les études effectuées au moyen de la photoluminescence et l'effet Hall ont montrées que le Zn_i est le donneur superficiel dominant dans une maille pure, possédant une énergie d'activation ~30-50 meV. Il a été discuté que la conductivité du type n du film ZnO dopé involontairement est seulement due à l'hydrogène (H), considéré ainsi comme un donneur superficiel possédant une énergie d'activation de 31meV. Cette supposition est valable puisque l'hydrogène (H) est toujours présent dans toutes les méthodes d'élaboration et peut facilement se diffuser en grande quantité dans le ZnO à cause de sa grande mobilité [126]. L'Hydrogène est considéré alors comme un donneur superficiel, pour cela beaucoup de recherches ont été réalisées sur la diffusion de l'hydrogène (H) dans le ZnO. Pendant l'élaboration du ZnO par transport de vapeur chimique (*seeded chemical vapor transport*), il a été montré qu'une énergie d'activation d'hydrogène de 39meV était très suffisante pour le rendre le donneur principal. Ce donneur disparaît par le processus de recuit [91, 126].

Le dopage du type n de l'oxyde de zinc s'effectue en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers. Les éléments du groupe III (Al, Ga, et In) sont les éléments substitutionnels pour le Zn et les éléments du groupe VII (Cl et I) sont les éléments substitutionnels pour le O [12].

Beaucoup de recherche ont pu élaborer des films ZnO de type n de haute qualité et de conductivité, en effectuant un dopage avec l'Al [14], le Ga [15], et l'In [16]. D'autres chercheurs ont élaboré des films ZnO dopé Al par la méthode MOCVD (*metal organic chemical vapor deposition*) possédant une conductivité supérieure à ceux dopé Ga, obtenus par la déposition par vapeur chimique (CVD) [68, 91]. D'autres recherches ont été menées sur d'autres types de dopage : au Fluor et au Bore [17] ou encore au Lithium [18].

3.4.2. Dopage de type p

Il est bien connu que l'oxygène interstitiel O_i et le zinc libre V_{zn} sont définis comme étant les accepteurs dans le ZnO, et que ces accepteurs peuvent prendre la place des défauts de maille et des impuretés atomiques.

Théoriquement, le dopage de type p dans le ZnO peut être possible en substituant n'importe quel éléments du groupe I (Li, Na, et K) agissant en tant qu'accepteurs superficiels dans des emplacements de Zn, et les éléments du groupe V (N, P, et As) agissant en tant qu'accepteurs profonds sur des emplacements de O. Les éléments de groupe I pourraient être des meilleurs dopants de type p que les éléments de groupe V, et cela pour les niveaux d'accepteur superficiels. Cependant, l'expérience a montré que les éléments de groupe I ont tendance à occuper les emplacements interstitiels ; à cause de leurs petits rayons atomiques ; plutôt que les emplacements substitutionnels, donc ils agissent en tant que donneurs au lieu d'être accepteurs. Aussi, Il a été constaté que la longueur de liaison du Na et K est sensiblement plus grande que celle du idéal Zn-O (1.93 Å) induisant ainsi une contrainte de maille, formant petit à petit des défauts naturels tels que les vides qui compensent les dopants superficiels. Ceux-ci sont parmi les nombreuses causes rendant le dopage du type p dans le ZnO très difficile [127, 128]. Les éléments du groupe V (N, P, As) excepté l'azote (N) ont la plus grande longueur de liaison, c'est pourquoi ils sont susceptibles de former des antisites afin d'éviter les contraintes de maille. Malheureusement pour la conduction p ces éléments ont une tendance vers la formation d'antisites, c.-à-d. qu'ils peuvent substituer non seulement l'oxygène mais également des atomes du zinc, dans ce cas ils agissent en tant que donneurs. Avec une petite énergie d'ionisation, l'azote (N) semble être un bon dopant superficiel de type p, bien qu'il n'est pas soluble dans le ZnO. Ce type de dopage est réalisé que par l'implantation ionique [68, 91, 129].

Des mesures à l'effet Hall par température (T-Hall) et la photoluminescence (PL) à basse température sur des échantillons élaborés de ZnO subissant un recuit et une irradiation électronique, ont permis d'identifier les énergies et les concentrations de plusieurs donneurs et accepteurs. Les donneurs qui ont été identifiés par ces techniques incluent l'hydrogène interstitiel (H), l'Al et le Ga substitutionnels, le Zn interstitiel complexe, et l'Oxygène (O) libre. Les accepteurs substitutionnels (N, P, As, Sb) et le Zn libre semblent être les éléments les plus importants. Bien que la technologie et la recherche sur le ZnO ait augmenté considérablement ces dernières années, un problème majeur se pose toujours concernant le développement d'un moyen fiable pour produire le matériau type p de conductivité supérieure. L'aspect critique de cette recherche est de comprendre comment les accepteurs (P,

As, et Sb) se forment dans le ZnO, et en particulier qu'elle est l'emplacement de chacun dans la maille [130]. Aussi, parmi les sources d'échec du dopage p sont les impuretés profondes qui causent une importante résistance à la formation des niveaux superficiels d'accepteurs.

3.5. Applications de l'oxyde de zinc

Le ZnO a connu un essor considérable pour ses différentes applications dans divers champs techniques tels que les électrodes transparents utilisés pour les dispositifs luminescents, les piles solaires [131,132], les capteurs de gaz [133], les varistances [134], les dispositifs spintronique [135], les photo-détecteurs [136], les dispositifs acoustiques [137], et les nanolasers [62],etc...

3.5.1. Les capteurs de gaz

Les oxydes métalliques tels que le SnO₂ [138], l'In₂O₃ [139] ou le ZnO [140] sont des semi-conducteurs à grand gap, dont la conductivité dépend fortement de la nature du gaz environnant. Ainsi la présence d'un gaz réducteur (CO, hydrocarbures, H₂...) va entraîner une augmentation de la conductivité de l'oxyde métallique, alors que la présence d'un gaz oxydant se traduira par un comportement inverse. Le seuil de détection, la reproductibilité, la stabilité dans le temps sont étroitement liés aux matériaux employés, qu'il s'agisse de leur composition, de leur morphologie ou de leur état de surface. On citera à titre d'exemple quelques références bibliographiques relatives à l'utilisation de couches sensibles de capteurs de gaz à base de ZnO pour la détection de quelques gaz, comme par exemple le dioxyde d'azote [141] ou du monoxyde de carbone [142,143], et bien d'autres.

Les nanostructures de ZnO ont été très employées dans la fabrication des capteurs de gaz, en raison de leur sensibilité élevée dans les environnements chimiques et thermiques. Les recherches sur les nano-fils ZnO utilisés comme capteurs de gaz ont montré une sensibilité élevée, même à des températures très élevées. Le processus de détection est géré par l'oxygène libre qui influence les propriétés électroniques du ZnO. Par l'intermédiaire de l'adsorption des molécules ; telles que le NO₂ ; les électrons sont retirés, ainsi la bande de conduction est épuisé menant à une réduction de la conductivité. D'autre part, la réduction des molécules ; telles que l'H₂ ; peut réagir avec l'oxygène absorbé dans la surface, laissant un électron et une conductivité plus élevée. Le défi est de détecter sélectivement certains gaz.

Wang et al. [144] ont pu développer un capteur ZnO qui détecte le gaz d'hydrogène (H₂). La sensibilité a été améliorée en pulvérisant un amas de palladium (Pd) sur la surface d'une tige ZnO. L'addition du Pd a servi à la dissociation catalytique du H₂ en atome

d'hydrogène. Le capteur détectait à la température ambiante les concentrations d'hydrogène au-dessous de 10ppm dans le N₂. En exposant le capteur à l'air ou à l'O₂, la conductivité était récupérée à 95% après 20s. D'autres chercheurs ont également développé un autre capteur destiné à la détection de l'hydrogène (H₂), fabriqué à base de nano-tiges ZnO enrobées de platine (Pt) [145].

D'autres chercheurs ont utilisé pour détecter le H₂, une couche épaisse de nanoparticules ZnO dopé Co (3%), trempé dans le Pt [146]. La sensibilité observée jusqu'à une température fonctionnelle de 125°C était entre 10 et 1000 ppm de H₂. D'autres capteurs destinés pour la détection de l'O₂, le NO₂, et le NH₃ ont été également conçus [147, 148]. Pour détecter l'éthanol gazeux, un capteur à base de nanofils ZnO a été fabriqué avec la technologie de microsystème électromécanique (MEMS). Ce capteur a montré une bonne sensibilité et une réponse rapide jusqu'à la température de 300°C [149]. Un autre capteur à base de ZnO fabriqué dans un flux d'Argon (Ar) à partir des structures ZnO tétrapodes a montré une excellente détection à l'éthanol, avec un temps de réponse très court [150].

Yang et al. [151] ont conçu un capteur à base des nanoparticules ZnO pour détecter les molécules gazeuses du Co et de l'O₂. Le principe était basé sur le fait que la molécule du Cobalt (Co) augmente le nombre d'électrons sur la surface de ZnO et mène, par conséquent, à une augmentation de la photoconductivité, alors que celle de l'Oxygène (O₂) peut capturer des électrons directement sur la surface et baisser la concentration des porteurs de charge dans la bande de conduction du ZnO et mène, par conséquent, à une réduction de la photoconductivité.

Un capteur de glucose à base de nano-tiges ZnO a été également développé [152]. Le principe ici est basé sur le fait que le glucose oxydase (GO_x) chargé négativement est immobilisé sur le ZnO chargé positivement par les forces électrostatiques. Pour un potentiel appliqué égal à +0.8 V sur une électrode de référence d'Ag/AgCl, le bio-détecteur en glucose montre une réponse linéaire entre 0.01 et 3.45 mM. La limite pratique de détection observée était égale à 0.01 mM, avec un temps de réponse inférieur à 5s.

3.5.2. Les diodes électroluminescentes et les lasers

Bao et al. [153] ont construit une diode électroluminescente à base de nano-fils de ZnO, en les dispersant simplement sur une couche mince en polyméthacrylate de méthyle (PMMA) déposée sur un substrat de Silicium. Aussi, une diode électroluminescente ZnO (LED) a été mise au point utilisant du ZnO type p co-dopé (N : In) déposé sur un substrat monocristallin de GaAs [154]. Une autre diode électroluminescente hybride de jonction p-n a été fabriquée

en utilisant des nano-tiges de ZnO comme matériau de type n et le polymère conducteur poly-2,4-éthylène dioxythiophene polystyrene sulfonate, (PEDOT/PSS), comme matériau de type p. Le polystyrene sulfonate a été employée dans le but d'isoler les nano-tiges voisines. Dans le spectre d'électroluminescence observé (l'émission était à 383 nm), il a été observé des pics aux longueurs d'onde : 430 nm, 640 nm, 748 nm, et le seuil de polarisation pour l'émission UV était égale à 3V [155]. Une structure similaire qui a donnée des résultats semblables a été réalisée par Könenkamp et al [156].

Concernant l'émission laser, plusieurs groupes de recherche se sont intéressés aux nano-fils de ZnO développées par différentes méthodes. L'émission laser a été observée la première fois sur des nano-tiges de ZnO élaborés sur les substrats : SnO₂ dopé F et verre [157]. On a également observé l'émission stimulée pour le ZnO élaboré sur le Silicium [158]. L'efficacité de l'émission laser observée dans la gamme UV était semblable à celle rapportée sur les nano-fils déposés sur un substrat Al₂O₃ dans un traitement à hautes températures.

3.5.3. Les sondes et les nano-résonateurs

Lee et al. [159] ont aligné des nano-fils monocristallins de ZnO sous la forme d'une pointe afin de les utiliser comme une sonde pour le microscope à force atomique (AFM).

D'autre part, Huang et al [160] ont caractérisé les résonances mécaniques d'un nano-fil simple en utilisant un champ électrique alternatif. Ils ont observé en in situ le mode de flexion du nano-fil au moyen d'un microscope électronique de transmission (TEM). Avec un module élastique d'environ 58 GPa et une constante périodique d'atténuation dans le vide d'environ 14ms, les auteurs ont conclu qu'un nano-fil simple de ZnO pouvait être employé comme un nano-résonateur.

3.5.4. Les photodétecteurs et les cellules solaires

Il est certainement inutile de rappeler l'importance donnée aujourd'hui au développement des sources d'énergie renouvelable. Parmi elles, l'énergie photovoltaïque qui suscite un vif intérêt. L'effet photovoltaïque est la transformation directe d'une énergie électromagnétique en énergie électrique continu utilisable. Une cellule photovoltaïque comporte deux parties, une partie dopée n et une autre dopée p, lorsque la première est mise en contact avec la deuxième les électrons en excès dans le matériau de type n diffusent dans le matériau de type p. Ainsi, la zone initialement dopée n devient chargée positivement tandis que celle dopée p devient chargée négativement, il se crée alors un champ électrique, ce qui

forme ce qu'on appelle *une jonction p-n*. L'ajout de contacts métallique sur les deux zones n et p forme une diode.

Lorsque la diode est éclairée, les photons d'énergie égale ou supérieur à l'énergie de la bande interdite communiquent leur énergie aux atomes, puis chacun fait passer un électron de la bande de valence vers la bande de conduction et laisse un trou capable de se mouvoir, engendrant une paire électron-trou. Si une charge est placée aux bornes de la cellule, les électrons de la zone n rejoignent les trous de la zone p à travers la connexion extérieure donnant naissance à une différence de potentiel. Donc sous éclairement, les photons vont générer des paires électrons trous et donner un courant électrique mesurable. C'est *la conversion énergie lumineuse-électricité* [161]. Dans ce contexte, des chercheurs ont piégé des nano-fils dans des écarts de microélectrodes, utilisés comme des détecteurs UV [162]. Ces photodétecteurs étaient remarquablement très sensibles à la lumière UV, même au-dessous du seuil de 10 nW/cm^2 .

Pour le cas des cellules solaires, la principale limitation est le coût du principal composant qu'est le silicium. Alors, les recherches s'orientaient vers l'utilisation de multiples nouveaux matériaux moins couteux, comme l'oxyde de zinc (ZnO). Associé à un colorant collectant la lumière visible et un électrolyte, le ZnO peut être utilisé dans la formation de cellules photovoltaïques relativement peu couteuse appelées *cellules de Grätzel* (en anglais : *Dye Sensitized Solar Cells*). Ce type de cellule utilise le plus souvent le dioxyde de titane (TiO_2), mais l'incorporation du ZnO a présenté certains avantages :

- Une transmission entre 380 et 520nm.
- Une réduction des pertes par réflexion.

On peut citer comme exemple de cellules solaires utilisant le ZnO, la cellule Cu (In, Ga) Se_2 connus sous le nom de *CIGS*. La structure de base d'une cellule solaire à couche mince CIGS (Cu (In, Ga) Se_2) est illustrée par la figure (I.11). Le substrat est un verre de silicate sodocalcique de 1 à 3 mm d'épaisseur, recouvert sur un côté de molybdène (Mo) qui sert de contact arrière métallique. L'hétérojonction est formée entre les semi-conducteurs CIGS et le ZnO avec une fine couche d'interface constituée de CdS et du ZnO. Le CIGS possède un dopage de type p provenant de défauts intrinsèques, alors que le ZnO est de type n dû à l'incorporation d'aluminium (Al). Ce dopage asymétrique est à l'origine de la région de charge d'espace, qui s'étend davantage dans le CIGS que dans le ZnO.

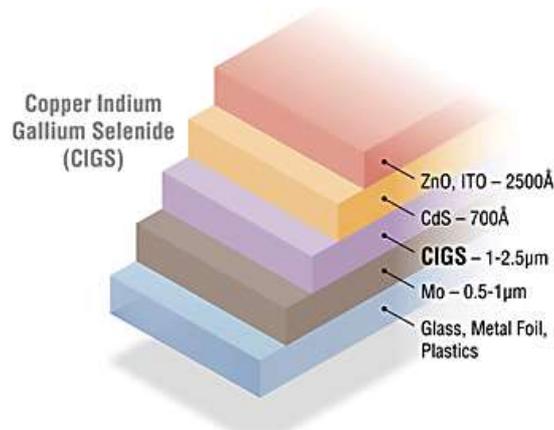


Figure I.11 : Structure d'une cellule CIGS [163].

La couche de CIGS possède une énergie de bande interdite de 1.02eV (CuInSe_2) ou de 1.65eV (CuGaSe_2), et joue le rôle d'absorbeur. Le choix de semi-conducteurs ayant des énergies de gap élevée : ZnO($E_g=3.2\text{eV}$) et CdS($E_g=2.4\text{eV}$), permet de minimiser l'absorption dans les couches supérieures, appelées *fenêtres*. Le ZnO dopé sert également comme contact supérieur pour collecter le courant.

3.5.5. La spintronique

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 observée sous l'application d'un champ magnétique externe. Depuis la découverte de la magnétorésistance Géante (GMR) en 1988, la spintronique débouche actuellement sur des applications importantes, la plus connue étant l'utilisation à la lecture des disques durs [164, 165].

Les matériaux fortement polarisés en spin utilisés sont synthétisés en dopant des oxydes semi-conducteurs non magnétiques avec des ions magnétiques. On obtient ainsi des oxydes magnétiques dilués "*Diluted Magnetic Semi-conductor (DMS)*". Parmi ceux utilisés, on peut citer le TiO_2 dopé Co ou le ZnO dopé Co. Le dopage par de tels ions permettrait d'observer des transitions ferromagnétiques proches de la température ambiante [166]. Si la possibilité de fabriquer des structures ferromagnétiques à température ambiante est concrétisée, cela ouvrira la voie à de nouveaux systèmes électroniques basés sur le spin magnétique (spintronic), comme les transistors à effet de champs magnétique.

CHAPITRE II

TECHNIQUES D'ÉLABORATION ET INFLUENCE DU TRAITEMENT THERMIQUE

1. Introduction

Historiquement, les premières couches minces ont été élaborées par voie humide grâce à une réaction chimique menant à la précipitation de précurseurs en solution sur un substrat. Actuellement, les techniques de dépôt ont trop évoluées suivant la croissance de la demande industrielle dans différentes disciplines : microélectronique, optique, mécanique, chimie biomédical..., exigeant sans cesse l'utilisation de nouveaux matériaux de toutes sortes : isolants, semi-conducteurs, conducteurs, supraconducteurs..., ainsi que de nouvelles structures allant du mono jusqu'aux multicouches.

Parmi un grand nombre de techniques d'élaboration de matériaux micro- ou nanostructurés, on peut citer la PVD (*Physical Vapor Deposition*) et la CVD (*Chemical Vapor Deposition*). Ces méthodes détaillées dans ce chapitre sont les plus utilisées, mais elles nécessitent la mise en œuvre de lourdes infrastructures. Il existe d'autres méthodes d'élaboration moins onéreuses et plus accessibles, notamment l'électrodéposition et la synthèse sol-gel.

2. Techniques de dépôt

2.1. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)

Le dépôt physique en phase vapeur (ou PVD pour l'anglais *Physical Vapor Deposition*) est une méthode de dépôt sous vide poussé et sous basse pression (de 10^{-2} à 10^{-4} mbar). La production de la phase vapeur est assurée par deux mécanismes basés sur deux phénomènes physiques : *la pulvérisation cathodique et la vaporisation*. Cette technique permet de déposer des matériaux sous la forme monocristalline (croissance épitaxiale) ou poly-cristalline.

La vaporisation des substances à déposer est obtenue à partir d'un matériau que l'on peut chauffer par plusieurs techniques : un faisceau laser, un arc électrique, un faisceau d'électrons, un plasma, des électrodes, un rayonnement, une résistance, une décharge au gaz, etc...[167].

Cette méthode est la plus simple car elle ne nécessite pas d'injecter un gaz pour créer un plasma. Cependant, certains problèmes spécifiques à l'évaporation existent comme la difficulté de la déposition des matériaux très réfractaires ou à faible tension de vapeur. Cette méthode ne permet pas de maîtriser la composition chimique dans le cas d'un alliage puisque les couches risquent d'être aussi contaminées par la réaction avec le creuset ou le filament, et surtout par le dégazage des parois induit par l'échauffement ou le bombardement des électrons. Dans le cas de la vaporisation par faisceau d'électrons, les rayons X émis peuvent être à l'origine de défauts cristallins [168].

La vaporisation reste toutefois une méthode particulièrement appréciée, car elle conduit à l'élaboration de matériaux très purs et de plus en plus purs d'autant que la pression de dépôt est faible, ce qu'est le cas pour l'épitaxie par jets moléculaires.

2.1.1. L'épitaxie par jet moléculaire (EJT)

On l'appelle aussi *la technique de dépôt à trois températures*. Cette technique a pris naissance en 1960 aux Etats-Unis, elle consiste à faire interagir des flux atomiques ou moléculaires dirigés vers un substrat généralement monocristallin porté à température adéquate [169]. Le principe est de projeter des molécules à la surface d'un substrat dans un vide très poussé. Les cibles utilisées pour l'évaporation peuvent être de nature et de dopage différents, mais pour chaque élément évaporé, il faut adapter la puissance nécessaire pour le chauffage des cellules et le porte-substrat. Un jet de molécules en direction du substrat est créé; et ainsi des structures très complexes peuvent être réalisées couche par couche, telles que les super réseaux, les diodes laser, les transistors à forte mobilité d'électron (HEMT). On obtient par cette technique une très grande précision de croissance, des jonctions très abruptes. Les inconvénients majeurs de cette technique est que le dépôt est très lent (la vitesse de croissance est de l'ordre de 1nm par minute) et ne permet le dépôt que sur un seul substrat à la fois. Elle est très coûteuse et ne concerne que les dispositifs à très forte valeur ajoutée [170]. Elle est particulièrement adaptée au dépôt des composés III-V, du fait de leur évaporation non congruente (figure II.1).

On distingue trois types : l'épitaxie en phase liquide, l'épitaxie en phase vapeur et l'épitaxie en phase solide.

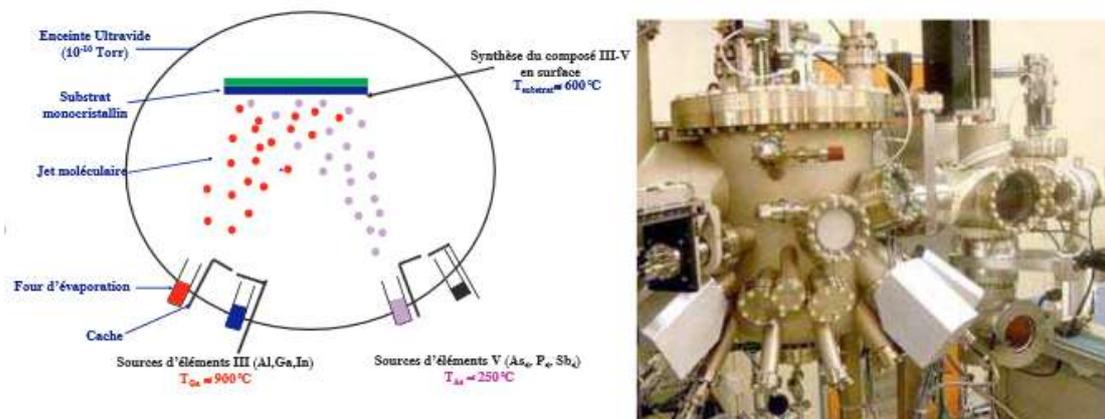


Figure II.1: Schéma de principe et le bâti d'épitaxie par jet moléculaire [171].

2.1.2. L'ablation laser pulsé (PLD)

Le principe de base de la *PLD (Pulsed Laser Deposition)* est schématisé sur la figure (II.2). La technique consiste à focaliser un rayonnement laser très intense à travers le hublot d'une enceinte à vide sur la surface d'une cible massive, où le faisceau est partiellement absorbé. A partir d'une certaine densité de puissance fournie à la cible (fluence), une quantité significative de matière est arrachée de la cible sous la forme d'une vapeur dense et lumineuse (plasma), dont la forme est similaire à celle d'une plume. Le seuil de densité de puissance à partir duquel une telle plume se développe dépend du matériau cible, de sa morphologie mais aussi et surtout des caractéristiques de la source laser comme la longueur d'onde et la durée d'impulsion [172, 173].

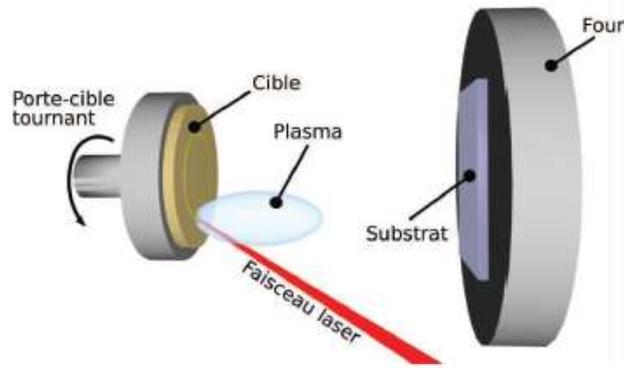


Figure II.2 : Schéma du principe de l'ablation laser [173].

Le seuil d'ablation est généralement de l'ordre de 10 à 50 MW/cm² pour les lasers de type UV, pour des impulsions temporelles dans la gamme de la nanoseconde [174]. Le substrat est situé à quelques centimètres face à la cible et les particules de la plume viennent se condenser à sa surface. La croissance du film s'effectue impulsion après impulsion. Au cours du procédé de croissance, un gaz neutre ou réactif peut être introduit dans l'enceinte. Le substrat peut également être chauffé durant la croissance pour apporter de l'énergie supplémentaire aux espèces adsorbées et ainsi favoriser la cristallisation du film mince [173]. Les méthodes pulsées permettent de contrôler la vitesse de croissance du film ; mais surtout ; la composition des matériaux évaporés qui se trouvent dans le film mince. Cette technique est congruente, ce qui permet de fabriquer des matériaux de composition complexe en couches minces. Les particules du plasma d'ablation sont très énergétiques et atteignent le substrat avec assez d'énergie pour favoriser une croissance cristalline du film, sans toutefois provoquer trop de défauts et de contraintes. Enfin, les particules de la plume sont ; pour la plupart ; à des niveaux d'excitations électroniques élevés favorisant ainsi l'obtention de

nouveaux matériaux avec des propriétés originales, difficilement obtenus dans des conditions d'évaporation thermique.

2.1.3. La pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique (en l'anglais : *sputtering*) est une technique couramment utilisée pour le dépôt de couche de métaux purs ou d'alliages. Le phénomène de pulvérisation a été découvert en 1852 par W. R. Grove [175], où il a observé la création sur les parois d'un tube à décharge, un dépôt du métal constituant les électrodes. C'est seulement qu'aux années 50, que l'utilisation de la pulvérisation comme moyen de production de couches minces s'est concrétisé. La pulvérisation repose sur un principe simple : l'éjection d'atomes d'une cible sous l'impact d'atomes ionisés, une partie des atomes éjectés se dépose à la surface d'un substrat.

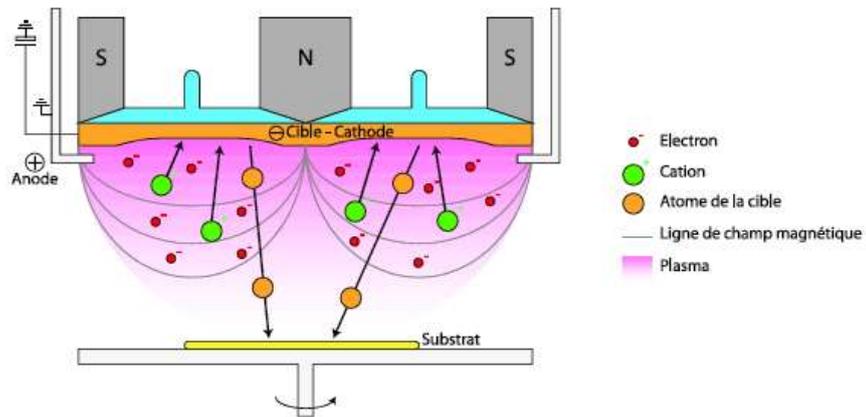


Figure 11.3: Schéma de principe d'un réacteur de pulvérisation cathodique magnétron [176].

Dans cette technique, les ions proviennent d'un plasma créé par l'application d'une différence de potentiel entre deux électrodes dans un milieu gazeux. Généralement c'est un gaz neutre, le plus souvent de l'Argon pour les raisons suivantes :

- Sa faible énergie d'ionisation (facilite l'amorçage du plasma).
- La masse moyenne de ces atomes, puisque le transfert d'énergie entre atomes lors d'une collision est maximal, si les masses des atomes sont proches.
- Sa très faible réactivité chimique.
- Son faible coût.

Pour remédier aux inconvénients de la décharge DC, la cible a été équipée d'un dispositif magnétron [177, 178], constitué de deux aimants concentriques de polarités inverses. Une pièce polaire ferme le circuit magnétique d'un côté pour autoriser l'effet

magnétron, alors les lignes de champ se forment ce qui a pour effet de piéger les électrons secondaires et ainsi accroître leur possibilité de rencontrer un atome d'Argon dans le cadre d'une interaction ionisante. Un plasma dense est alors généré au niveau de l'entrefer des aimants, ce qui conduit malgré une érosion hétérogène de la cible, à augmenter considérablement le courant de décharge et, par la suite, la vitesse de dépôt. L'utilisation d'un magnétron conduit également à une diminution sensible de la pression d'amorçage de la décharge aux alentours de 10^{-3} mbar, donc il est ainsi possible de déposer à une pression plus basse, ce qui favorise la synthèse de couches denses [179].

2.1.3.1. La pulvérisation cathodique en courant continu

C'est une technique qui permet de déposer des couches minces à partir de matériaux conducteurs. Ici, le plasma est créé par décharge lumineuse entre deux électrodes soumises à une différence de potentiel. La figure (II.4) montre le mécanisme qui est le suivant : les premiers électrons libres contenus dans le gaz, provenant de l'ionisation par les rayons ultraviolets ou cosmiques ambiants, sont accélérés par le champ électrique appliqué entre deux électrodes, puis vont percuter des atomes ou des molécules de gaz et les ioniser lors du choc. Les ions positifs créés, accélérés par le champ électrique, pulvérisent la cible positionnée sur la cathode du dispositif. L'impact des ions sur la cible provoque l'éjection d'atomes ou de molécules de la cible. Il est également à l'origine de l'émission d'électrons secondaires qui contribuent à l'entretien du plasma. Lors de l'impact, les ions du plasma se neutralisent, puisque la cible récupère les électrons manquant par l'intermédiaire du circuit extérieur.

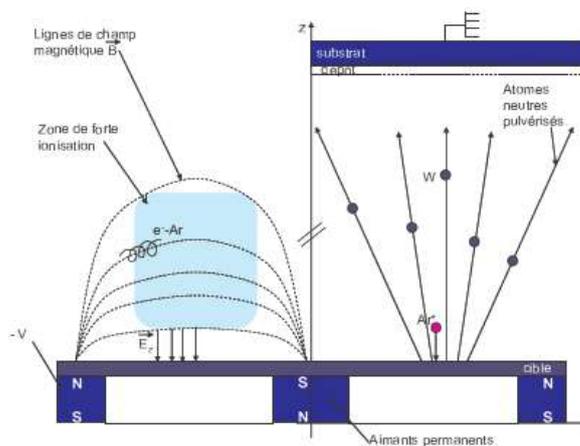


Figure II.4 : Le magnétron traditionnel plan circulaire [179].

En pulvérisation cathodique nous distinguons deux types : la pulvérisation simple et la pulvérisation réactive. Dans la pulvérisation simple l'atmosphère de la décharge est chimiquement neutre (le vide est de l'ordre 10^{-6} Torr). Le gaz d'Argon pur est injecté ensuite pour créer le plasma. Dans le cas de la pulvérisation cathodique réactive l'atmosphère du plasma est réactive, puisque on introduit un certain pourcentage de gaz actif dans l'Argon, par exemple de l'Oxygène (O_2) ou de l'Azote (N_2). On note que la cible utilisée peut être constituée d'un ou de plusieurs éléments. Suivant le mode de création du plasma ou la nature de la cible (conductrice ou isolante), on distingue différents types de systèmes de pulvérisation cathodique : la diode à courant continu, la triode à courant continu, et à haute fréquence [180].

L'avantage de cette technique c'est qu'elle permet le dépôt de n'importe quel matériau solide à température ambiante, surtout les matériaux difficiles à évaporer, mais bien entendu ne permet pas la pulvérisation des solides organiques à cause de l'augmentation de la température comme les polymères. L'inconvénient est que les matériaux très volatils posent souvent des problèmes de déficience conduisant à des films non stoechiométriques à cause du système de pompage [180].

2.1.3.2. La pulvérisation cathodique à haute fréquence

Dans cette technique, le champ électrique continu est remplacé par un champ électrique alternatif à haute fréquence variable et très intense. Le principe de fonctionnement repose sur la différence de mobilité des électrons et des ions dans un champ électrique à haute fréquence. Sous l'action du champ électrique une polarisation négative de la cible, couplée de manière capacitive à un générateur à haute fréquence, est créée. En raison de la différence de mobilité et durant les premières oscillations du champ à haute fréquence, le courant électronique est bien supérieur au courant ionique, créant ainsi une polarisation négative sur la surface de la cible. Au bout de quelques alternances, les courants ioniques et électroniques s'équilibrent et une tension négative appelée *tension d'auto-polarisation* se développe au niveau de la cible. C'est cette tension qu'est à l'origine du bombardement de la cible par les ions du plasma [181].

2.1.3.3. La pulvérisation réactive

Ici, le gaz neutre est remplacé totalement ou partiellement par un gaz réactif. Les couches minces obtenues sont composées d'une combinaison des atomes de la cible et des

atomes du gaz réactif. Par exemple, un oxyde peut être obtenu par pulvérisation d'une cible métallique, si de l'Oxygène est ajouté au gaz de décharge [181].

Le tableau ci-dessous présente une liste compilée des propriétés électriques des films ZnO dopés, déposés par la méthode de pulvérisation.

Tableau II.1 : Compilation des données électriques des couches minces ZnO avec divers dopants déposés par la méthode de pulvérisation [182].

Dopant	Cible	ρ ($\times 10^{-4}$) [$\Omega \cdot \text{cm}$]	n ($\times 10^{20}$) [cm^{-3}]	μ [$\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$]	Référence
Al	Zn:Al	4.2	2.6	57	Jäger <i>et al.</i> [183]
Al	Zn:Al	4.0	4.9	32	Jäger <i>et al.</i> [183]
Al	ZnO:Al ₂ O ₃	7.7	4.2	19.5	Menner <i>et al.</i> [184]
Ga	ZnO:Ga ₂ O ₃	5.9	5.9	20	Menner <i>et al.</i> [184]
Al	ZnO:Al	6.5	6.5	15	Cebulla <i>et al.</i> [185]
Al	ZnO:Al	14	4.0	10	Cebulla <i>et al.</i> [185]
Al	ZnAl	2.7	8.4	28	Kluth <i>et al.</i> [186]
Al	ZnO:Al ₂ O ₃	1.9	11.0	30	Tominaga <i>et al.</i> [187]
Al	ZnO:Al ₂ O ₃	4.7	7.5	15	Park <i>et al.</i> [188]
Al	ZnO:Al ₂ O ₃	2.8	5.8	39	Löffl <i>et al.</i> [189]
Al	ZnO:Al	4.5	8.0	17	Ellmer <i>et al.</i> [190]
Al	ZnO:Al ₂ O ₃	3.6	5.6	37	Nakada <i>et al.</i> [191]
B	ZnO + B ₂ H ₆	4.0	2.6	60	Nakada <i>et al.</i> [191]
B et Al	ZnO:AlB ₁₂	6.5	2.4	40	Nakada <i>et al.</i> [191]
Al	ZnAl	2.7	4.3	53	Schäffler <i>et al.</i> [192]
Al	ZnO : Al	5.3	5.6	20	Konishi <i>et al.</i> [193]
Al	ZnAl	2.5	7.0	36	Mauch <i>et al.</i> [194]
In	ZnIn	14			Igasaki <i>et al.</i> [195]
Al	ZnO:Al ₂ O ₃	1.4	13.0	34	Choi <i>et al.</i> [52]
Ga	ZnO:Ga ₂ O ₃	5.9	15.0	7	Jin <i>et al.</i> [196]
Al	ZnO:Al	5.4	4.5	26	Minami <i>et al.</i> [197]
Si	ZnO:SiO ₂	3.9			Minami <i>et al.</i> [197]
In	ZnO:In ₂ O ₃	3.0			Qiu <i>et al.</i> [50]
Al	ZnO:Al ₂ O ₃	1.9	15	22	Minami <i>et al.</i> [198]
B	ZnO:B ₂ O ₃	6.4	2.5	39	Minami <i>et al.</i> [198]
Ga	ZnO:Ga ₂ O ₃	5.1	4.4	28	Minami <i>et al.</i> [198]
In	ZnO:In ₂ O ₃	8.1	4.0	20	Minami <i>et al.</i> [198]
Défauts	ZnO (Ar+H ₂)	20	2.0	16	Webb <i>et al.</i> [199]

2.2. Dépôts chimiques

2.2.1. Le Sol-gel

Le procédé sol-gel est particulièrement bien adapté à la fabrication de matériaux homogènes sous forme de couches minces. Lors d'une synthèse par voie sol-gel, les précurseurs moléculaires contenus dans la solution de départ « *le sol* » polymérisent suivant divers mécanismes et forment un réseau d'oxydes « *le gel* ». Une étape de séchage suivie de traitements thermiques permet d'éliminer les composés organiques pour former un oxyde inorganique [200].

Les avantages de cette technique c'est qu'elle permet d'obtenir des couches minces homogènes et de très grande pureté, liées au fait que les différents constituants sont mélangés à l'échelle moléculaire en solution. Aussi, cette technique permet de contrôler la porosité des matériaux et la taille des nanoparticules obtenues, la synthèse de matériaux inaccessibles par d'autres techniques, ainsi qu'un traitement thermique à des températures basses et cela en garantissant des performances optiques élevées [201].

L'inconvénient de cette technique réside dans le fait que ce procédé nécessite l'utilisation de certains précurseurs relativement coûteux, et donc il ne peut pas être retenu pour des applications industrielles à grande échelle [200].

Ce procédé utilise deux techniques de dépôt :

➤ *La centrifugation* (en anglais : *spin-coating*) : consiste à verser la solution sur un substrat mis en rotation. Le liquide en excès s'étale sur le substrat sous l'action de la force centrifuge [92]. Cette technique présente l'avantage d'obtenir des couches très homogènes avec une épaisseur constante, néanmoins les épaisseurs des couches obtenues sont faibles.

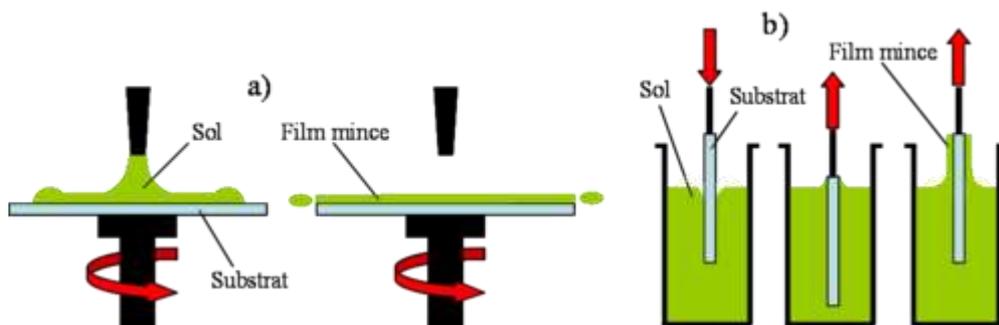


Figure II.5 : Schéma des deux techniques de dépôt par la voie sol-gel : a) spin-coating, b) dip-coating [202].

➤ *L'émersion* (en anglais : *dip-coating*) : consiste à tremper puis retirer avec une vitesse constante le substrat dans une solution [32]. Cette technique offre la possibilité d'obtenir des

couches épaisses en contrôlant la concentration de la solution, la vitesse de dépôt, le nombre de couches déposées.

2.2.2. Le jet pyrolyse

La technique consiste à pulvériser une solution contenant des précurseurs sur un substrat chauffé (voir la figure II.6). Les petites gouttelettes de la solution pulvérisée sont générées par un atomiseur sous la pression d'un gaz. La température du substrat est un paramètre important qui assure l'évaporation complète des solvants au niveau du substrat lors de la formation de la couche [203]. L'épaisseur de la couche dépend de la concentration des précurseurs, du volume de la solution à pulvériser et du temps de dépôt. Le dépôt peut être réalisée à l'air libre si les constituants ne sont pas nocifs [204], ou dans une enceinte dans le cas inverse [205]. Cette technique présente l'avantage d'être très simple, peu coûteuse, facile pour la préparation de couches minces avec différentes compositions, et permet surtout d'obtenir des couches de grande surface, donc elle est très sollicitée à l'échelle industrielle.

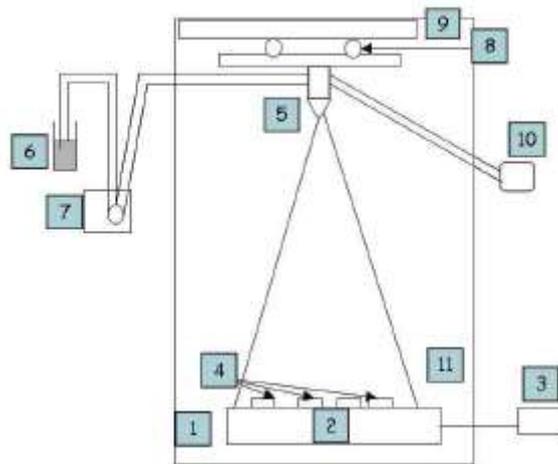


Figure II.6 : Schéma du procédé de pulvérisation : 1-Hotte aspirante, 2-Plaque chauffante, 3-Régulateur de température, 4-Substrat, 5-Gicleur, 6-Solution, 7-Pompe doseuse, 8-Système d'entraînement, 9-Moteur d'entraînement, 10-Pompe à air, 11-Thermocouple de contrôle [206].

2.2.3. L'électrochimie

Du fait du très fort développement des techniques sol-gels [207, 208], la communauté électrochimique a porté un intérêt particulier à cette technique. Au début, l'électrochimie était une technique de caractérisation utilisée pour décrire les propriétés des matériaux issus du procédé sol-gel, et consistait à étudier les réactions de transfert de matière dans les xérogels. Ensuite, l'utilisation des propriétés de ces matériaux (surtout à base de silicium) ont permis de diversifier les applications, comme par exemple la fabrication d'électrodes modifiées [209], la

réalisation des capteurs et des biocapteurs [210], les matrices pour des réseaux interpénétrés [211, 212] et les conducteurs ioniques solides [213], la fabrication des matériaux électrochromes [214] et les super condensateurs [215], la protection anticorrosion [216, 217].

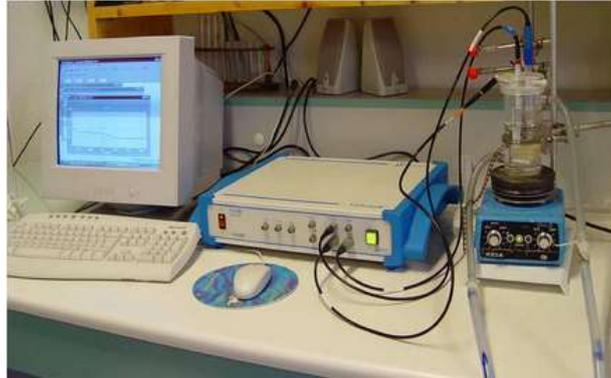


Figure II.7: Synthèse électrochimique : montage classique à trois électrodes [218].

L'exemple le plus sollicité actuellement est la réalisation des nano colonnes structurés de ZnO. Des chercheurs travaillant sur ce sujet ont obtenu des colonnes ; de diamètre entre 100 nm et 300 nm et de hauteur entre 400 nm à 900 nm ; sur des substrats de SnO₂ dopé F (FTO), en variant les paramètres de dépôt électrochimique, tels que la densité de courant, le temps de dépôt et la température du bain [219- 221].

2.2.4. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Le procédé CVD (en l'anglais : *Chemical Vapor Deposition*) consiste à mettre un ou plusieurs composés volatils ; précurseurs du matériau à déposer ; en contact soit avec la surface à recouvrir, soit avec un autre gaz au voisinage de cette surface, de façon à provoquer directement une réaction chimique sur le substrat, donnant ainsi une couche solide. Ensuite, les sous-produits de la réaction sont éliminés du réacteur [222].

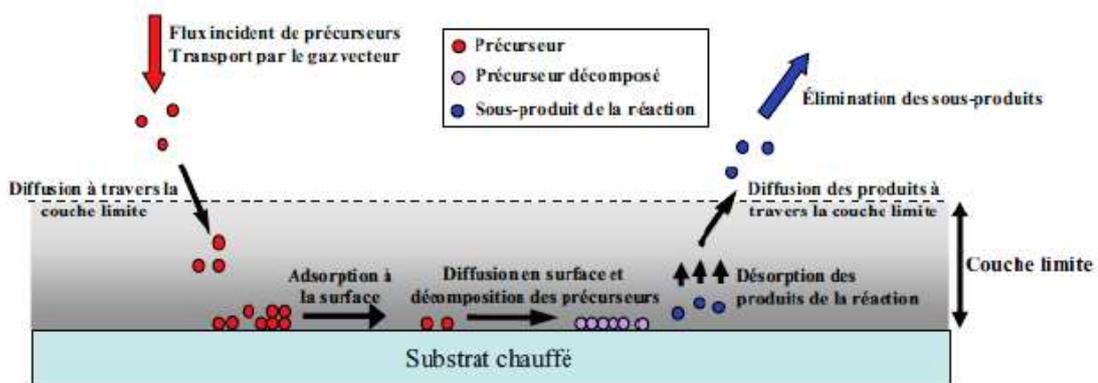


Figure II.8 : Schéma du principe de dépôt par le procédé CVD [223].

Ce procédé nécessite systématiquement une énergie pour activer la réaction chimique et favoriser l'adhérence du dépôt. Cette énergie nécessaire est fournie en chauffant uniquement le substrat [222].

La technique CVD est largement utilisée pour la réalisation de dépôts, car sa mise en œuvre est techniquement simple. Elle permet le dépôt de tous les types de matériaux : polycristalline ou amorphe, mais nécessite en contrepartie des températures élevées. Du fait de sa facilité de mise en œuvre et de sa grande diffusion dans le monde industriel, elle semble être la famille de méthodes présentant le meilleur compromis entre critères diélectriques et économiques. Le tableau (II.2) présente une comparaison entre quelques caractéristiques propres aux deux méthodes PVD et CVD.

Tableau II.2 : Comparaison qualitative du dépôt par PVD et par CVD [200].

Procédé	PVD	CVD
Conditions thermodynamiques	Vide poussé Nécessite pas (ou peu) le chauffage du substrat	De l'ultra vide à la pression atmosphérique, Substrat chauffé à des hautes températures (~1000 °C)
Morphologie du matériau	Polycristallin ou amorphe	Monocristallin et polycristallin
Contrôle de l'épaisseur	Correcte	Bon (en cours de croissance)
Uniformité de l'épaisseur	Moyenne	Bonne
Qualité de la couche	Correcte	Bonne
Coût financier	Correct mais faible rendement	Correct avec fort rendement

D'après cette comparaison, le dépôt par CVD semble donner le meilleur compromis entre exigences industrielles et exigences micro-électroniques.

2.2.5. Dépôt chimique métallo-organique en phase vapeur (MOCVD)

L'utilisation de précurseurs organométalliques dans un procédé de dépôt de type CVD, a permis d'abaisser considérablement la température de dépôt. Les précurseurs utilisés dans cette variante, la MOCVD (*Metal-Organic Chemical Vapor Deposition*) présentent une certaine instabilité thermique du fait que l'atome métallique n'est pas lié directement à un atome de carbone, ce qui permet d'utiliser des substrats thermiquement sensibles [223].

L'autre intérêt de cette technique est la grande diversité des précurseurs disponibles [224]. Cependant, les inconvénients de cette technique résident dans le fait que les réactions

parasites peuvent apparaître entraînant l'introduction d'impuretés au sein de la couche ainsi que le coût élevé et la toxicité importante des précurseurs, dans un bon nombre de cas [200].

2.2.6. Dépôt atomiques des couches minces (ALD)

Le dépôt par ALD (*Atomic Layer Deposition*) est un dépôt par monocouche atomique. La principale différence de cette méthode inventée en Finlande par T. Suntola (1970) [225] réside dans le fait que les précurseurs sont injectés dans le réacteur de façon alternée, contrairement aux les procédés de dépôt CVD standard, où les réactifs sont introduits simultanément et réagissent en phase vapeur aussi bien qu'avec la surface du substrat, créant des agrégats qui ajoutent une composante de rugosité indésirable au dépôt [226].

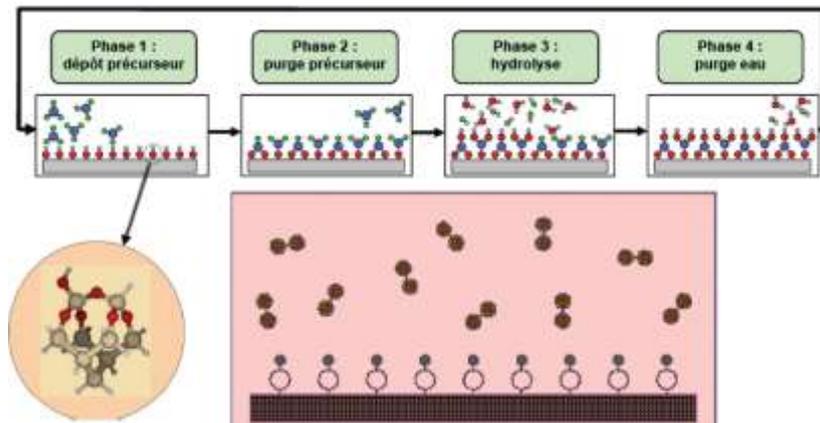


Figure II.9: Principe du dépôt par la technique ALD

Les phases d'introduction des réactifs sont séparées par des phases de purge à l'aide de gaz inertes. Des réactions d'adsorption et des réactions entre les précurseurs et le substrat se succèdent, ce qui génère une croissance autolimitée [200]. Ce principe interdit donc les réactions en phase gazeuse entre les précurseurs, ce qui limite la formation d'agrégats et supprime la composante de rugosité propre aux réactions de type CVD [227].

3. Influence du traitement thermique

Les études menées sur le traitement thermique (ou le recuit) ont montré qu'il améliorerait considérablement la microstructure et la cristallisation, ainsi que les propriétés physico-chimiques des couches minces [228, 229]. Ces études étaient effectuées soit sur le substrat uniquement, soit sur la structure complète après dépôt en ex-situ ou in situ (à l'air, sous vide ou dans une atmosphère gazeuse).

3.1. Influence de la température du substrat

La température du substrat est le paramètre le plus important qui détermine les propriétés structurales, optiques et électriques de la couche déposée. De nombreux articles ont traité l'effet de la température du substrat sur les propriétés microstructurales et physico-chimiques des couches minces ZnO non dopées et dopées.

Y. Igasaki et al. [230] ont déposé des films ZnO dopé Al (AZO) sur des substrats de saphir orientés (1210), par la technique de pulvérisation cathodique en mode RF. Ils ont étudié l'influence de la variation de la température ; dans un intervalle entre 50 à 350°C ; du substrat sur la qualité des couches déposées. Ils ont constaté que la concentration des porteurs diminuait lorsque la température du substrat augmentait jusqu'à 300°C, bien que la quantité en Al fût presque inchangée dans cette gamme. D'autre part, la concentration des porteurs dans le film élaboré à 400°C n'a pas augmenté malgré l'augmentation de la quantité de l'Al. Par conséquent, la variation de la concentration des porteurs a été attribuée à la variation de la concentration des donneurs natifs. Ils ont déduit que même dans les films AZO, les donneurs natifs étaient les plus importants en tant que source de porteurs. Une résistivité d'environ $1.5 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$; comparable à celle des films ITO ; a été enregistrée avec les films élaborés à une température inférieure à 150°C.

Y. Zhao et al. [231] ont élaboré des films minces ZnO par la technique PLD, et la température du substrat a été variée entre 200 à 700°C. Ils ont observé que la variation de la taille moyenne des grains et la rugosité n'étaient pas linéaires et que la température du substrat qui donnait les meilleures propriétés optiques et structurelles était 400°C.

Récemment, Y. Zheng et al. [232] ont déposé des films minces ZnO par la technique MOCVD, en variant la température du substrat entre 160 et 190°C. Ils ont constaté que lorsque la température augmente, les grains devenaient plus gros et le nombre d'interfaces se réduisaient. Par conséquent, le nombre d'électrons diffusés en course devient plus faible et la mobilité des porteurs augmente, causant une diminution de la résistivité. Lorsque la température atteint 180°C, les grains devenaient plus gros, uniforme, serrés, avec moins de défauts. Lorsqu'elle est supérieure à 180°C, la vitesse de cristallisation du film diminuait et un grand nombre de défauts apparaissaient. En même temps, la mobilité et la concentration des porteurs diminuait aussi. Par conséquent, la résistivité du film de ZnO devenait plus grande.

Une autre étude de S. M. Rozati et al. [233] sur des films minces AZO déposés par spray pyrolyse a montré que les propriétés structurales, optiques et électriques des films dépendaient fortement de la température du substrat. Les résultats obtenus suggéraient que le dépôt des films AZO à une température du substrat de 500°C permettait d'obtenir les

meilleures propriétés optiques et électriques. Aussi, ils ont observé que les films déposés entre 300 et 400°C avaient une orientation préférentielle dans la direction (100), tandis que pour les films déposés entre 450 et 600°C, le pic le plus prédominant avait une orientation préférentielle dans la direction (002).

L'avantage particulier des méthodes de pulvérisation cathodique est qu'elles permettent de préparer à des températures inférieures à 100°C ; et souvent sans chauffage supplémentaire ; des films de haute qualité possédants des faibles résistivités et une très bonne transmission, dû au rôle bénéfique de l'énergie du plasma et des particules pulvérisés à partir des cibles.

Beaucoup de travaux ont montré que les couches minces déposées à une température ambiante ou à des faibles températures présentaient des propriétés structurales, optiques et électriques semblables à ceux déposées à hautes températures.

W. Yang et al. [234] ont déposé des couches AZO sur des substrats de quartz à la température ambiante au moyen de la pulvérisation cathodique en mode RF. Les films élaborés montraient une transparence optique dans la région visible supérieure à 93 % et une très faible résistivité électrique $\sim 4.62 \times 10^{-4}$ Vcm, semblables à ceux déposées sur des substrats à haute température. Le gap optique des films AZO était entre 3.75 et 3.86 eV.

Aussi, X. Yu et al. [235] ont déposé à faible température des couches de ZnO dopé Ga sur des substrats en verre par la technique de pulvérisation cathodiques en mode RF, à la température ambiante. Les films préparés étaient physiquement stables et présentaient une très bonne adhérence sur les substrats de verre. La structure était polycristalline hexagonale, avec une orientation préférentielle suivant l'axe c perpendiculairement à la surface du substrat. La transmittance moyenne dans le domaine visible était supérieure à 85%, et la plus faible résistivité mesurée était 3.9×10^{-4} Ω .cm.

3.2. Influence du traitement thermique ex-situ

Au cours des trente dernières années, l'influence du traitement thermique ex-situ sur les couches de ZnO non dopé et dopé a été largement étudiée. Minami et al. [236] ont observé une augmentation de la résistivité des films ZnO jusqu'à la température 400°C, et cela dans divers atmosphères (air, vide, gaz inertes). La dégradation des propriétés électriques a été attribuée à la chimisorption de l'Oxygène au niveau des joints de grains, qui agissaient comme un centre de diffusion pour le transport des charges. La résistivité accrue pouvait retourner à son état initial par un traitement thermique dans une atmosphère d'Hydrogène à des températures proches de 400°C [9].

Chang et al. [237] ont étudié l'effet du traitement thermique sur les films minces AZO déposés par la pulvérisation cathodique en mode RF. Une agglomération significative des grains dans des clusters a été observée après un recuit dans une atmosphère d'Hydrogène à 500°C. La résistivité des films recuits dans l'air augmentait en raison de la chimisorption de l'Oxygène au niveau des joints de grains, mais diminuait jusqu'à $8.76 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ pour ceux qui ont subi un recuit à 500°C pendant 1h dans une atmosphère d'Hydrogène.

Une étude optique a été réalisée par Mehan et al. [238] sur des films ZnO déposés par la pulvérisation cathodique en mode RF. Elle montrait une variation de l'indice de réfraction en fonction du temps de recuit dans l'air à la température fixe de 380°C. La diminution initiale a été attribuée à une contraction de la maille, et l'augmentation à la fin a été expliquée par la croissance de la densité de tassement des films recuits.

Oh et al. [239,240] ont élaboré des films AZO à la température ambiante, par la pulvérisation cathodiques en mode RF, puis ils les ont traité thermiquement dans une atmosphère d'Hydrogène à 300°C. Ce traitement a éliminé l'Oxygène faiblement absorbé et a augmenté la conductivité électrique. Il a été conclu que l'Hydrogène passiver efficacement la surface et les joints de grains.

Selon une étude de l'effet Raman réalisée par Windisch et al. [241] sur des poudres et des couches minces ZnO exposées à l'Hydrogène à différentes concentrations et températures. Deux comportements différents étaient observés, à de faibles concentrations d'Hydrogène et dans un environnement gazeux d'environ 400°C, l'Hydrogène se diffusait dans le ZnO et occupait des lacunes d'Oxygène, contribuant à une réduction de l'intensité des bandes Raman associés à d'autres défauts. A des concentrations plus élevées d'Hydrogène produit lors de la polarisation électrochimique dans une solution aqueuse à 25°C, l'Hydrogène se diffusait dans le ZnO, remplissant les lacunes d'Oxygène et peuplant les sites interstitiels au même temps. Dans ce rôle, l'Hydrogène donnait la densité électronique suffisante au Zn pour améliorer les modes de vibration qui étaient soit interdits ou typiquement faibles dans le ZnO natif.

Guillén et al. [242] ont élaboré à la température ambiante des couches AZO à différentes épaisseurs par la technique de pulvérisation cathodiques. Les échantillons ont subis des recuits à l'air et sous vide à des températures allant de 150 à 450°C. Le recuit à l'air et sous vide accroissait la cristallinité de la maille, et la transmission dans le visible et diminuait la résistivité électrique. Aussi, il a été constaté que la barrière de diffusion du grain était dominante pour ces échantillons, mais devenait plus faible pour des couches plus épaisses traitées thermiquement sous vide, cela permettait d'accroître la taille des grains et la concentration des porteurs, donc la mobilité était plus élevée. En outre, l'augmentation de la

concentration des porteurs était liée à une certaine croissance de la distorsion de la maille ou l'allongement dans l'axe c , cela était peut être dû à la création de défauts interstitiels des donneurs métalliques [243]. L'élargissement de l'énergie de gap était également lié à l'augmentation de la concentration des porteurs, mais les diffusions supplémentaires (électron-électron et électrons-impuretés) avaient un effet inverse, qu'était plus important dans les films épais. Une étude similaire a déjà été réalisée auparavant sur des films minces d'ITO [244].

Makino et al. [245] ont étudié l'influence du recuit à l'air et dans une atmosphère gazeuse d'Azote (N_2) sur les propriétés électriques des films ZnO dopé Ga, par la mesure de l'effet Hall et la caractérisation optique des spectres de transmission et de réflexion basée sur l'analyse du modèle de Drude. Le recuit à haute température provoquait une diminution de la mobilité de Hall et une augmentation de la mobilité optique, cette différence a été attribuée à la diffusion des porteurs aux joints de grains.

Lennon et al. [246] ont effectué un recuit à des couches minces AZO au moyen d'un débit de N_2 . Ils ont observé une amélioration des propriétés électriques et optiques. Les surfaces de toutes les couches étudiées étaient pauvres en Oxygène, et la densité des lacunes d'Oxygène trouvées augmentait suivant le recuit. L'incorporation du l'Aluminium interstitiels dans la matrice ZnO a été considéré comme partiellement responsable de l'amélioration de la transmittance optique.

Yang et al. [247] ont étudié l'effet du recuit dans une atmosphère de N_2 pur et une autre de N_2 mélangé à 4% de H_2 sur des films AZO déposés sur des substrats en quartz à une température ambiante, au moyen de la pulvérisation cathodique en mode RF. Ils ont constaté que la cristallinité des films AZO a été améliorée, et que la résistivité augmentait continuellement avec l'augmentation de la température de recuit. La résistivité de la couche mince AZO recuite dans le N_2 était plus élevée que celle recuite dans l'autre ($N_2 + 4\%$ de H_2). Ceci a été attribué à la désorption de l'Oxygène adsorbé à partir des joints de grains et à la production de lacunes d'Oxygène supplémentaires qui agissaient comme des centres donneurs par l'élimination de l'Oxygène à partir de la matrice ZnO. Le recuit dans le ($N_2 + 4\%$ H_2) réduisait légèrement l'écart de bande optique interdite et le recuit dans le N_2 rendait cette bande plus étroite, cela pouvait être interprété comme un phénomène de décalage vers le bleu due au décalage de Burstein Moss.

Berginski et al. [248] ont montré que les propriétés électriques pouvaient être améliorées par un recuit sous vide. Ils ont également traité des films AZO après l'étape de gravure par voie chimique, ce qui a amélioré les propriétés optiques.

Zhu et al. [249] ont montré que l'addition de H₂ dans l'atmosphère de dépôt améliorait la cristallinité des films, diminuait la constante de maille, augmentait la bande interdite et diminuait la résistivité, mais par contre montrait une mauvaise stabilité de la conductivité au cours du vieillissement. Ils suggéraient que le principal défaut était les lacunes d'Oxygène V_O et d'Hydrogène interstitiel (H_i) lors de l'introduction du H₂ au cours du dépôt, ce qui réduisait la résistivité. Pendant un recuit supplémentaire dans une atmosphère de (Ar + H₂), l'Hydrogène éliminait l'Oxygène chargés négativement près des joints des grains ce qui diminuait la résistivité, ainsi les limites de grains étaient passivées par la formation d'un certain nombre de V_O-H complexe.

Enfin, un travail intéressant a été réalisée par Ruske et al. [250] qui ont diminué fortement la résistivité des films AZO traitées thermiquement en utilisant des couches de silicium comme capsules afin d'empêcher la diminution de la concentration des porteurs au cours du processus. La mobilité a augmentée jusqu'à 67 cm²/Vs (à 650°C), ce qui a entraîné une résistivité de 1.4×10⁻⁴ Ω.cm. L'augmentation de la mobilité était probablement obtenue par réduction de la diffusion aux joints de grains.

Les effets du recuit après le dépôt ont été largement étudié ces dernières années, mais les investigations ne conduisaient pas aux mêmes résultats ni aux mêmes interprétations.

3.3. Influence du traitement thermique in situ

Il a été montré dans la littérature que la température de recuit in situ est un procédé utile pour l'obtention de films de meilleures caractéristiques structurelles, optiques et électriques.

S. K. Pandey et al. [251] ont étudié l'influence du recuit in-situ sur les propriétés optiques, électriques, structurelles et morphologiques des films minces ZnO déposées sur des substrats Si (100) de type p, au moyen de la pulvérisation par double faisceau ionique (DIBSD). La température de recuit variait de 400 à 800°C. Ils ont observé que l'augmentation de la température de recuit entre 400 et 600°C, réduisait de façon significative les défauts et améliorait la cristallinité dans le cristal ZnO. Avec une température de recuit entre 700°C et 800 °C, la concentration d'électrons augmentait. Ils ont conclu que le recuit à 600° était le mieux approprié pour obtenir des films ZnO de haute qualité, déposés sur un substrat Si par le système DIBSD.

P. Singh et al. [252] ont préparé des nano poudres de ZnO au moyen du dépôt chimique ultrasonique en phase vapeur (UM-CVD). La température de recuit variait de la température ambiante jusqu'à 1600°C à l'air libre, sous vide et dans une atmosphère gazeuse. Ils ont constaté que les nanoparticules de ZnO étaient stables non seulement à la température

ambiante, mais aussi à haute température. Ils ont également étudié la variation des paramètres de maille en fonction de la température. L'étude structurale a montré une augmentation linéaire des paramètres de maille et de la taille des grains avec l'augmentation de la température. Les mesures de transmission et de l'énergie de gap augmentaient aussi.

Plus récemment, les effets de recuit in situ sur les propriétés structurales, optiques, électriques des films ZnO dopé Al (AZO) ont été étudiés par D. K. Kim et al. [253]. Les couches minces AZO déposées par la pulvérisation cathodique en mode RF ont subi un recuit in situ entre 600°C et 800°C dans la même chambre à vide. Ils ont constaté que la résistivité des films diminuait de manière significative lorsque la température de recuit augmentait progressivement. Cette diminution était due à l'évolution alternante de la concentration des porteurs et la mobilité en raison de la génération des lacunes d'Oxygène dans les films et l'augmentation de leur cristallinité. L'utilisation de la spectroscopie photo électronique par les rayons X a montré que le recuit à une température critique de 600°C favorisait la formation de liaisons Zn-O, et un recuit à une température plus élevée (800°C) générait des lacunes d'Oxygène. Ceci entraînait une amélioration de la mobilité des films, en raison de l'augmentation de leur cristallinité, et de leur concentration des porteurs.

Certains auteurs ont étudié l'influence de l'incorporation de l'Hydrogène pendant le dépôt. Addonizio et al. [254] ont pulvérisé du AZO avec de l'Argon (Ar) pur et un mélange gazeux d'Ar/H₂. Ils ont montré qu'une faible dilution d'Hydrogène était capable de produire une amélioration notable de la conductivité par l'activation des dopants Al. La structure en colonne était maintenue à une faible dilution d'Hydrogène, mais dégradée par la suite en domaine de forme sphérique, si la dilution était plus élevée. La mobilité des porteurs de charge était limitée à faible dilution, en particulier par les phonons acoustiques et les impuretés ionisées diffusées. A haute dilution, les joints de grains limitaient le transport des charges. D'autres groupes ont étudié l'amélioration des propriétés électriques et optiques par l'incorporation d'Hydrogène au cours de la pulvérisation cathodique [255-258] ou par l'incorporation d'un courant conducteur [259].

CHAPITRE III

TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

1. Introduction

Dans ce chapitre, nous détaillerons les principales techniques de caractérisation de surface utilisées. Nous verrons à travers quelques rappels théoriques, l'intérêt qu'elles présentent et les informations qu'elles peuvent fournir pour la caractérisation de nos échantillons.

2. Techniques de caractérisation

2.1. Techniques de caractérisation structurales et morphologiques

2.1.1. La diffraction des rayons X (DRX)

La diffractométrie des rayons X (DRX) est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X par la matière. Les rayons X, comme toutes les ondes électromagnétiques, provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau dans les atomes; ces oscillations induites provoquent une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence, ce phénomène est connu sous le nom de *diffusion de Rayleigh*. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important ou très faible des photons X, ces variations selon les directions forment le phénomène de *diffraction des rayons X* [260, 261]. Ce phénomène découvert par Max Von Laue (prix Nobel en 1914) a été, par la suite, longuement étudié par Sir William Henry Bragg et son fils Sir William Laurence Bragg (prix Nobel commun en 1915). Puisque la longueur d'onde des rayons X est de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques Å), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « *pics de diffraction* », peuvent être déterminées très simplement par la formule suivante, dite *loi de Bragg* :

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

Avec : d : la distance inter-réticulaire (la distance entre deux plans cristallographiques) ;

θ : l'angle d'incidence des Rayons X ;

n : l'ordre de diffraction (nombre entier);

λ : la longueur d'onde des rayons X.

A partir des diffractogrammes obtenus, on peut identifier plusieurs paramètres :

➤ *Les phases* : en comparant les spectres obtenues (positions et intensité des raies diffractées) avec les spectres de phases connues de composées de référence stockés dans la base de données PDF (Powder Diffraction File).

➤ *Les orientations préférentielles* : à partir des coefficients de texture (TC) des différents pics du spectre.

- *Les paramètres de mailles* : à partir des positions des pics.
- *La taille des grains* : en calculant les largeurs des pics à mi-hauteur ou FWHM (Full Width at Half Maximum).

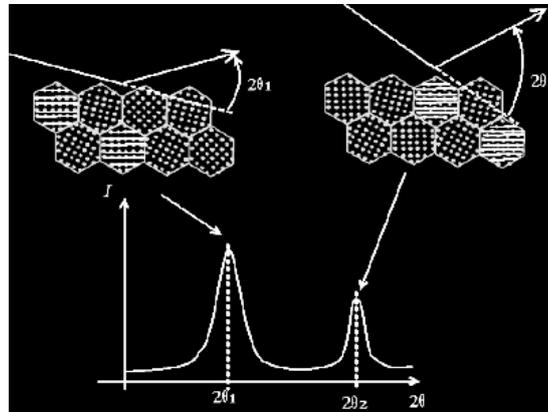


Figure III.1: Représentation du diffractogramme basé sur la loi de Bragg. [262].

2.1.2. La Microscopie à Force Atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM) est une méthode qui permet la caractérisation des propriétés physiques d'un matériau à l'échelle nanométrique, en faisant une cartographie tridimensionnelle. Son principe repose sur la détection des forces atomiques (celles de Van Der Waals et les forces électrostatiques) s'exerçant entre la surface de l'échantillon et une pointe à faible rayon de courbure. La pointe est placée au bout d'un levier flexible fixé sur un levier piézoélectrique, qui s'étend ou se rétracte dans le but de conserver le contact avec la surface de l'échantillon. Cette technique peut fonctionner à l'air ambiant, sous vide, ou bien dans les liquides (eau et solvants).

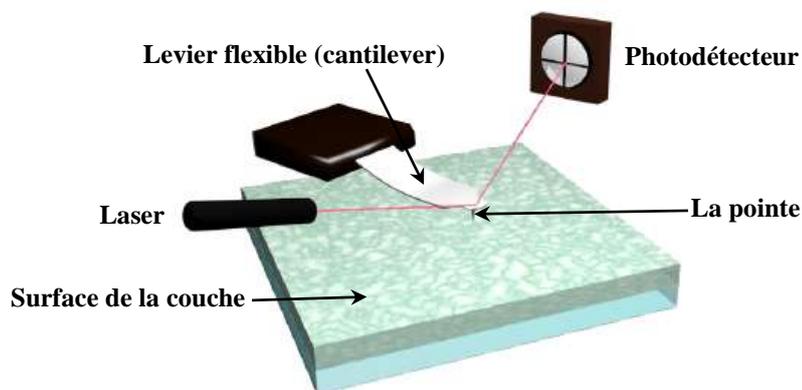


Figure III.2 : Schéma récapitulatif d'un microscope à force atomique [263].

On distingue deux modes d'utilisation de l'AFM :

- **Le mode contact** : correspond au cas où la pointe est systématiquement en contact doux avec la surface. En mode contact, les principales forces d'interaction entre la pointe et la

surface sont des forces répulsives de très courte portée (quelques nm au maximum). En mode contact, deux modes d'imagerie sont possibles : *le mode hauteur et le mode force*.

Le mode hauteur (ou le mode à force constante) est le plus couramment utilisé. La déflexion du microlevier est maintenue constante par une boucle d'asservissement, qui pilote le déplacement de la céramique piézo-électrique sous l'échantillon. Les lignes d'équiforces sont donc interprétées comme la topographie de l'échantillon et le contraste de l'image est dû uniquement au déplacement en « z » du piézo. Dans *le mode force (ou mode à hauteur constante)*, la hauteur de l'échantillon est maintenue constante et la déflexion du microlevier est enregistrée. Ce mode donne également des informations topographiques, mais son inconvénient est que les échantillons utilisés doivent avoir une rugosité très faible afin à ce que le microlevier puisse suivre la surface sans être endommagé. Ici le contraste de l'image est uniquement dû aux variations locales des forces. Ce mode est généralement utilisé pour obtenir des images à l'échelle atomique [264].

➤ **Le mode vibrant (Tapping)** : la pointe est en vibration permanente et touche l'échantillon uniquement au plus bas de la déflexion. Ce mode permet une meilleure résolution latérale (de 1 à 5nm), et permet d'analyser les polymères, les échantillons biologiques, et fonctionne en milieu liquide [264].

2.2. Techniques de caractérisation optique

2.2.1. L'ellipsométrie

L'ellipsométrie est une technique optique consacrée à la mesure des propriétés diélectriques de films minces. Cette technique rapide et non destructive peut fournir des informations sur l'épaisseur et d'autres paramètres des films, et cela suivant le modèle utilisé pour ajuster les spectres mesurés. Le principe est basé sur la mesure de la variation de l'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface d'un échantillon [265, 266]. Cette technique est réputée pour sa sensibilité élevée, sa gamme étendue de mesure, et permet une mesure en temps réel dans des processus très complexes.

Un ellipsomètre standard (figure III.3-a) est constitué de deux bras optiques et un porte-échantillon. Le premier bras comporte une source de lumière, et un polariseur. Le second bras (ou le bras de sortie) comporte un deuxième polariseur appelé analyseur et un détecteur qui peut être un dispositif à canal unique (photodiode, photomultiplicateur...), ou multicanaux (une CCD couplée à un spectromètre). Il peut y avoir éventuellement d'autres composants intégrés dans cette configuration basique. C'est pour ça qu'actuellement plusieurs configurations d'ellipsomètres sont proposées, illustrées dans la figure ci-dessous.

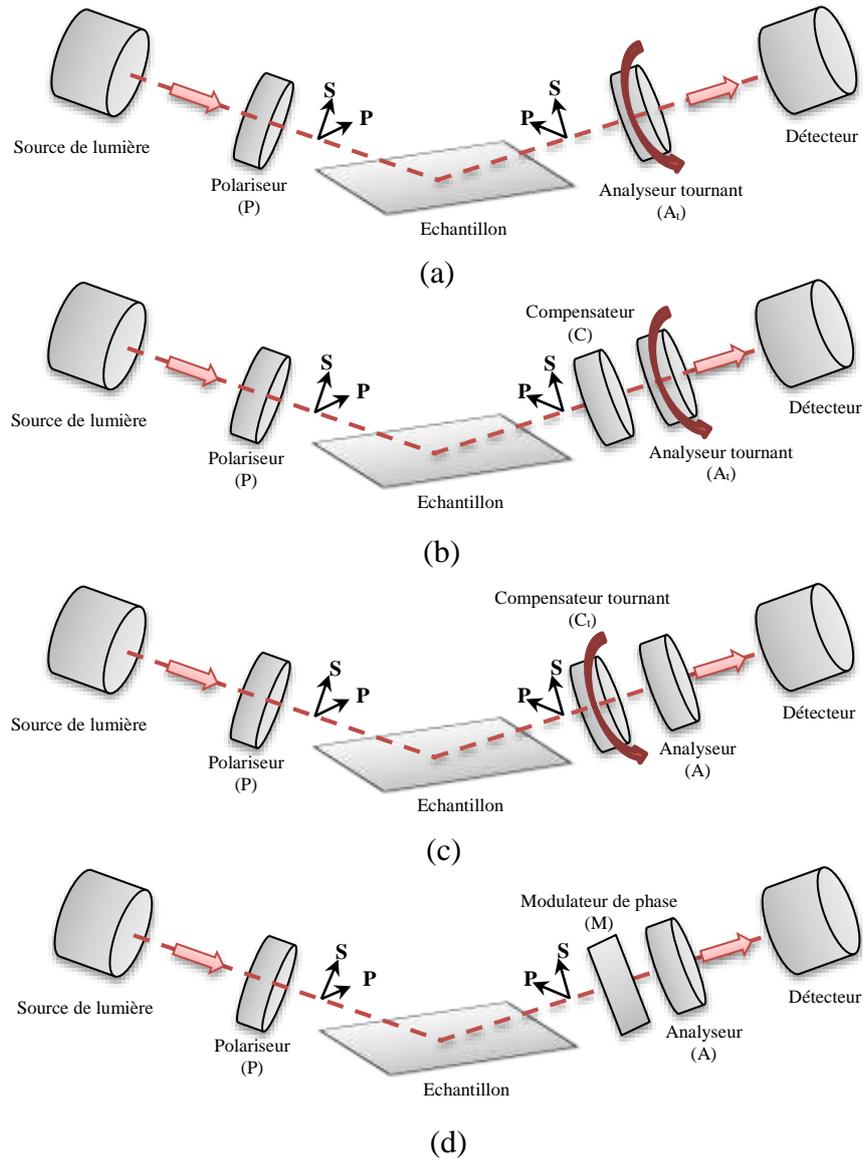


Figure III.3 : Les configurations optiques d'ellipsomètres : (a) Ellipsomètre à analyseur tournant (PEA_t), (b) Ellipsomètre à analyseur tournant avec compensateur ($PECA_t$), (c) Ellipsomètre à compensateur tournant ($PECA$), (d) Ellipsomètre à modulation de phase ($PEMA$) [267].

Pour chaque configuration, on distingue deux types : *l'ellipsométrie à une longueur d'onde*, qui utilise une source monochromatique et *l'ellipsométrie spectroscopique (SE)* qui utilise une source polychromatique, permettant ainsi d'analyser les structures multicouches complexes, les couches non homogènes, les couches anisotropes et beaucoup plus [268].

Afin de mieux comprendre le principe, considérons une onde plane en incidence oblique sur un échantillon. Son champ électrique sera décomposé selon deux directions propres : une perpendiculaire au plan d'incidence (E_{si}), l'autre parallèle à ce plan (E_{pi}). Après réflexion, l'onde polarisée linéairement sera polarisée elliptiquement, on aura [265] :

$$\begin{cases} \rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \psi e^{i\Delta} \\ r_p = \frac{E_{pr}}{E_{pi}} \text{ et } r_s = \frac{E_{sr}}{E_{si}} \end{cases} \quad (\text{III.2})$$

avec : $\tan \psi = \left| \frac{r_p}{r_s} \right|$: représente respectivement le rapport des coefficients de réflexion parallèle et perpendiculaire.

$\Delta = \delta_p - \delta_s$: représente la différence de phase introduite par la réflexion.

E_{pr} , E_{pi} : représentent respectivement l'amplitude du champ électrique réfléchi et incident pour l'onde parallèle au plan d'incidence.

E_{sr} , E_{si} : sont respectivement les amplitudes du champ électrique réfléchi et incident pour l'onde perpendiculaire au plan d'incidence.

r_p et r_s : sont successivement les coefficients de réflexion parallèle et perpendiculaire.

L'ellipsomètre spectroscopique (SE) mesure les valeurs des angles ellipsométriques ψ et Δ ; calculés à partir des intensités réfléchies par l'échantillon ; en fonction de la longueur d'onde (λ). Afin d'évaluer les paramètres optiques : l'indice de réfraction complexe (n , k), la permittivité diélectrique complexe (ϵ_1 , ϵ_2), la dépolarisation (p), et l'épaisseur des échantillons mono et multicouches, il est nécessaire d'effectuer l'analyse des données ellipsométrique suivant trois étapes : la modélisation de la fonction diélectrique (FD), la construction d'un modèle optique et l'extraction des paramètres optiques (figure III.4).

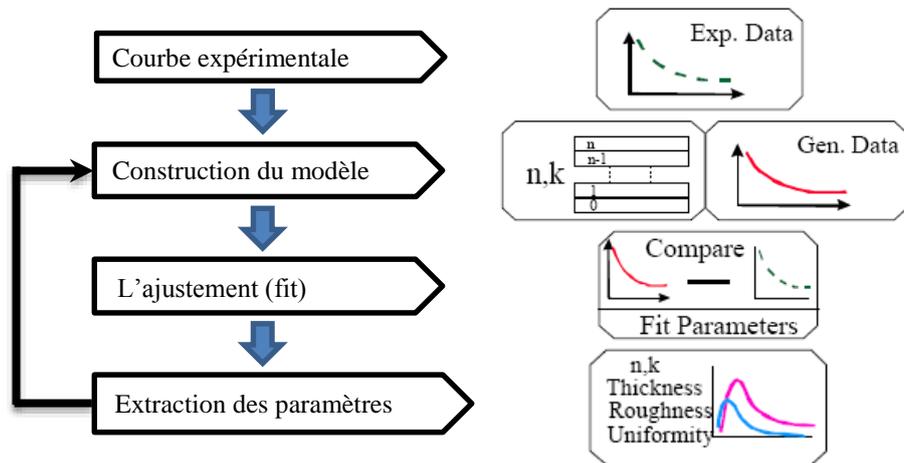


Figure III.4: L'organigramme de la procédure d'analyse.

Il est mentionné dans la littérature [267] que les deux paramètres ψ et Δ varient généralement en fonction des constantes optiques et l'épaisseur de film, suivant la nature des couches minces : transparentes ou absorbantes. Trois modèles sont proposés pour le calcul de $\rho(\psi, \Delta)$:

➤ **Le modèle (air/substrat) :** si on considère le cas où ψ et Δ sont déterminés par la réflexion de la lumière à l'interface (air/échantillon), et en supposant que l'échantillon est composé d'un substrat avec une épaisseur infinie. En utilisant l'équation (III.2) et les équations de Fresnel [265], on obtient :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \psi e^{i\Delta} = \left(\frac{N_1 \cos \theta_0 - N_0 \cos \theta_1}{N_1 \cos \theta_0 + N_0 \cos \theta_1} \right) / \left(\frac{N_0 \cos \theta_0 - N_1 \cos \theta_1}{N_0 \cos \theta_0 + N_1 \cos \theta_1} \right) \quad (\text{III.3})$$

N_0, N_1 sont respectivement les indices de réfraction complexes de l'air ($N_0 = 1 + 0i$), et de l'échantillon.

θ_0, θ_1 sont respectivement l'angle d'incidence et de réfraction.

r_p, r_s sont respectivement les coefficients de réflexion complexes parallèles et perpendiculaires.

➤ **le modèle monocouche (air/couche mince/substrat):**

Ce modèle est représenté par la figure (III.5), ρ est donnée par la formule suivante [269]:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \psi e^{i\Delta} = \left(\frac{r_{01,p} + r_{12,p} \exp(-i2\beta)}{1 + r_{01,p} r_{12,p} \exp(-i2\beta)} \right) / \left(\frac{r_{01,s} + r_{12,s} \exp(-i2\beta)}{1 + r_{01,s} r_{12,s} \exp(-i2\beta)} \right) \quad (\text{III.4})$$

Avec : $r_{01,p}$, $r_{12,p}$: sont respectivement les coefficients de réflexion parallèles (air/couche) et (couche/substrat).

$r_{01,s}$, $r_{12,s}$: sont respectivement les coefficients de réflexion perpendiculaires (air/couche) et (couche/substrat).

β : la phase due à l'épaisseur ($\beta = 2\pi d N_1 \cos \theta_1 / \lambda$).

d : l'épaisseur de la couche.

λ : la longueur d'onde.

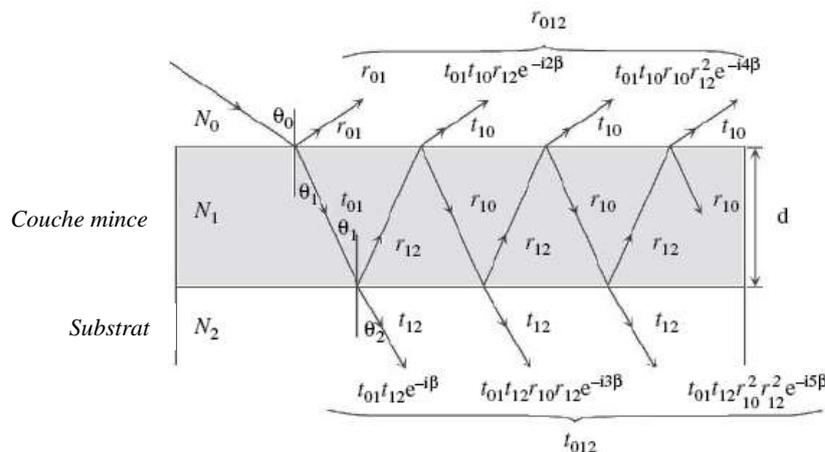


Figure III.5: Modèle d'interface optique d'une structure milieu ambiant/couche/substrat. Dans la figure $r_{jk}(t_{jk})$ représentent les amplitudes des coefficients de réflexion (de transmission) de chaque interface [267].

➤ **Le modèle multicouches (air/ couche1/couche2/ /substrat)**

Le calcul se fait de la même manière que celui du modèle monocouche. La figure (III.6-a) montre un modèle constitué de deux couches minces sur un substrat.

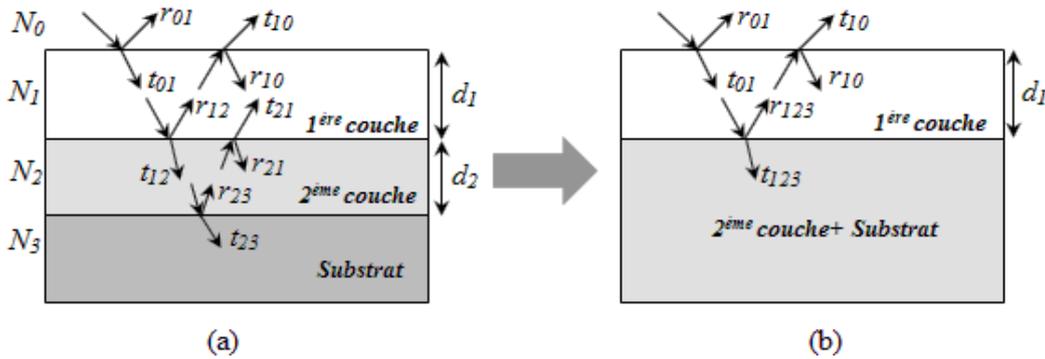


Figure III.6: Méthode de calcul dans une structure multicouche [267].

Comme le montre la figure (III.6-b), on procède tout d'abord au calcul des coefficients de la seconde couche et le substrat au même temps. Les coefficients de Fresnel sont donnés par :

$$\begin{cases} r_{123} = \frac{r_{12} + r_{23} \exp(-i2\beta_2)}{1 + r_{12} \cdot r_{23} \exp(-i2\beta_2)} \\ t_{123} = \frac{t_{12} t_{23} \exp(-i\beta_2)}{1 + r_{12} \cdot r_{23} \exp(-i2\beta_2)} \end{cases} \quad (\text{III.5})$$

β_2 : est la variation de phase donnée par $\beta_2 = 2\pi d_2 N_2 \cos\theta_2 / \lambda$, où d_2 est l'épaisseur de la seconde couche.

À partir de de r_{123} et t_{123} on obtient les amplitudes des coefficients de Fresnel comme suit :

$$\begin{cases} r_{0123} = \frac{r_{01} + r_{123} \exp(-i2\beta_1)}{1 + r_{01} \cdot r_{123} \exp(-i2\beta_1)} \\ t_{0123} = \frac{t_{01} t_{123} \exp(-i\beta_1)}{1 + r_{01} \cdot r_{123} \exp(-i2\beta_1)} \end{cases} \quad (\text{III.6})$$

Avec, $\beta_1 = 2\pi d_1 N_1 \cos\theta_1 / \lambda$, où d_1 est l'épaisseur de la première couche.

En remplaçant les valeurs de ces coefficients dans l'équation (III.2), on obtient la valeur de ρ :

$$\rho = \frac{r_{0123,p}}{r_{0123,s}} = \tan\psi e^{i\Delta} \quad (\text{III.7})$$

En suivant cette même méthode, nous pouvons effectuer le calcul pour un nombre de couches supérieures à 2.

2.2.2. La photoluminescence (PL)

L'émission lumineuse de n'importe quel processus autre que le rayonnement du corps noir s'appelle *la luminescence*. La luminescence est un processus non-équilibré qui a besoin d'une source d'excitation, telle qu'un laser ou une lampe. Selon les sources d'excitation, nous

distinguons entre la photoluminescence (PL) qui exige l'excitation optique, l'électroluminescence (EL) qui a comme source d'excitation le courant électrique et la cathodoluminescence (CL) qui résulte d'un bombardement d'électrons.

Le principe de la PL est d'exciter des électrons de la bande de valence avec un photon d'une énergie supérieure, de telle sorte qu'ils se retrouvent dans la bande de conduction. L'excitation fait donc passer les électrons vers un état d'énergie supérieure avant qu'ils ne reviennent vers un niveau énergétique plus bas avec émission d'un photon. Après un temps très court (de l'ordre de 10 nanosecondes, qui peut cependant être allongé à des minutes voire des heures), l'électron se recombine et retourne dans la bande de valence en émettant d'un phonon (lorsque le matériau est à gap indirect), d'un photon ou dans certains cas d'un électron Auger. La PL s'intéresse uniquement au cas où un photon est émis [270].

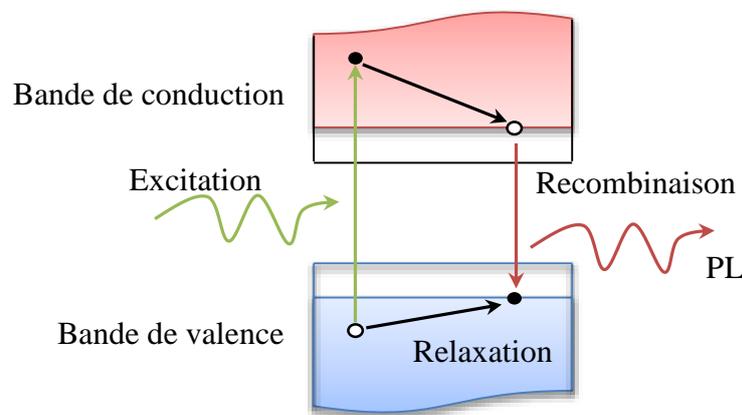


Figure III.7: Le principe de la photoluminescence.

Au cours d'une mesure PL, l'énergie d'excitation est maintenue fixe alors que l'énergie de détection est balayée. La luminescence émise par le matériau est ainsi collectée, et l'intensité enregistrée en fonction de l'énergie émise des photons, sous la forme d'un spectre.

A partir de ce spectre obtenu, on peut déduire : la taille de la bande de gap, les niveaux d'impureté, les propriétés de l'interface et de la surface, ainsi que la densité des états et les états excitoniques. On peut aussi récolter des informations qui concernent la structure électronique, en appliquant des champs magnétiques et électriques d'une façon commandée, ou bien étudier l'effet d'une pression mécanique sur un matériau en exerçant des forces mécaniques externes par exemple. Aussi, la PL est particulièrement utile dans l'analyse des défauts et des états d'impuretés discrets.

La PL est considéré comme l'une des méthodes expérimentales intensivement utilisée dans la physique des semi-conducteurs, et particulièrement les matériaux possédant un large-band gap, pour les raisons suivantes [271-274] :

- Elle est non destructive, puisqu'elle est basée sur des processus optiques purs.
- Elle n'exige aucune préparation des échantillons.
- Elle est hautement sensible.
- Les informations récoltées sur la structure électronique dans le semi-conducteur peuvent être déduites expérimentalement.

L'inconvénient de la PL est qu'elle est relié à la recombinaison radiative, donc il est très difficile d'investiguer les processus non-radiatives, et aussi de caractériser les matériaux ayant une qualité médiocre.

2.2.3. La spectroscopie UV-Visible- IR

La spectroscopie ou spectrophotométrie consiste à mesurer les rayonnements magnétiques émis, absorbés ou diffusés par la matière. Les spectrophotomètres sont le plus souvent à double faisceau. Comme le montre la figure (III-8), les éléments de base le constituant sont une source lumineuse, un support pour l'échantillon, un monochromateur (généralement équipé d'un réseau de diffraction) afin de séparer les différentes longueurs d'ondes de la lumière, et un détecteur. Les sources de lumière utilisées couvrent généralement trois domaines spectraux : l'ultraviolet [200nm-400nm], le visible [400nm-750nm] et le proche infrarouge [750nm-1400nm].

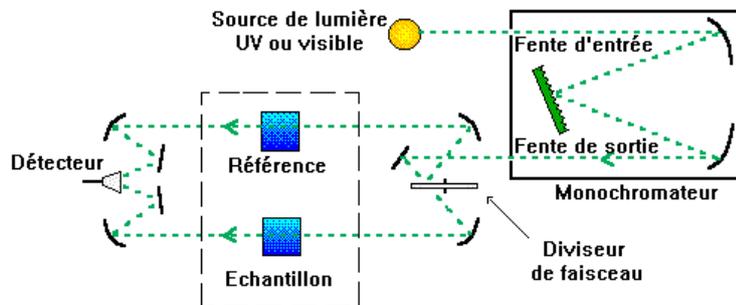


Figure III.8: Schéma représentant le principe d'un spectrophotomètre [275].

Cet instrument mesure l'intensité de la lumière qui passe à travers un échantillon (couche mince sur un substrat par exemple), et la compare à l'intensité de la lumière qui passe dans un échantillon de référence (le substrat uniquement). Le spectre mesuré par l'instrument est le plus souvent présenté comme une fonction de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde, donnée par la relation suivante :

$$A = \log_{10} (I_0/I_T) = -\log_{10} (T) \quad \text{(III.8)}$$

A : est définie comme étant l'absorbance.

T : est la transmittance ($T = I_T/I_0 \leq 1$).

A partir des courbes de transmission obtenues, on peut définir plusieurs paramètres optiques soit par extrapolation soit par calcul, comme : le gap optique, l'énergie d'Urbach, l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption et le coefficient d'extinction, etc...

2.3. Techniques de caractérisation électrique :

2.3.1. La méthode des quatre pointes :

C'est une méthode simple et rapide qui mesure la résistivité des couches minces. Elle est basée sur l'utilisation de quatre pointes (sondes) équidistantes en contact direct avec la surface de l'échantillon, placées soit linéairement, soit sous forme d'un carré. Le principe de la mesure est simple, il suffit d'injecter un courant (I) aux deux points extrêmes et de mesurer la tension (V) au niveau des deux points internes (figure III.9).

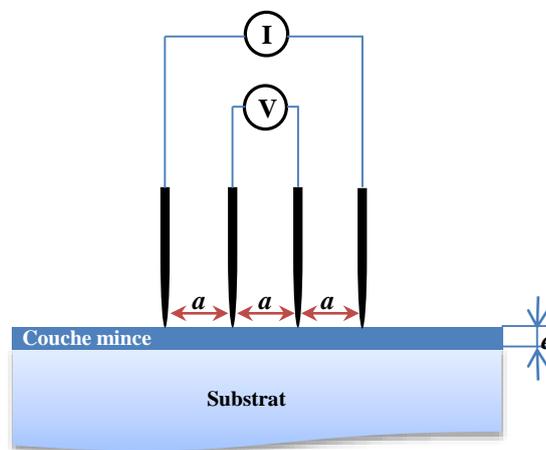


Figure III.9 : Schéma représentatif du principe de la méthode des quatre pointes.

Puis, en exploitant la loi d'Ohm, nous pouvons déterminer directement la résistance carrée pour ensuite déduire la valeur de la résistivité. La formule utilisée pour le calcul est la suivante :

$$R_{\square}[\Omega] = C_f \frac{V}{I} \quad (\text{III.9})$$

C_f : est un facteur qui traduit la dispersion des lignes de courant entre deux pointes, il dépend de la géométrie et les dimensions des matériaux.

Dans le cas général : $C_f \cong 4.532$ si les quatre pointes sont alignées, et $C_f \cong 9.06$ si les 4 pointes forment un carré.

CHAPITRE IV

PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES ET INTERPRÉTATIONS

1. Introduction

Actuellement, l'objectif principal de développement de nouveaux matériaux TCO est de trouver des nouvelles structures offrant une faible résistivité et une transmittance très élevée dans le domaine visible. Récemment la combinaison entre les matériaux diélectriques, conducteurs et semi-conducteurs a permis de fabriquer des structures multicouches (TCO/Métal/TCO) offrant des performances opto-électriques élevées [276-278].

Ces structures sont influencées par plusieurs facteurs qui peuvent améliorer efficacement les performances opto-électriques, comme : la nature et le pourcentage du dopant utilisé [279, 280], ainsi que la nature et l'épaisseur de la couche métallique.

D'après la littérature, nous avons pu identifier les épaisseurs des structures mono et multicouches à base de couches minces de ZnO, d'AZO (ZnO dopé Al) et de couches métalliques (Ag, Cu, Au, Al..), ainsi que les pourcentages de dopage par l'Aluminium offrant les meilleurs performances opto-électriques, à partir des structures : AZO [281-283], ZnO/Métal/ZnO [284-289] et AZO/Métal/AZO [290-294]. Ces recherches ont montré que le rôle de la couche métallique consistait à améliorer la conductivité et filtrer les longueurs d'onde ultraviolettes (UV) et infrarouges (IR), par conséquent celle-ci diminuait considérablement la transmittance. Ces structures sont obtenues par différentes techniques : la déposition par laser pulsé (PLD) [295], la technique Sol gel [296], le spray pyrolyse [297], l'arc cathodique sous vide [298] et la pulvérisation cathodique [299, 300].

Dans notre étude, notre choix s'est porté à étudier quatre structures : deux structures monocouches ZnO/verre et ZnO dopé Al (AZO)/verre et deux structures multicouches ZnO/Al/ZnO/verre et AZO/Al/AZO/verre.

Cette étude a été acheminée suivant trois étapes :

- *1^{ère} étape* : l'élaboration des structures monocouches (ZnO et ZnO dopé Aluminium à 0.5%) et les structures multicouches (ZnO/Al/ZnO et AZO/ Al/ AZO) déposées sur du verre, en utilisant la technique de pulvérisation cathodique en mode DC.
- *2^{ème} étape* : Caractérisation structurelles, morphologiques, optiques et électriques des structures élaborées, et discussion des résultats obtenus.
- *3^{ème} étape* : Etude de l'effet du recuit à l'air sur les structures multicouches offrant les meilleures performances opto-électrique.

2. Élaboration des couches

2.1. Choix de la technique et des paramètres de dépôt

Fang et al. [301] ont pu élaborer des couches minces de ZnO et d'AZO déposées sur du verre par la technique de pulvérisation cathodique en mode DC dont le seuil de transmission dépasse 90% dans le domaine visible, supérieure à celle obtenue par beaucoup d'autres techniques de dépôt. Cette technique de dépôt utilisée a permis d'obtenir des couches uniformes et très pures, en gardant un meilleur contrôle en temps réel sur les épaisseurs de dépôt.

Certains recherches ont rapporté que le dopage du ZnO par l'Aluminium à 0.5% permettait d'améliorer efficacement les performances opto-électriques des structures [302,303].

Aussi, les études sur des structures multicouches ZnO/Métal/ZnO et AZO/Métal/AZO ont montré que l'épaisseur optimale de la couche sandwich métallique qui donnait les meilleurs performances opto-électriques était approximativement 5nm [276,277,304]. D'autres études récentes effectuées sur ces mêmes structures multicouches utilisant comme couches sandwich des métaux (Al, Cu et Ag), ont démontré que l'épaisseur de 10nm fournissait aussi des performances élevées [285,292, 305].

Pour ceci, on a opté pour la technique de pulvérisation cathodique en mode DC comme méthode de dépôt pour réaliser nos structures mono et multicouches. Le dopage du ZnO l'Aluminium choisi pour élaborer les couches AZO était 0.5%. Les épaisseurs choisis de la couche métallique d'Al étaient 5nm et 10nm.

2.2. Elaboration des échantillons

L'élaboration de nos couches a été le fruit d'une collaboration entre deux universités : l'université Ferhat Abbas (Sétif 1) en Algérie et l'université technique d'Ilmenau en Allemagne.

2.2.1. Dispositif expérimental de dépôt

Dans cette étude, l'appareillage utilisé pour l'élaboration des couches minces est un bâti de pulvérisation cathodique (Magnetron Sputtering) model LA440S de Ardenne Anlagentechnik GmbH travaillant en mode DC (la figure IV.1), appartenant à l'institut de génie des matériaux (université technique d'Ilmenau- Allemagne). Ce système possède deux sources cathodiques de 90mm de diamètre. Les cibles sont fixées à environ 50mm sous un porte-substrat rotatif.

Figure IV.1 : Le bâti de pulvérisation cathodique.



Le processus du dépôt ; comme il a été expliqué dans le chapitre II ; peut se définir en premier comme étant l'éjection d'atomes superficiels d'une cible par des atomes ionisés d'un gaz neutre, puis le transfert de ces atomes éjectés sur un substrat. Ce processus se déroule dans une enceinte pompée à vide, où sont placés la cible et le substrat. Dans notre cas, les ions de bombardement sont créés à partir du gaz Argon.

2.2.2. Préparation des substrats

Avant d'entamer les procédures de déposition, les substrats de différentes dimensions (100mm × 100mm et 40mm × 40mm) ont été nettoyés et traités. Ce procédé avait comme objectif principal d'assurer une bonne adhésion des couches déposées sur le substrat en verre Corning. Dans notre travail, les substrats utilisés ont été dégraissés et nettoyés des impuretés par deux bains successifs : l'acétone ou le méthanol puis l'iso-propanol. Ensuite, ils ont été rincés avec une eau désionisée et séchés par un flux d'azote. Préalablement avant chaque dépôt, la surface de nos substrats est nettoyée par un plasma d'Argon pendant 1 minute, et une pré-pulvérisation des cibles est effectuée afin d'une part de nettoyer la surface des cibles, et d'autre part de stabiliser le taux de pulvérisation des différentes espèces de la cible.

2.2.3. Elaboration des échantillons

Les cibles utilisées pour le dépôt étaient de compositions différentes : la première cible représentait du ZnO pur, la deuxième cible était du ZnO dopé avec 0.5% d'Al₂O₃ et la troisième était une cible d'Aluminium pur. Ces cibles ont été fabriquées à partir de deux poudres : l'oxyde de zinc (99.99%, réf : 255750 Aldrich) et de l'Aluminium Al₂O₃ (≥98 %,

réf : 11028 Sigma-Aldrich). Les trois cibles ont été placées à 50 mm du substrat en verre Corning. Avant la déposition, le vide de la chambre de pulvérisation a été pompé à 3.7×10^{-7} Torr à l'aide d'une pompe à diffusion cryogénique soutenue par une pompe à palette rotative. En maintenant ce vide exercé, les couches ont été déposées successivement sur les substrats à la température ambiante. La puissance électrique exercée pour la déposition des couches minces ZnO et AZO était 70W, tandis qu'elle était de 100W pour les couches d'Aluminium. Le dépôt des films a été effectué à la pression de 4.3×10^{-3} Torr, et les taux d'écoulements du gaz d'Argon et de l'Oxygène nécessaires pour la formation des couches ZnO et AZO étaient respectivement de 29.9 et 0.12 sccm (standard cubic centimeters per minute), par contre celui de l'Argon pour former les couches l'Al était égal à 80 sccm. Comme le montre le tableau (IV.1), deux séries d'échantillons ont été obtenues en variant uniquement les deux paramètres de déposition : le temps et la puissance électrique exercée.

Tableau IV.1 : Les conditions de déposition des échantillons élaborés.

	Echantillons	Conditions de déposition (Temps de dépôt : Puissance électrique exercée)
Série A	A-1 : ZnO(50nm)/verre	(60 s: 70 W)
	A-2 : ZnO(25nm)/Al(5nm)/ZnO(25nm)/verre	(30s: 70W, et 7s: 100 W)
	A-3 : ZnO(50nm)/Al (10nm)/ZnO(50nm)/verre	(60s: 70 W et 14s:100 W)
Série B	B-1 : AZO(50nm)/verre	(60 s: 70 W)
	B-2 : AZO(25nm)/Al(5nm)/AZO(25nm)/verre	(30s: 70W, et 7s: 100 W)
	B-3 : AZO(50nm)/Al (10nm)/AZO(50nm)/verre	(60s: 70 W et 14s:100 W)

3. Caractérisation des échantillons élaborés

3.1. Caractérisation structurelles et morphologiques

3.1.1. Caractérisation par la diffraction des rayons X

Dans ce travail, la diffraction des rayons X (DRX) a été réalisée en incidence rasante au centre de développement des technologies avancées (CDTA), au moyen d'un diffractomètre modèle Bruker D8 Advance (figure IV.2) .Cet appareil utilise une radiation $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5406$ Å), alimenté par une tension de 40 kV et un courant de 40 mA. A partir des diagrammes de diffraction ou diffractogrammes obtenus, on a identifié plusieurs paramètres (les phases cristallines, les contraintes, la texture, la taille des monocristaux ou les grains,...).

Figure IV.2 : Le diffractomètre à rayon X utilisé :
Modèle Bruker D8 Advance.



Les échantillons de la première série (monocouche de ZnO et multicouches de ZnO et Al), ainsi que ceux de la deuxième série (monocouche de AZO et multicouches d'AZO et Al) étaient totalement irradiés (le faisceau est linéaire). L'intervalle de l'angle de diffraction (2θ) choisis est compris entre 25° et 70° avec un temps d'acquisition de 1s.

L'identification des pics dans spectres de diffraction obtenus pour les deux séries d'échantillons a été faite en utilisant les fiches internationales JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Ces fiches contiennent toutes les raies caractéristiques de chaque matériau et leurs positions angulaires, les valeurs des distances interréticulaires, les indices de Miller (hkl), le type du système cristallin et les paramètres de maille.

La figure (IV.3) montre le spectre DRX de la première et la deuxième série d'échantillons. Ces spectres montrent que tous les couches minces ZnO et AZO élaborées présentaient une structure hexagonale de type Wurtzite [277].

Tous les films élaborés présentent une structure cristalline et une orientation préférentielle dans la direction du plan (002) suivant l'axe c, perpendiculaire à la surface du substrat. Ce pic très intense a été observé très proche à l'angle de diffraction $2\theta=34.451^\circ$ (Fiche JCPDS 36-1451) pour les deux séries d'échantillon. On notera aussi l'apparition d'un pic de faible intensité correspondant au plan de diffraction (103) très proche à l'angle de diffraction $2\theta=62.921^\circ$ (Fiche JCPDS 36-1451), pour les deux séries d'échantillon. Ces résultats sont en concordance avec d'autres travaux [306,307].

D'après les diffractogrammes des structures multicouches, il est évident que l'intensité des pics (002) et (103) croit considérablement avec l'augmentation des épaisseurs des couches ZnO et AZO. Cela peut s'expliquer par l'amélioration de la cristallinité de ces films.

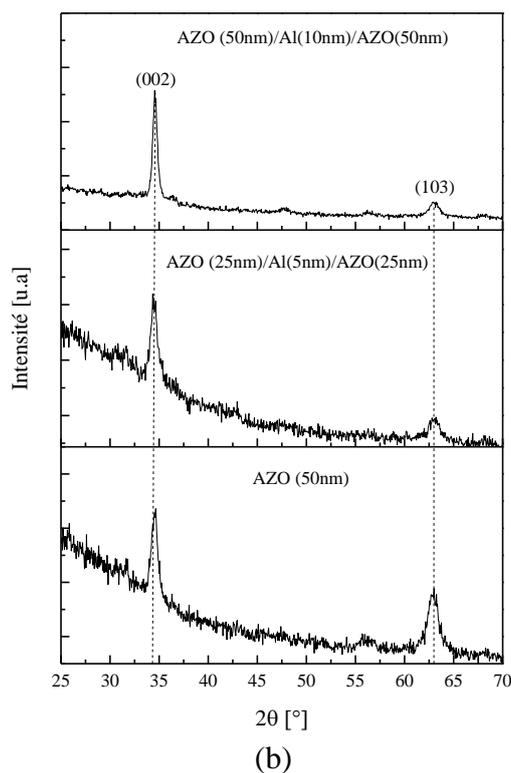
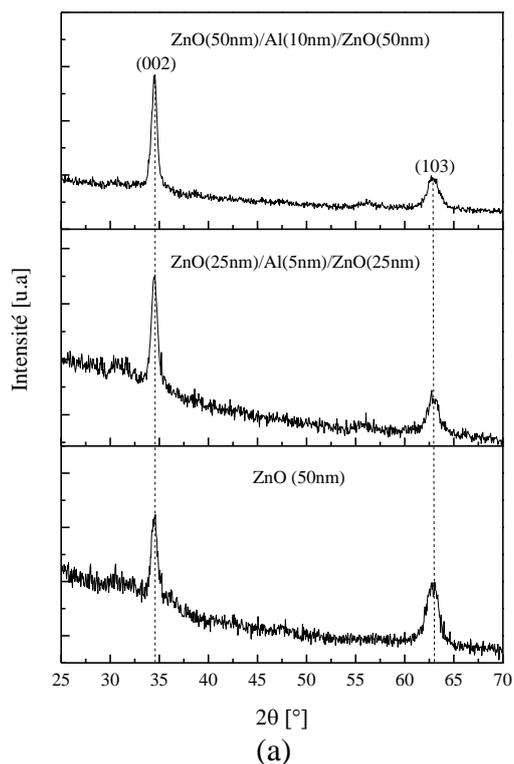


Figure IV.3 : Les spectres de diffraction des rayons X : (a) la série d'échantillons A, (b) la série d'échantillons B.

Pour le cas de la deuxième série d'échantillon, les diagrammes n'affichent aucun pic indiquant la présence de l'Al ou de l' Al_2O_3 . Trois hypothèses sont envisageables : cette absence est peut être due au faible dopage par l' Al_2O_3 (0.5%) [280]. La deuxième hypothèse

est peut être attribuée au remplacement du zinc substitutionnel par l'Aluminium dans la maille hexagonale, ou à la ségrégation de l'Aluminium vers les régions non cristallines dans les joints de grain [308]. La troisième hypothèse possible est peut être attribuée aux faibles épaisseurs des couches d'Aluminium (5 et 10 nm), par rapport à celles des couches AZO (2×25nm et 2×50 nm) [285].

Un matériau polycristallin est composé d'une multitude de grains (domaines cristallisés considérés comme des monocristaux), eux-mêmes sont constitués d'empilements de plans cristallins. Ces plans sont définis par leurs indices de Miller (hkl), caractérisant l'orientation du réseau par rapport à la maille cristalline élémentaire, et par leurs distances interréticulaires d_{hkl} . Ces distances peuvent être mesurées par diffraction des rayons X, en utilisant la loi de Bragg :

$$\lambda = 2 \cdot d_{hkl} \sin\theta \quad (\text{IV.1})$$

Dans la structure hexagonale Wurtzite du ZnO, la distance interréticulaire d_{hkl} est liée aux paramètres de maille c , ainsi qu'aux indices de Miller par la relation suivante :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{IV.2})$$

Avec : $c = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = \frac{\lambda}{\sin\theta}$ [pour l'orientation (002)].

➤ *Calcul des contraintes dans la couche*

La contrainte dans un film mince se développe principalement durant le processus de dépôt, elle se compose de deux éléments: la contrainte extrinsèque et la contrainte intrinsèque.

La contrainte extrinsèque est la composante de contrainte provoquée par un changement des conditions externes sur le substrat. Par exemple, la plupart des films ont un coefficient de dilatation thermique différent de celui du substrat, de sorte que lorsque les températures changent, le film et le substrat se dilatent ou se contractent différemment. Cependant, une contrainte se développe à la fois dans le film et le substrat, puisqu'ils sont liés ensemble. Étant donné que les films sont généralement déposés à des températures supérieures à la température ambiante, le processus de refroidissement après le dépôt introduira une composante thermique de contrainte dans la plupart des films.

La contrainte intrinsèque est la composante de la contrainte dans le film causée par le processus de dépôt lui-même, elle est aussi appelée « *contrainte de croissance* ». Celle-ci ; pour la plupart des matériaux ; peut être contrôlé en variant les paramètres de dépôt, telles

que : la pression de dépôt, la puissance, la température du substrat, etc. La contrainte totale exercée sur le film sera la somme des contraintes intrinsèques et extrinsèques [309].

Dans cette étude, la contrainte thermique (extrinsèque) était négligeable car notre dépôt a été effectué à la température ambiante (<30°C) [310], donc on s'intéressait uniquement au calcul de la contrainte intrinsèque. En comparant les valeurs des paramètres de maille (a et c) de la couche élaborée avec les valeurs théoriques obtenues à partir des fiches JCPDS-ASTM, on a pu déduire la valeur et le type des contraintes dans la couche.

Il est bien connu que l'effet des contraintes se traduit sur les diffractogrammes par un déplacement des pics de diffraction. Les contraintes internes peuvent être calculées à partir des expressions ci-dessous, en considérant que (c_0) est le paramètre de maille pour un cristal de ZnO non contraint et (c) est celui d'un cristal contraint, [301, 311] :

$$\sigma = \left(2C_{13} - \frac{(C_{11}+C_{12}) \cdot C_{33}^{couche}}{C_{13}} \right) \varepsilon_{zz} \quad (IV.3)$$

$$\text{Avec :} \quad C_{33}^{couche} = \frac{0,99C_{33}^{cristal}}{(1-\varepsilon_{zz})^4} \quad \text{et} \quad \varepsilon_{zz} = \frac{c_0 - c}{c_0}$$

Les constantes C_{11} , C_{12} , C_{13} et C_{33} ont pour valeurs respectivement 209.7, 121.1, 105.1, et 210.9 GPa [312].

➤ *Calcul de la taille des grains*

La diminution de la largeur à mi-hauteur (FWHM : full width at half maximum) est généralement un signe d'une amélioration de la qualité du cristal, cela se traduit par une augmentation de la taille des grains des films ZnO et AZO. La formule de Scherrer (IV.4) permet d'estimer la taille (D) d'un très petit cristal ou grain à partir de la largeur de la raie de diffraction [313] :

$$D = 0.9\lambda / \omega \cos\theta \quad (IV.4)$$

Où ω est la FWHM du pic de diffraction sélectionné en [radian], θ est l'angle de Bragg en [°] et λ est la longueur d'onde des rayons X (= 0.15406 nm).

Le tableau (IV.2) et la figure (IV.4) représentent les propriétés structurales du pic (002) des couches minces ZnO et AZO, calculées à partir des diffractogrammes de la figure (IV.3).

D'après la figure (IV.4), on a constaté que le paramètre de maille (c) des structures multicouches ZnO/Al/ZnO de la première série d'échantillons est semblable à celui de la structure monocouche ZnO. Les valeurs de (c) obtenues sont très proche de la valeur indiquée par la Fiche JCPDS 36-1451, qu'est de $c_0 = 5.20661 \text{ \AA}$. Pour la deuxième série d'échantillons, la valeur de c des structures AZO/Al/AZO diminue uniquement pour la structure B-3, due aux contraintes internes compressives exercées.

Tableau IV.2 : Les propriétés structurales des couches minces ZnO et AZO calculées à partir des diffractogrammes.

Ech.	2 θ [degré]	FWHM [degré]	Paramètre de maille c [Å]	Contrainte interne σ [GPa]	Taille du grain D [nm]
A-1	34.49	0.716	5.197	-0.808	11.1
A-2	34.49	0.697	5.197	-0.808	11.4
A-3	34.49	0.651	5.197	-0.808	12.2
B-1	34.51	0.793	5.194	-1.098	10.0
B-2	34.47	0.745	5.200	-0.572	10.7
B-3	34.58	0.548	5.184	-1.991	14.5

D'après le tableau ci-dessus, les structures multicouches A-2 et A-3 ne présentent aucune contrainte par rapport à la structure monocouche A-1. Les structures multicouche de la série B présentent des contraintes compressives par rapport à la structure monocouche B-1, dues au bombardement pendant le dépôt, produisant l'effet appelé *le martelage atomique* « Atomistic peening » [314]. Ce résultat est en conformité avec d'autres études, montrant que les contraintes internes dans les films déposés au moyen d'un procédé de pulvérisation sont de nature compressive [314, 309].

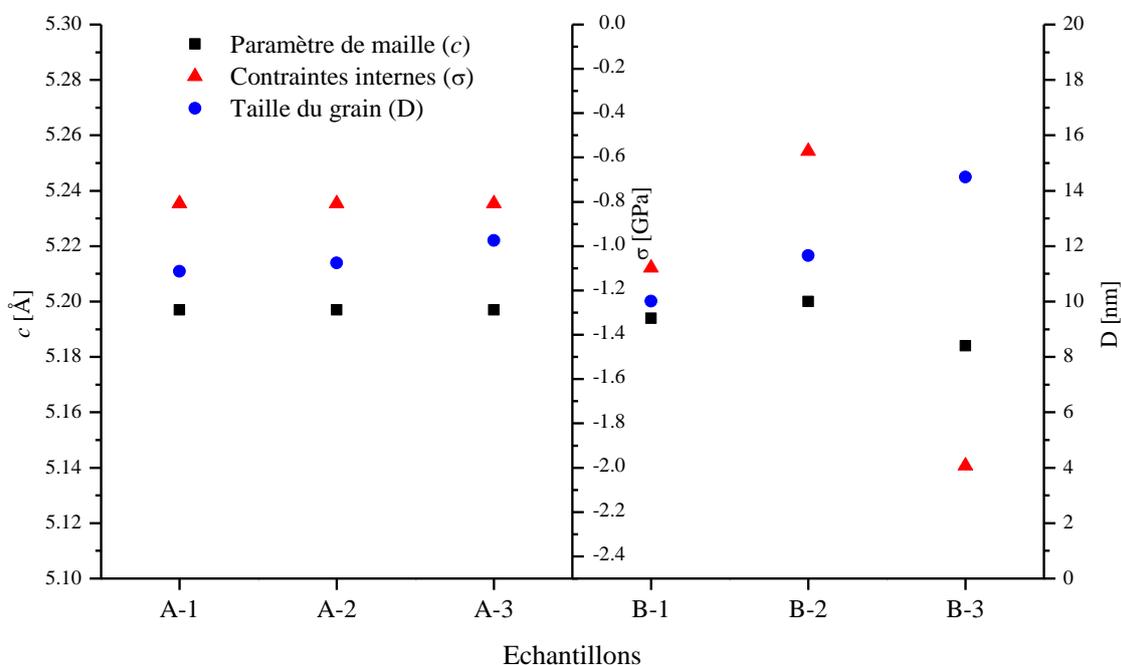


Figure IV.4 : Les propriétés physiques des échantillons élaborés obtenues à partir des spectres DRX.

D'après la figure (IV.4), on a constaté que cet effet était plus intensif dans les couches AZO, comme cela est bien indiqué dans la littérature [315].

La taille des cristallines dans les couches ZnO dans la première série était entre 11.1 et 12.2nm. Ce résultat confirme la bonne texturation des films, et le bon choix des paramètres de dépôt, puisque la variation était approximativement de l'ordre de 1nm.

Pour la deuxième série, la taille des grains de la couche AZO varient entre 10 et 14.5nm. Cette considérable variation par rapport à la première série est due à la détérioration de la cristallinité qui suggère que certains atomes d'Al préfèrent s'installer dans ou auprès des régions limites du grain Zn.

Généralement dans le ZnO dopé Al, le réseau cristallin de l'atome Zn est remplacé par l'atome d'Aluminium, en raison de la différence du rayon atomique entre l'atome du Zn ($r = 0.074$ nm) et celui de l'Al ($r = 0.054$ nm) [316]. Donc, le dopage avec l'Al ; associé à une formation de contraintes internes ; entraîne un désordre dans la maille et détériore ainsi la cristallinité des films. En outre, avec ces contraintes les grains de la couche AZO grossis plus facilement, ce qui explique l'augmentation significative de la taille des grains dans ces couches [317]. Ce résultat est en concordance avec d'autres travaux utilisant le même procédé de déposition [318].

Dans les deux séries d'échantillons, la plus grande valeur observée correspond aux couches d'épaisseurs (50/10/50nm) due à l'augmentation de l'épaisseur, puisque le temps de déposition est plus long, ainsi les grains ont plus de temps pour grossir [319].

3.1.2. Caractérisation morphologique par microscopie à force atomique (AFM)

La rugosité de surface des couches minces TCO est l'une des propriétés les plus importantes dans nombreuses applications optoélectroniques. Il est connu qu'une faible rugosité d'une surface transparente permet de réduire la dispersion de la lumière incidente, ce qui réduit les pertes de propagation et augmente ainsi la transmission.

Les mesures de rugosité de nos échantillons ont été effectuées au moyen d'un microscope à force atomique (Modèle : Nano-RTMAFM, Pacific Nanotechnology), appartenant au laboratoire d'optique appliqué (UFAS- Sétif1) (figure IV.5). Les résultats obtenus sont traités au moyen du logiciel NanoRule⁺ 2.0. Les paramètres de mesure sont :

- Le balayage a été effectué suivant deux surfaces : ($10.14\mu\text{m} \times 10.14\mu\text{m}$) et ($2.34\mu\text{m} \times 2.34\mu\text{m}$), afin de faire une comparaison entre les paramètres de rugosité.
- La fréquence de répétition était 0.5Hz.



Figure IV.5: AFM Modèle : Nano-R™ AFM, Pacific Nanotechnology.

Les images en 3D et la racine du carré de la rugosité moyenne (RMS : the root mean square roughness) R_q ainsi que la rugosité moyenne (R_a) des surfaces balayées ont été calculées.

La rugosité RMS est définie comme étant l'écart type de la hauteur dans la surface balayée, elle est calculée à partir de la formule suivante [320] :

$$R_q(RMS) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Z_i - \bar{Z})^2}{N}} \quad (IV.5)$$

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

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

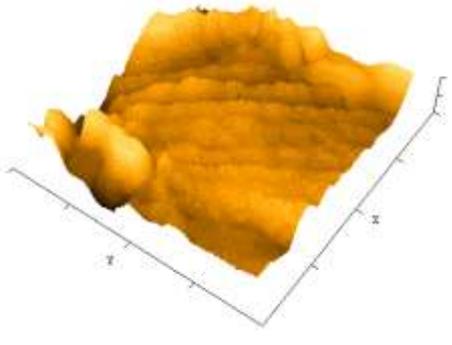
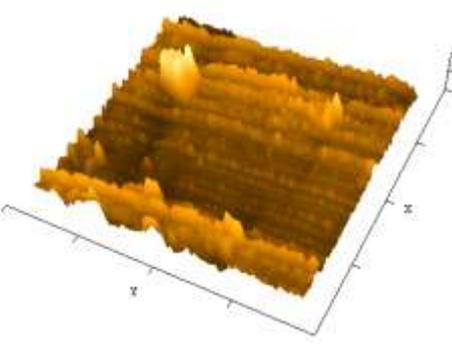
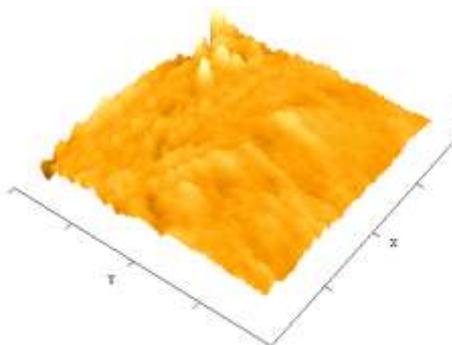
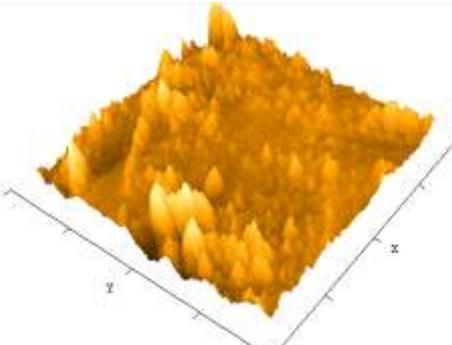
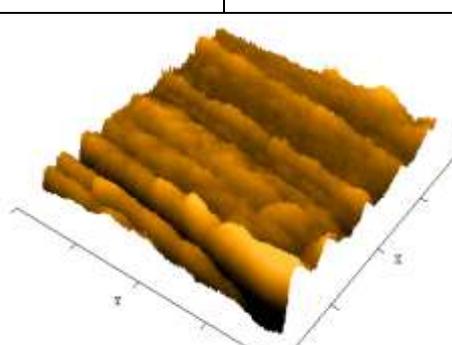
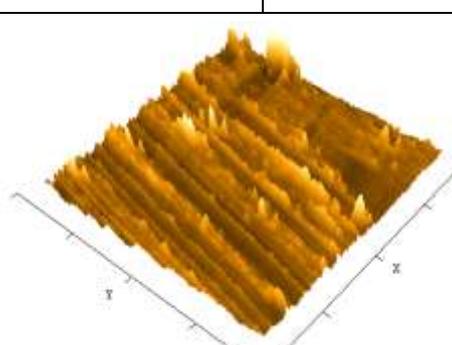
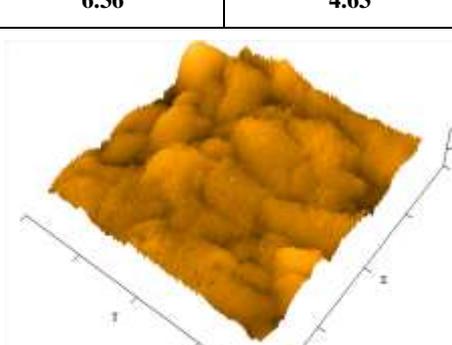
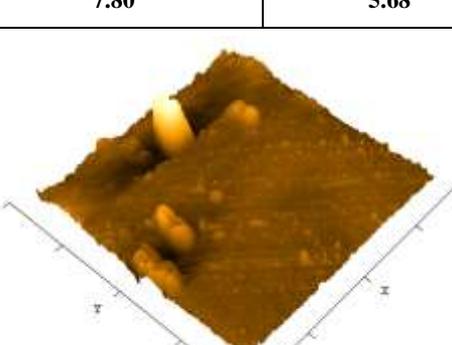
N : est le nombre de point dans la surface balayée.

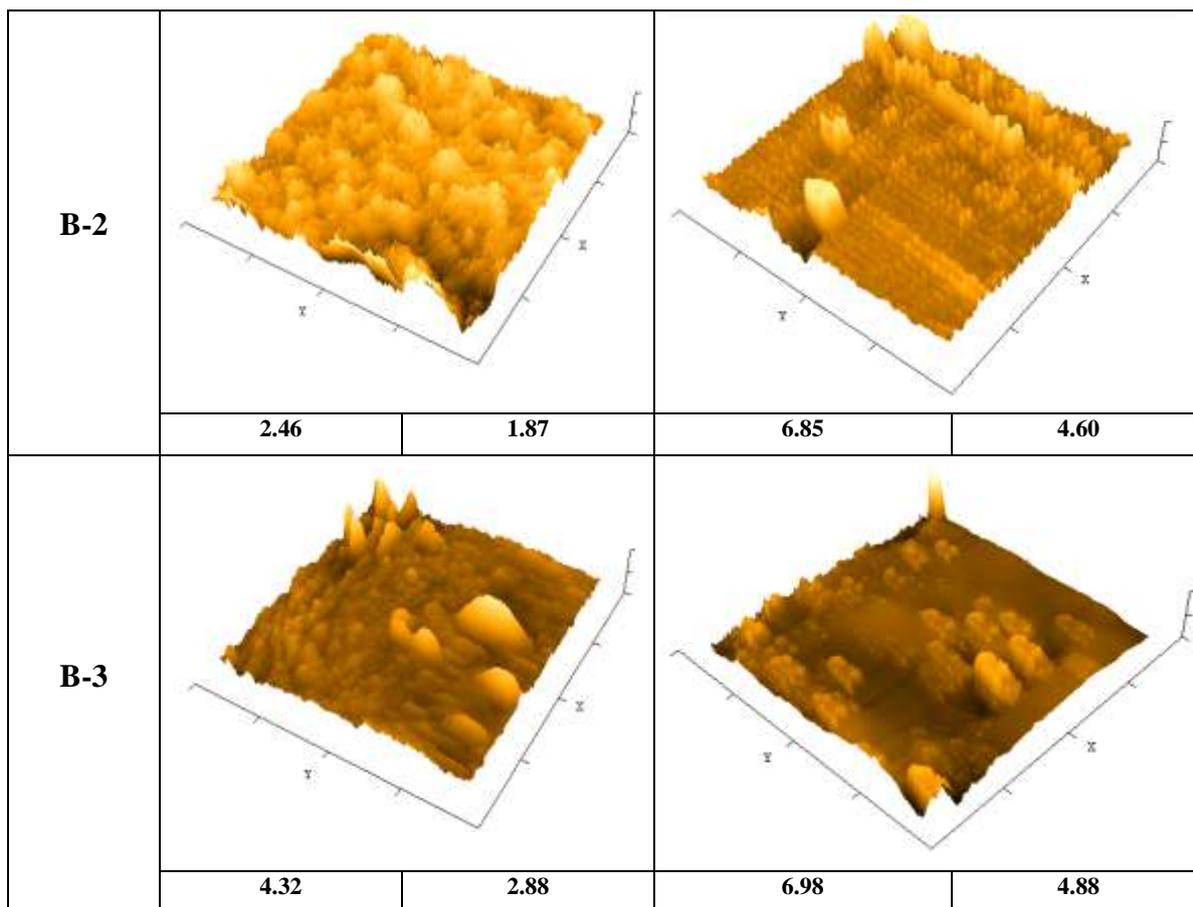
La rugosité moyenne exprime l'écart en hauteur, elle est donnée par [314] :

$$R_a = \frac{\sum_{i=1}^N (Z_i - \bar{Z})}{N} \quad (IV.6)$$

Les images en 3D ainsi que les valeurs des rugosités obtenues de la première et la deuxième série d'échantillons sont présentées dans le tableau (IV.3).

Tableau IV.3 : Les images 3D et les valeurs des rugosités calculées obtenues par AFM.

Echantillon	Surface de balayage (2.34µm×2.34µm)		Surface de balayage (10.14µm×10.14µm)			
	R _q (RMS) [nm]	R _a [nm]	R _q (RMS) [nm]	R _a [nm]		
A-1			10.54	7.90	14.78	10.96
A-2			2.99	2.06	11.41	7.93
A-3			6.36	4.63	7.80	5.68
B-1			5.02	4.09	7.63	10.79



La figure (IV.6) montre les diagrammes de variation des rugosités RMS et R_a des deux séries d'échantillons pour les surfaces de balayage ($10.14\mu\text{m}\times 10.14\mu\text{m}$) et ($2.34\mu\text{m}\times 2.34\mu\text{m}$).

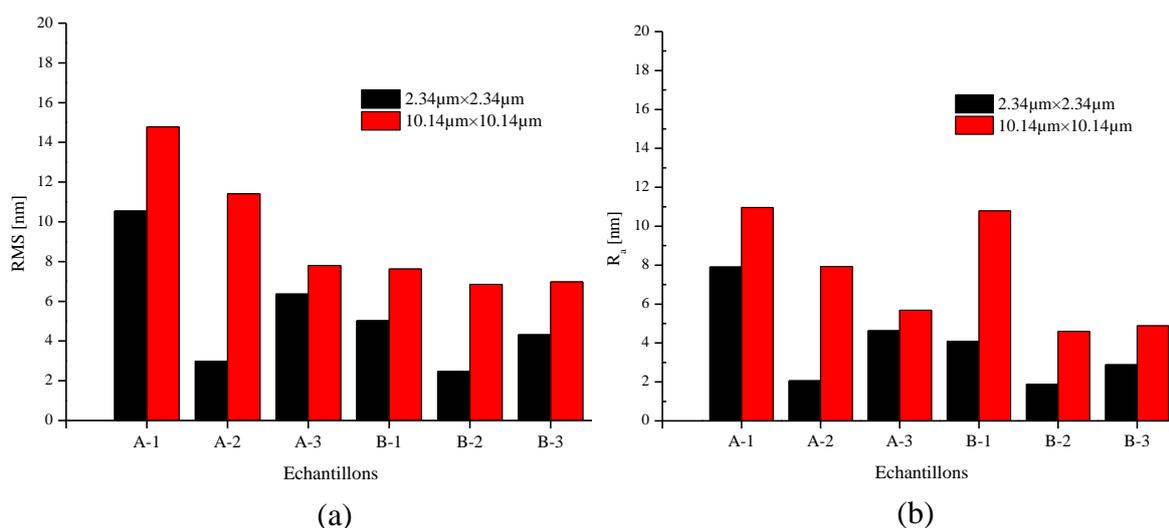


Figure IV.6 : (a) La rugosité R_q (RMS), (b) La rugosité arithmétique R_a .

D'après la figure (IV.6), Il est clair que pour tous les échantillons, les rugosités obtenues pour la surface de balayage ($10.14 \times 10.14 \mu\text{m}$) sont largement supérieures à ceux correspondant à la surface balayage ($2.34 \mu\text{m} \times 2.34 \mu\text{m}$). Cela permet de déduire que la rugosité mesurée dépend fortement de la surface de balayage.

- **La surface de balayage ($2.34 \mu\text{m} \times 2.34 \mu\text{m}$)** : les plus faibles valeurs des rugosités R_q (RMS) et R_a dans les deux séries d'échantillons sont ceux correspondant aux épaisseurs (25nm/5nm/25nm). Donc, plus l'épaisseur de l'échantillon augmente plus la rugosité augmente, ceci est expliqué par le fait de la formation d'une surface texturée avec des structures pyramidales. Cette similaire dépendance entre la rugosité et l'épaisseur a été également rapporté par d'autres recherches [321-325]. En plus, il a été constaté que les rugosités R_q et R_a des couches ZnO dopées par l'Al étaient plus faibles que celles de ceux non dopées. Cette diminution signifie que l'introduction de l'Aluminium en surface de la couche ZnO servie en tant qu'impuretés au cours du processus de croissance [326], et qu'à la fin du processus du dépôt, la surface de la couche devient lisse en raison de l'amélioration des sites de nucléation [327]. Ce résultat est en concordance avec d'autres recherches montrant que la rugosité de surface d'une couche ZnO diminue considérablement lorsque celle-ci est dopée par l'Al, et diminue encore plus lorsque la concentration de dopage augmente [327-330].

- **La surface de balayage ($10.14 \mu\text{m} \times 10.14 \mu\text{m}$)** : les plus faibles valeurs des rugosités R_q (RMS) et R_a dans la première série d'échantillons sont observées pour l'échantillon d'épaisseurs (50nm/10nm/50nm), dû à l'augmentation de la taille des grains et à la diminution des joints de grains, sans engendrée une augmentation des contraintes interne dans la couche (revoir la figure IV.4). Par contre pour la deuxième série, les plus faibles valeurs sont localisées pour l'échantillon d'épaisseurs (25nm/5nm/25nm). On a aussi constaté que les rugosités R_q et R_a des couches ZnO dopées par l'Al sont plus faibles que ceux non dopées dues aux mêmes raisons citées précédemment, donc cela confirme l'homogénéité de l'épaisseur.

3.2. Caractérisation optiques

3.2.1. Caractérisation par la spectroscopie UV-Visible- IR

Les mesures UV-visible-IR ont été effectuées au moyen d'un spectrophotomètre (Shimadzu UV-1700) appartenant au département de chimie et génie des procédés (UFAS-Sétif 1) (figure IV.7). Le balayage des longueurs d'onde a été effectué entre 200nm et 1100nm.



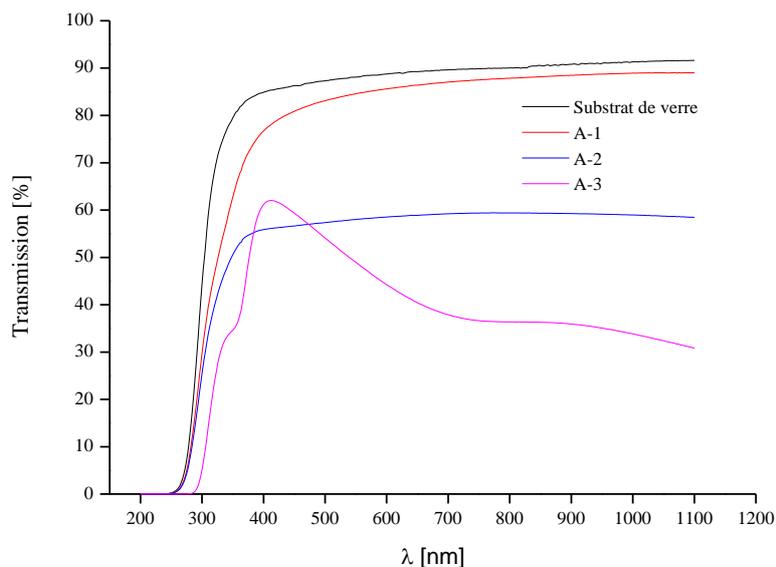
Figure IV.7: Le spectrophotomètre Shimadzu UV-1700.

La figure (IV.8) représente la transmission des échantillons élaborés en fonction de la longueur d'onde. Tout d'abord, nous avons effectué une comparaison entre les échantillons monocouches dopés et non dopés, puis entre les échantillons multicouches de même épaisseur dopés et non dopés.

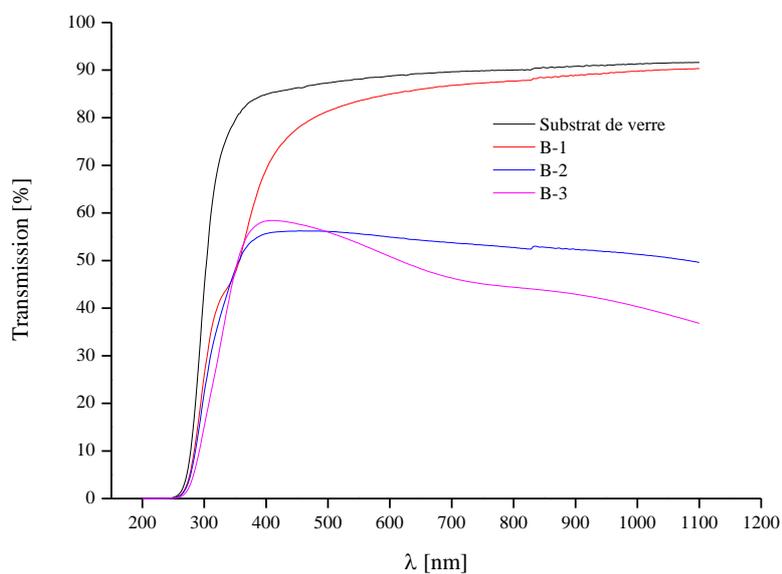
- **Les échantillons monocouches :** Les couches élaborées présentent une bonne transparence optique dans le domaine du visible [380-780nm]. Une légère diminution de la transmission a été observée lors de l'insertion de l'Aluminium dans la matrice du ZnO. L'absence de franges d'interférence dans ces spectres de transmission est liée aux mécanismes de diffusion.

En comparant les spectres des échantillons monocouches A-1 et B-1, on a remarqué que l'allure des courbes est presque semblable mais avec une plus faible intensité pour les échantillons dopés, cela est due au faible dopage utilisé (0.5% d'Al). En outre, tous les échantillons présentent une transmission comprise entre 60% et 87% dans le domaine visible [380-780nm], correspondant à une valeur moyenne de 84% pour l'échantillon A-1 et 82% pour l'échantillon B-1. Ces résultats sont conformes à ceux obtenus par d'autres auteurs [331, 332].

- **Les échantillons multicouches :** La théorie et l'expérience ont montré que la transmission optique est directement liée au nombre, et à l'épaisseur des couches déposées [333, 334]. En comparant les structures multicouches ZnO/Al/ZnO et AZO/Al/AZO ayant les mêmes épaisseurs, on a remarqué que l'allure des courbes est très semblable ; comme cela a été déjà signalé précédemment ; due toujours au faible dopage.



(a)



(b)

Figure IV.8 : Le spectre de transmission UV-Vis-IR des échantillons élaborés : (a) la série A, (b) la série B.

Les structures multicouches non dopées et dopées d'épaisseurs (25/5/25nm) présentent une transmission dans le domaine visible entre 53% et 60%, ceci correspond à une valeur moyenne de 58% pour l'échantillon A-2 et 55% pour l'échantillon B-2. Pour les mêmes structures multicouches non dopées et dopées d'épaisseurs (50/10/50nm), la transmission dans le domaine visible varie entre 36% et 62%, correspondant à une valeur moyenne de 47.4% pour l'échantillon A-3 et 52% pour l'échantillon B-3.

Donc on peut déduire que plus l'épaisseur des couches augmente plus la transmission diminue, due d'une part à l'augmentation du taux de réflexion du film d'Aluminium, puisqu'il

se comporte comme un miroir réfléchissant [290, 293]. Et d'autre part à l'absorption de la lumière, car plus d'électrons sont disponibles pour les transitions électroniques inter-bandes [335].

A noté que dans le début du domaine visible (entre 380 et 480nm), les multicouches dopés et non dopés d'épaisseurs (50/10/50nm) présentent des taux de transmission supérieurs à ceux d'épaisseurs (25/5/25nm), dues à l'augmentation de la couche d'Aluminium. La valeur maximale observée est égale à 62% (à 412nm), correspond au multicouche B-3.

Aussi, on a remarqué que l'allure des courbes multicouches est très semblable à celle des structures monocouches (AZO/FTO) élaborées par Benhaliliba et al. [336] et Fortunato et al. [280], due peut être aux faibles épaisseurs des couches d'Aluminium (5 et 10 nm), par rapport à celles des couches AZO (2×25nm et 2×50 nm) [285].

A partir des courbes de transmission obtenues, nous avons pu déterminer les paramètres optiques suivants : l'énergie de gap, l'énergie d'Urbach.

3.2.1.1. Le gap optique

Le gap optique nous informe sur la structure électronique des couches déposées. Il exprime les transitions énergétiques permises entre la bande de valence et la bande de conduction. On distingue deux types de semi-conducteurs : à gap direct et à gap indirect (figure IV.9).

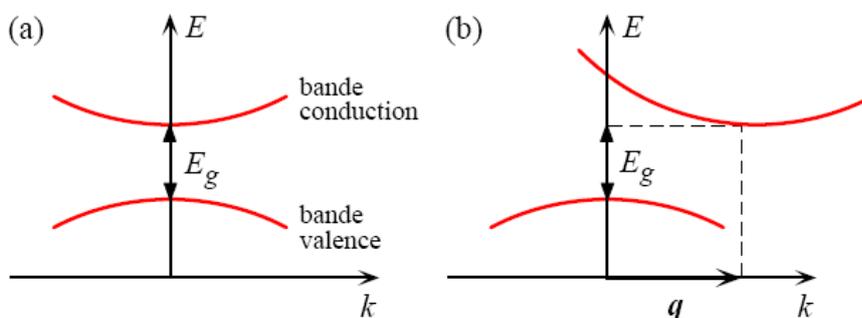


Figure IV.9: Structure de bande schématique d'un semi-conducteur : (a) à gap direct (b) à gap indirect [331].

On parle de semi-conducteurs à gap direct lorsque le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent à valeur voisine du vecteur d'onde. Inversement, on parle de semi-conducteur à gap indirect lorsque le maximum de bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent à des valeurs distinctes du vecteur d'onde k [332]. Dans le cas des applications TCOs, le gap optique des semi-conducteurs est généralement direct. Il peut être déduit par extrapolation à partir des formules suivantes [339]:

$$\begin{cases} (\alpha hv)^2 = A(hv - E_g) \\ \alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \end{cases} \quad (IV.7)$$

α : Le coefficient d'absorption en cm^{-1} .

d : L'épaisseur de la couche en cm.

T : La transmission mesurée.

A : Une constante exprimant le degré de désordre dans la structure solide amorphe.

E_g : Le gap optique en eV.

h : La constante de Planck ($=6.63 \times 10^{-34} \text{J.s}$)

ν : La fréquence (en Hertz) de l'onde électromagnétique associée au photon considéré.

$h\nu$: L'énergie du photon en eV.

Il faut noter que :

- Dans certains cas la mesure de l'énergie de gap par la spectroscopie peut être affectée par la liaison des nanoparticules à l'interface de la matrice, ainsi que la diffusion de Rayleigh. Donc, les différences sur les mesures de transmission et de réflexion peuvent être liées à la diffusion Rayleigh.

- L'équation (IV.7) est généralement utilisée pour calculer l'énergie de gap des films minces monocouche. Mais lorsqu'elle est utilisée pour des films minces multicouches, elle peut éventuellement mener à des résultats erronés à cause des interférences optiques et les autres propriétés de l'interaction entre la lumière et les couches. Beaucoup de travaux sur les structures ZnO/Métal/ZnO et AZO/Métal/AZO ont montré que lorsque l'épaisseur de la couche sandwich diminue, le gap optique obtenu sera très proche de celui de la structure monocouche ZnO ou AZO, et le calcul se fait en utilisant l'équation (IV.7) [284, 285, 340].

Les énergies du gap optique des structures monocouches et multicouches dopées et non dopées sont présentées dans la figure (IV.10). La valeur du gap optique obtenue pour les structures monocouches A-1 et B-1 sont respectivement égale à 3.47 et 3.15eV (figure IV.10-a). On a constaté que le dopage par l'Al diminue la largeur de la bande interdite des films minces AZO, comparés aux films minces ZnO. Cette diminution lors de l'insertion de l'Aluminium (Al) dans la matrice hôte de ZnO est peut-être due au désordre engendré par les défauts et les impuretés électroniques dans la matrice de ZnO [206]. Il a été rapporté [341-343] que les ions Al^{+3} créé un niveau de donneur au-dessous de la bande de conduction induisant une courbure au bord de la bande, réduisant ainsi la largeur de bande interdite. Les atomes d'Aluminium ne sont pas complètement absorbés par la matrice hôte du ZnO, donc certains atomes d'Al viennent se positionner sur la surface du ZnO sous la forme d' Al_2O_3 , donnant lieu à des états permis près de la bande de conduction dans la bande interdite [344].

Des résultats similaires ont été déjà rapportés pour la structure ZnO dopée Sn [342] et dopée In [343, 345], où les oxydes SnO₂ et In₂O₃ apparaissent sur les surfaces du ZnO dopé.

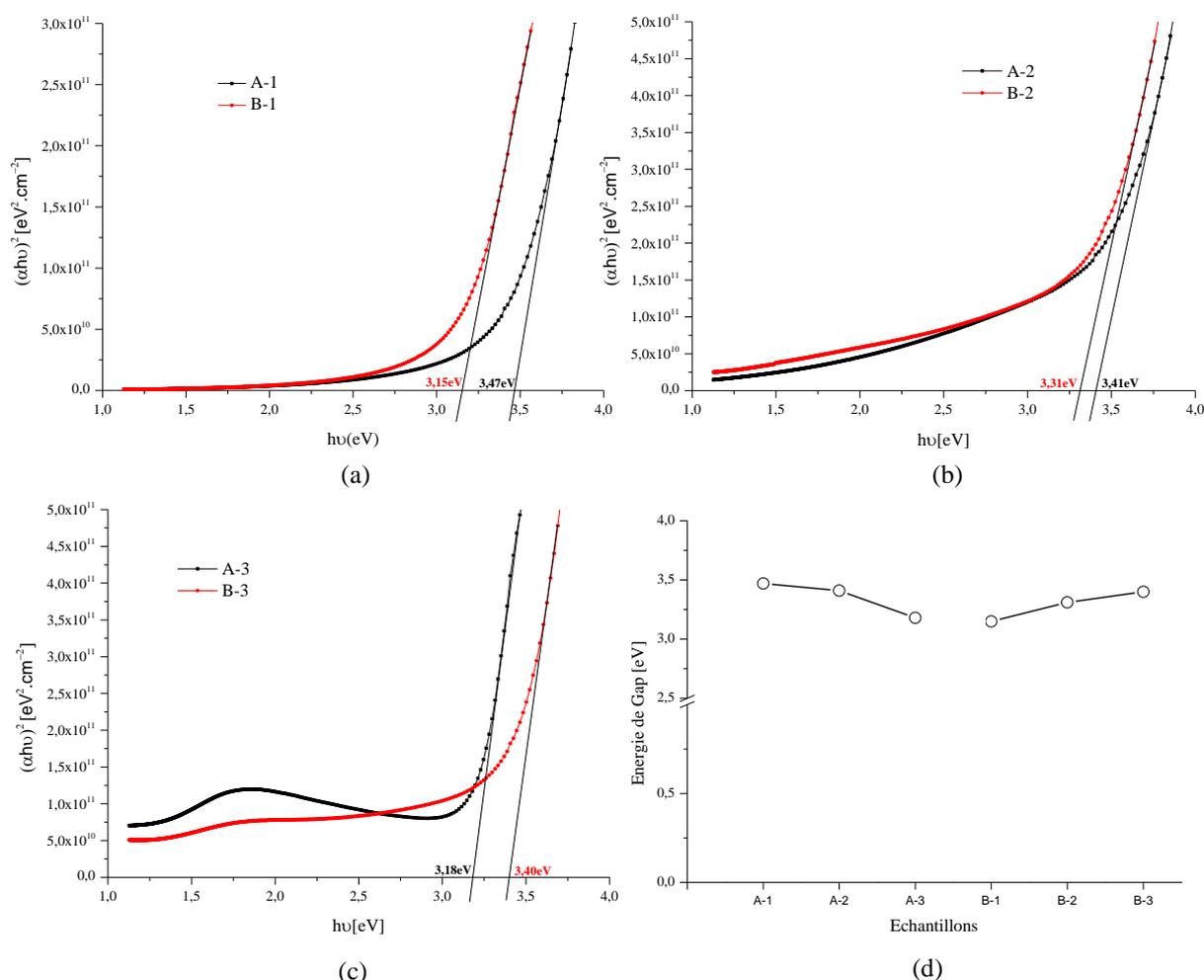


Figure IV.10: Détermination du gap d'énergie par extrapolation pour les échantillons : (a) A-1 et B-1, (b) A-2 et B-2, (c) A-3 et B-3, (d) Variation du gap optique en fonction des épaisseurs des couches ZnO, AZO et Al.

Le gap optique des structures multicouches A-2 et A-3 ; ayant les épaisseurs d'aluminium 5 et 10nm ; sont respectivement égale à 3.41 et 3.18eV (figure IV.10-d). Cette diminution du gap optique en fonction de l'augmentation de l'épaisseur des couches ZnO et de la couche métallique sandwich a été aussi rapportée par d'autres recherches [346-348].

Dans notre cas, nous avons procédé de la même manière pour le calcul de l'énergie de gap de nos structures multicouches, puisque les épaisseurs choisies de la couche sandwich d'Al sont très faibles.

Pour les structures multicouches A-2 et A-3, le transport des charges est assuré soit par la couche sandwich d'Al ou bien par les défauts intrinsèques tels que les sites vacants de l'Oxygène ou du Zn interstitiels. Par conséquent, la diminution observée ne peut pas être

expliquée sur la base de la combinaison entre la bande de conduction et les donneurs. Cependant, une des raisons les plus probables pour expliquer cette diminution, est la différence de fonctionnalité entre l'Al et le ZnO. Lorsque l'Al entre en contact avec le ZnO, les électrons de la couche ZnO émigrent vers la couche d'Al, induisant la création d'une région d'espace de charges négatives dans la couche ZnO, et d'une région d'espace de charges positives dans la couche d'Aluminium. En conséquence, un champ électrique orienté de la couche d'Aluminium vers la couche ZnO est créé. Ce champ électrique créé déplacera vers le bas ; au voisinage de l'interface (métal-oxyde) ; des deux bandes (de conduction et de valence) du ZnO. Ces effets peuvent provoquer un rétrécissement de la bande interdite donc une réduction de l'énergie de gap [346, 350].

Le gap optique des structures multicouches B-2 et B-3 ; ayant les épaisseurs d'Aluminium 5 et 10nm ; sont respectivement égale à 3.31 et 3.40 eV (figure IV.10-d). On notera que ces valeurs sont très proches de la valeur du gap optique du ZnO (3.37eV) [350,351]. D'après la figure (IV.10), on a constaté que l'allure de la courbe du gap optique allant de la structure monocouche B-1 jusqu'à la structure multicouche B-3 est croissante, semblable à celle rapportée par d'autres recherches [352, 353, 284]. Cette allure est expliquée par la contribution de la couche d'AZO, puisqu'il est mentionné dans la littérature [343, 354-356] que lorsque le ZnO est dopé avec des éléments du groupe III tels qu'Al, Ga et In, ceux-ci agissent comme des donateurs à charge unique en substituant le Zn. L'excès des porteurs fournis par les impuretés à la bande de conduction contribue à augmenter la conductivité électrique du ZnO. En outre, à cause de la faible densité des états de ZnO près du minimum de la bande de conduction, le bord de celle-ci sera rempli par les transporteurs excessifs générés par les impuretés, conduisant à un décalage des transitions optiques bande à bande vers le bleu, cet effet est connu sous le nom de Burstein- Moss (BM) [357, 358]. Donc, il est évident que suivant l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'Aluminium, la bande interdite des couches AZO subisse un décalage vers le bleu. Il ne faut pas oublié que la taille des nanocristallines et les contraintes internes dans les couches minces peuvent être aussi la source d'une augmentation du gap optique (E_g) [340].

En comparant les énergies de gap des multicouches ZnO/Al/ZnO et AZO/Al/AZO de mêmes épaisseurs, on a constaté que lorsque l'épaisseur de l'Aluminium est égale à 5nm (figure IV.10-b), l'énergie de gap de la structure multicouche non dopé reste supérieure à celle dopé, donc garde le même aspect que celui observé dans les structures monocouches (figure IV. 10-a). Cet aspect change complètement lorsque l'épaisseur de la couche d'Aluminium est égale à 10nm, puisque d'après la figure (IV.10-c) l'énergie de gap de la

structure dopée devient supérieure à celle non dopée, dû à l'effet Burstein-Moss (BM) cité précédemment.

3.2.1.2. L'énergie d'Urbach

Lors du dopage du ZnO par un métal, le gap optique est directement affecté, induisant la possibilité de disparition des frontières de la bande de valence (E_v) et de conduction (E_c). Ceci engendre la formation d'états localisés en queue de bande aux frontières de la bande interdite limitée par la bande de valence et la bande de conduction (figure IV.11). Cet écart exprime le désordre dans un matériau connu sous le nom d'énergie d'Urbach.

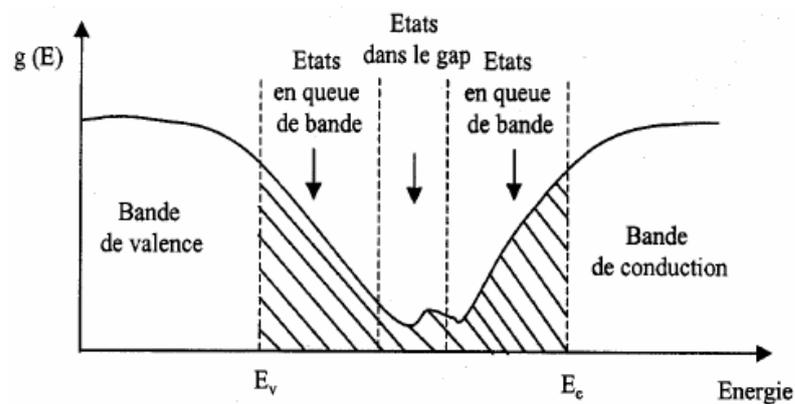


Figure IV.11 : Fonction de distribution des états d'énergie dans la bande de conduction et de valence [359].

Dans notre cas, on a observé que l'énergie du gap du ZnO dopé est inférieure à celle du ZnO, ceci a été attribué au désordre engendré par les défauts dans la matrice ZnO. Afin de confirmer cette hypothèse, on a calculé l'énergie d'Urbach. D'après la loi d'Urbach [360], l'expression du coefficient d'absorption (α) est donné par la formule :

$$\ln(\alpha) = \ln(\alpha_0) + \frac{hv}{E_u} \quad (IV.8)$$

E_u : l'énergie d'Urbach en eV.

hv : l'énergie du photon en eV.

E_u est défini en traçant le logarithme du coefficient d'absorption, et en suite en prenant l'inverse de la pente de la partie linéaire de la courbe tracée.

La figure (IV.12) montre la détermination de l'énergie d'Urbach par extrapolation pour les différents types d'échantillons élaborés, ainsi que la variation de celle-ci suivant l'épaisseur des couches ZnO, AZO et Al.

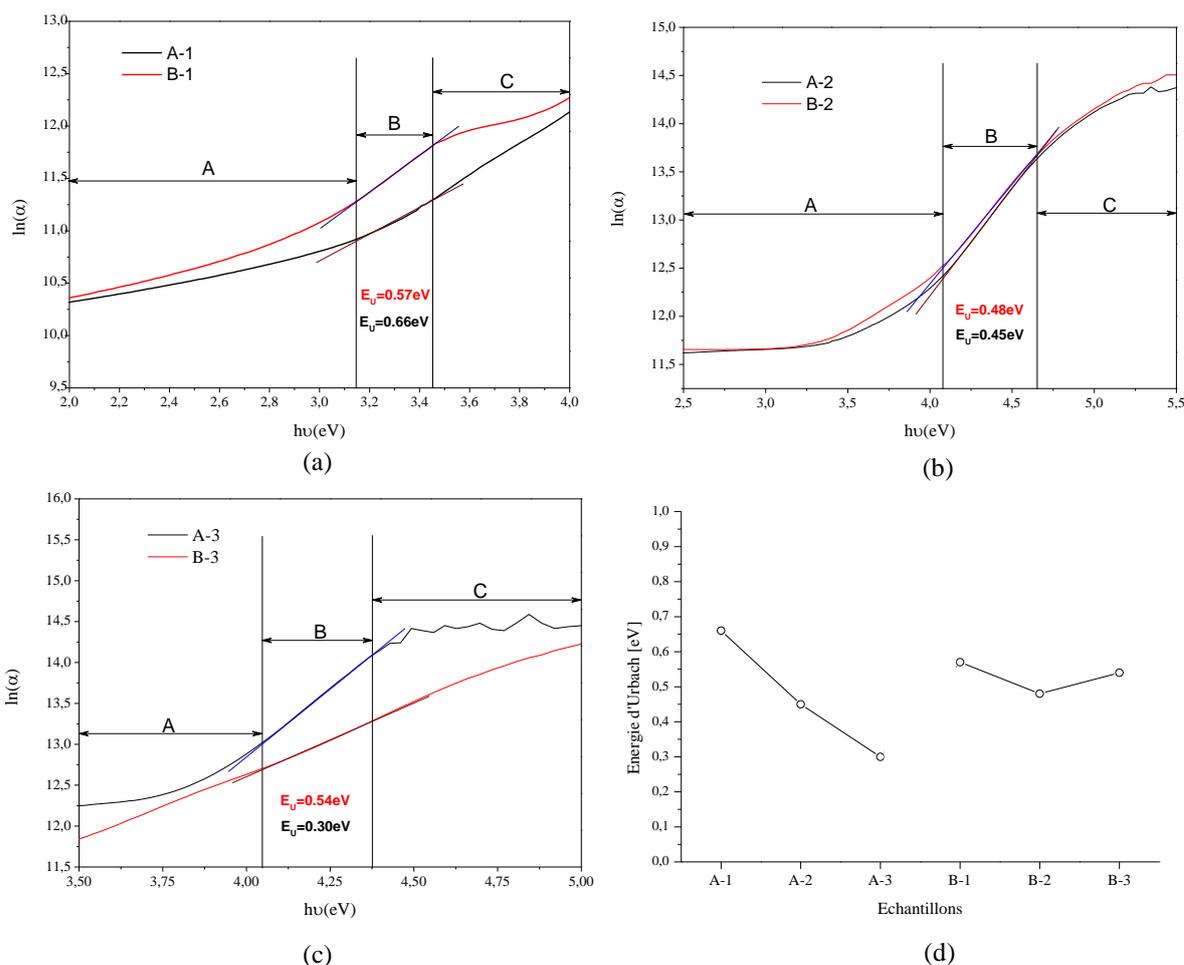


Figure IV.12: Détermination de l'énergie d'Urbach pour les échantillons : (a) A-1 et B-1, (b) A-2 et B-2, (c) A-3 et B-3, (d) Variation de l'énergie d'Urbach en fonction des épaisseurs des couches ZnO, AZO et Al.

La figure ci-dessus montre l'existence de trois régions bien distinctes :

- **La région A** : de faible absorption.
- **La région B** : l'absorption varie exponentiellement avec l'énergie.
- **La région C** : de forte absorption.

La figure (IV.12-a) montre que le dopage du ZnO avec l'Al (à 0.5%) a produit une diminution significative de la largeur de la queue de la bande d'Urbach par rapport aux couches ZnO non dopées, ceci est un signe indiquant la diminution du désordre structural, confirmé par d'autres travaux [361-363]. La figure (IV.12-b) montre que les structures multicouches AZO/Al/AZO présentent un désordre structural moins important que celui dans les structures ZnO/Al/ZnO, puisque les énergies d'Urbach calculées sont très proches. Par

contre dans la figure (IV.12-c), les structures AZO/Al/AZO sont plus désordonnées structurellement que ceux du ZnO/Al/ZnO, confirmé par d'autres recherches [206, 364].

Les valeurs de l'énergie d'Urbach des structures multicouches ZnO/Al/ZnO et AZO/Al/AZO ; ayant les épaisseurs d'Aluminium 5 et 10nm ; sont représentées par la figure (IV.12-d). Pour les structure ZnO/Al/ZnO, on a constaté que plus l'épaisseur des couches ZnO et Al augmente, plus les valeurs de l'énergie d'Urbach diminue, donc le désordre structurel diminue [365-367]. Cette allure reste la même pour les structures AZO/Al/AZO, sauf pour la structure B-3 correspondant aux épaisseurs (50/10/50nm), où la valeur d'énergie d'Urbach augmente légèrement atteignant la valeur de 0.54eV, donc cette structure présente un désordre plus important par rapport à celle non dopée de même épaisseur [368].

3.2.2. Caractérisation par ellipsométrie spectrométrique

Les mesures ellipsométriques ont été réalisées au moyen d'un ellipsomètre spectrométrique à analyseur tournant, équipé d'un auto-retardateur de type W-VASE (J. A. Wollam Co., Inc) et appartenant à l'institut de physique de l'Université de Technologie d'Ilmenau (Allemagne). L'ajustement (fitting) des spectres mesurés pour extraire les paramètres optiques a été effectué au moyen du le logiciel WVASE32 version 3.688.

Dans notre travail, on s'est intéressé à étudier la variation des trois paramètres optiques suivants : l'indice de réfraction complexe (\bar{n}), la permittivité diélectrique complexe ($\bar{\epsilon}$) et le coefficient de dépolarisation (p) en fonction de la longueur d'onde, suivant un intervalle qui varie entre 300nm et 1050nm. Afin de faire une bonne optimisation de ces trois paramètres, les mesures ont été effectuées suivant trois angles d'incidence : 55°, 65° et 75°.

3.2.2.1. L'indice de réfraction complexe (\bar{n})

L'indice de réfraction est une grandeur sans dimension caractéristique d'un milieu, décrivant le comportement de la lumière dans celui-ci. Dans un milieu absorbant, l'indice de réfraction est un nombre complexe (\bar{n}), exprimé par l'équation suivante [267] :

$$\bar{n} = n - ik \quad (\text{IV.14})$$

n : représente la partie réelle et exprime la vitesse de phase.

k : représente le coefficient d'extinction ou la quantité des pertes d'atténuation lorsque l'onde électromagnétique se propage à travers un matériau.

La figure (IV.16) représente la variation de l'indice de réfraction réel (n) et l'indice d'extinction (k) en fonction de la longueur d'onde de la deuxième série d'échantillons, suivant les trois angles d'incidence : 55° , 65° et 75° .

• **La structure monocouche B-1 :** La figure (IV.16-a) montre la variation de des paramètres (n , k) pour l'échantillon B-1 en fonction de la longueur d'onde. On a remarqué l'existence de deux régions bien distinctes : une région croissante et l'autre décroissante.

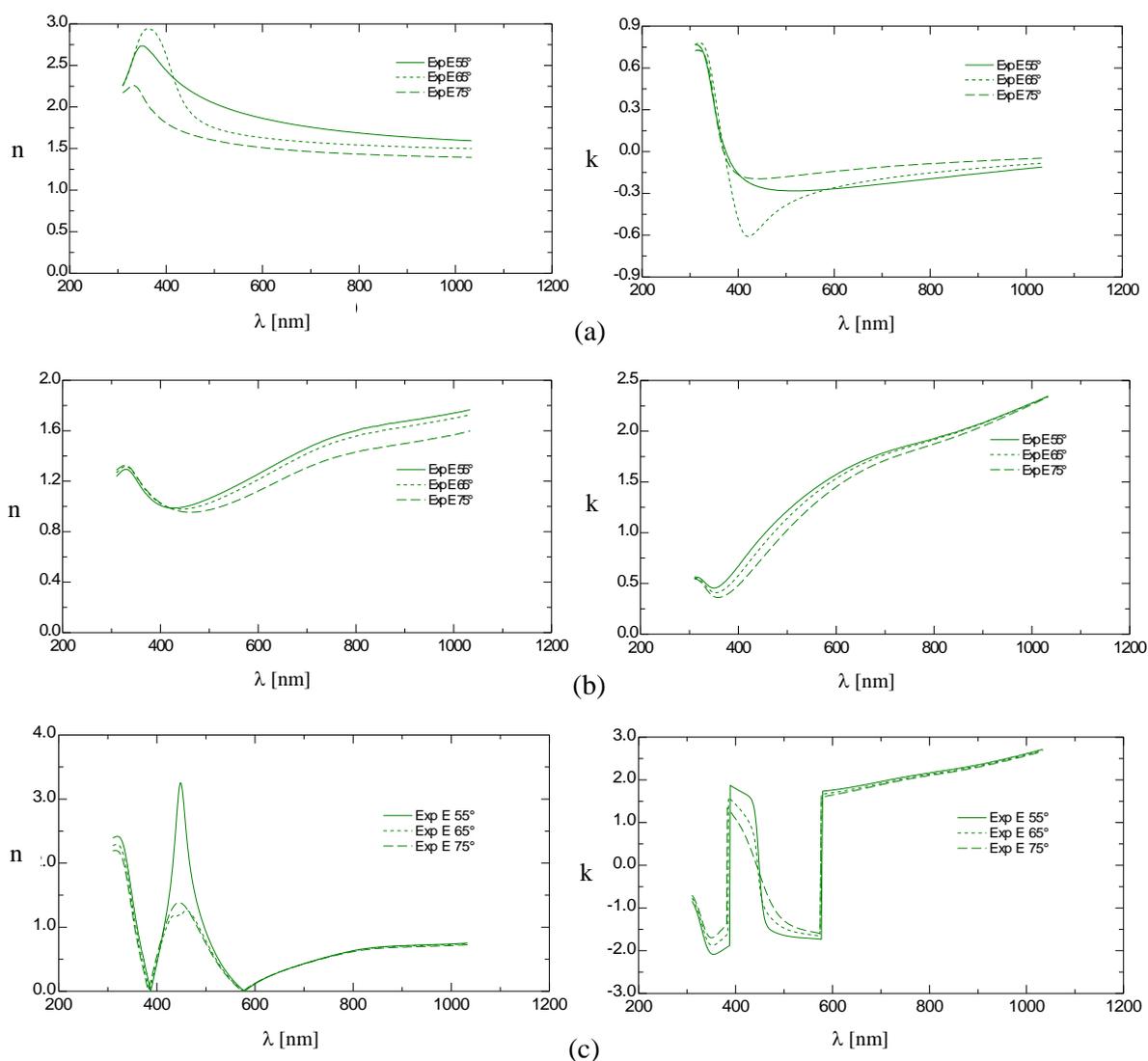


Figure IV.16: Variation de l'indice de réfraction réel (n) et le coefficient d'extinction (k) en fonction de la longueur d'onde : (a) B-1, (b) B-2, (c) B-3.

Le tableau (IV.4) montre en détails les intervalles de variation de chaque région, et donne les longueurs d'onde correspondantes à n_{\max} et k_{\min} . On a aussi remarqué que les courbes représentant la variation de (n) ont tous au début une allure croissante qui débutait à partir des valeurs 2.25 (55° , 65°) et 2.20 (75°), atteignant les valeurs maximales de 2.75 (55°), 2.95 (65°) et 2.27 (75°). Par la suite, celles-ci prennent un aspect décroissant jusqu'aux

valeurs : 1.65 (55°), 1.50 (65°) et 1.40 (75°). Cette allure est semblable à celle obtenue par d'autres recherches [369,370, 371].

Tableau IV.4 : Les intervalles de variation de l'indice de réfraction réel (n) et du coefficient d'extinction (k) pour chaque angle d'incidence.

Ech.	Angle d'incidence	Indice de réfraction réel (n)				Indice d'extinction (k)			
		Intervalle de variation		n_{\max}	λ (n_{\max}) [nm]	Intervalle de variation		k_{\min}	λ (k_{\min}) [nm]
		Début	Fin			Début	Fin		
B-1	55°	2.25	1.65	2.75	350	0.78	-0.12	-0.29	520
	65°	2.25	1.50	2.95	365	0.78	-0.08	-0.60	420
	75°	2.20	1.40	2.27	335	0.73	-0.05	-0.20	450

En se focalisant sur la région visible [380-780nm], on peut apercevoir que l'allure des courbes est décroissante, et que les valeurs d'indices de réfraction obtenues par l'ellipsomètre sont entre 1.68 et 2.5 pour l'angle d'incidence 55°, 1.56 et 2.75 pour l'angle d'incidence 65° et 1.44 et 1.85 pour l'angle d'incidence 75°, très proches de ceux obtenues par d'autres recherches [369, 371]. Cette diminution de l'indice de réfraction est attribuée principalement à l'augmentation de la concentration de porteurs dans les couches minces AZO [371].

Chu et Sher [372] ont suggéré que les valeurs de la fonction diélectrique ainsi que les pics d'indice de réfraction des diélectriques et des semi-conducteurs correspondent généralement aux énergies de gap. Y. Gao et al. [373] ont montré que le pic de l'indice de réfraction (n) d'une couche mince (AZO) peut correspondre approximativement à la largeur de sa bande interdite optique, et qui correspond à la transition inter-bande entre la bande de valence et celle de conduction.

En calculant les énergies de gap à partir des pics de l'indice de réfraction réel, on a trouvé qu'elle correspond à 3.54eV pour l'angle d'incidence 55°, 3.40eV pour l'angle d'incidence 65° et 3.7eV pour l'angle d'incidence 55°. Comparés aux énergies de gap des structures monocouches A-1 et B-1 calculées précédemment (Figure IV.10), on a pu apercevoir que ces valeurs étaient plus proche de celle du ZnO (3.40eV), que de celle de l'AZO (3.18eV), donc l'angle d'incidence 65° a permis de mieux s'approcher de la valeur de l'énergie de gap. Ces résultats sont aussi en concordance avec ceux obtenues par Jin et al. [374], rapportant que l'énergie de gap du ZnO dopé Al (AZO) variait entre 3.40eV pour un dopage (0%) et 3.9eV pour un dopage (2%).

D'après la figure (IV.16-a), les courbes représentant la variation du coefficient d'extinction (k) ont une allure contradictoire à celle observée pour l'indice de réfraction réel. Le tableau (IV.4) montre qu'au début, la courbe prend une allure décroissante à partir des valeurs 0.78 (55°, 65°) et 0.73 (75°), atteignant les valeurs minimales de -0.29 (55°), -0.60 (65°) et -0.50 (75°). Par la suite, l'allure change et prend un aspect croissant jusqu'aux valeurs :-0.12 (55°), -0.08 (65°) et -0.05 (75°). Dans la région visible [380,780nm], les trois courbes prennent un aspect légèrement décroissant jusqu'aux longueurs d'onde 520nm (55°), 420nm (65°) et 450nm (75°), puis croissant. Ces résultats sont en concordance avec ceux de la transmission obtenus précédemment (figure IV.8), qui montrent que la transmittance dépasse les 80% lorsque la longueur d'onde est ≥ 450 nm. Aussi, on a pu constater que le faible seuil d'absorption obtenu dans la région visible correspond à l'angle d'incidence 65°.

- **Les structures multicouches (AZO/Al/AZO/verre) :** La figure (IV.16-b) montre la variation de n et k de l'échantillon B-2, d'épaisseurs (25/5/25nm). Pour les trois angles d'incidence, l'allure des courbes de n et k est très semblable. On peut distinguer trois régions pour l'indice de réfraction réel (croissante, décroissante et croissante), et deux régions pour le coefficient d'extinction (décroissante et croissante). Les intervalles de variation des valeurs de chaque région sont indiqués dans le tableau ci-dessous.

Tableau IV.5 : Les intervalles de variation de l'indice de réfraction réel (n) et du coefficient d'extinction (k) suivant l'angle d'incidence.

Ech.	Angle d'incidence	Indice de réfraction réel (n)						Indice d'extinction (k)					
		Intervalle de variation		n_{\max}	$\lambda (n_{\max})$ [nm]	n_{\min}	$\lambda (n_{\min})$ [nm]	Intervalle de variation		k_{\max}	$\lambda (k_{\max})$ [nm]	k_{\min}	$\lambda (k_{\min})$ [nm]
		Début	Fin					Début	Fin				
B-2	55°	1.30	1.79	1.30 1.79	335 1050	0.98	425	0.65	2.35	2.35	1050	0.43	350
	65°	1.30	1.74	1.32 1.74	335 1050	0.97	450	0.65	2.35	2.35	1050	0.38	355
	75°	1.34	1.60	1.34 1.60	335 1050	0.95	465	0.65	2.35	2.35	1050	0.35	360
B-3	55°	2.8	0.75	3.25 0.75	450 1050	0	380 575	-0.80	2.70	1.80 2.70	385 1050	-2.12 -1.75	350 575
	65°	2.3	0.75	1.25 0.75	465 1050	0	380 575	-0.70	2.70	1.60 2.70	380 1050	-1.85 -1.70	350 575
	75°	2.2	0.70	1.40 0.70	445 1050	0	380 575	-0.75	2.70	1.40 2.70	378 1050	-1.75 -1.60	350 575

➤ L'échantillon B-2 d'épaisseurs (25/5/25nm) : Le tableau ci-dessus montre que les le domaine de variation de n et k suivant les trois angles débute et s'achève aux mêmes valeurs. Dans la figure (IV.16-b), on peut apercevoir qu'au début des trois spectres de (n), un pic est toujours présent, semblable à celui observé dans la structure ZnO/Ag/ZnO/verre [375] et la structure AZO/Ag/AZO/verre [376].

Pour les trois angles d'incidence, nous avons remarqué que les valeurs de n_{\min} et k_{\min} sont très proche les unes des autres, et aussi que suivant l'augmentation de ceux-ci, on peut voir clairement (dans le domaine visible) l'existence d'un décalage vers les longueurs d'onde bleues (chaque 10° correspondait à 5nm de décalage).

Dans la région visible [380-780nm], l'allure des courbes représentant la partie réelle de l'indice est décroissante au début de 1.04 (55°), 1.07 (65° , 75°) jusqu'à n_{\min} (voir tableau IV.5), puis croissante jusqu'aux valeurs 1.6 (55°), 1.55 (65°) et 1.43 (75°). Par contre celle de la partie imaginaire (k) prend une allure croissante de 0.62 (55°), 0.52 (65°) et 0.44 (75°) jusqu'à 1.92 (55° , 65°) et 1.86 (75°). Comparé à la structure monocouche étudié précédemment, l'indice (n) a considérablement diminué, par contre le coefficient (k) a considérablement augmenté. Donc, cette croissance du coefficient d'extinction est directement liée à l'introduction de la couche d'Aluminium.

En calculant l'énergie de gap à partir de la position du premier pic de la partie réel, on a trouvé qu'elle correspondait à 3.70eV ($\lambda=335\text{nm}$), pour les trois angles. Comparés aux énergies de gap trouvées précédemment (Figure IV.10), on peut constater que la structure ayant la valeur la plus proche est la structure B-2. On a déduit que l'angle d'incidence 55° permettait d'obtenir une bonne optimisation, puisque plus l'angle d'incidence est réduit plus l'approximation dans le calcul des valeurs de n , k et l'énergie de gap est meilleure.

➤ L'échantillon B-3 d'épaisseurs (50/10/50nm) : La figure (IV.16-c) montre la variation de n et k de l'échantillon B-3, d'épaisseurs (50/10/50nm). Comparé à la structure multicouche B-2, l'allure des courbes de n et k est très semblable pour les trois angles d'incidence. Les courbes de la partie réelle et imaginaire se divisent en quatre régions : décroissante, croissante, décroissante et croissante. Les limites de l'intervalle de variation de chaque région sont représentées dans le tableau (IV.5). Ce tableau montre que les valeurs de la partie réelle n ; pour les trois angles ; décroissent au début jusqu'à la valeur zéro (à 380nm), puis accroissent subitement atteignant la valeur maximale de 3.25 (55°), 1.25 (65°) et 1.40 (75°) correspondant à la longueur d'onde 450nm. Ensuite décroissent encore une fois subitement jusqu'au zéro (à 575nm), et finalement accroissent lentement. Cette annulation de l'indice de réfraction dans les deux longueurs d'onde (380nm et 575nm) a été attribuée d'une

part au faible indice de réfraction des particules d'Aluminium, et d'autre part à la combinaison entre les couches [377]. Les valeurs de k décroissent aussi au début jusqu'à la longueur d'onde 350nm, où la plus faible valeur correspond à -2.12 (55°), puis accroissent subitement jusqu'à la longueur d'onde 385nm, en suite décroissent à nouveau subitement jusqu'à la longueur d'onde 575nm, pour finalement accroître encore une fois. D'après la figure (IV.16-c), on a remarqué que le coefficient d'extinction prend la même allure pour les trois angles d'incidence, sauf dans le domaine de longueur d'onde [385nm-440nm], où l'angle d'incidence 55° se détache des deux autres, et atteint la valeur maximale de 1.80. Aussi, on a constaté que les valeurs maximales de k sont observées dans deux intervalles [385nm-440nm] et [575nm-1050nm]. L'augmentation est probablement liée à l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'Aluminium.

Afin d'expliquer l'effet de variation de l'épaisseur sur les deux paramètres optiques n et k , deux hypothèses sont probables : la première concerne la création de quelques centres de défauts causant ainsi des effets d'absorption [378]. L'autre est la rugosité de la surface de l'échantillon, car certains nombre de recherche ont montré l'influence de la rugosité de surface sur les paramètres optiques de certains matériaux en blocs [379], et en couche mince [380,381]. Ces travaux ont démontré que l'augmentation de la rugosité dans la surface de la couche effective augmente le coefficient d'absorption k . Dans notre cas, les résultats de rugosité (RMS) obtenus par AFM ; pour une surface de balayage ($2.34 \times 2.34 \mu\text{m}$) (Figure IV.6) ; confirment cette hypothèse.

3.2.2.2. La permittivité diélectrique complexe ($\bar{\epsilon}$)

Cette propriété optique décrit la réponse d'un milieu donné suite à la propagation d'une onde lumineuse. Elle est donnée par la formule suivante [267] :

$$\bar{\epsilon} = \epsilon_1 - i\epsilon_2 \quad (\text{IV.15})$$

ϵ_1 et ϵ_2 sont successivement la partie réelle (qui exprime la polarisation atomique et électrique) et imaginaire (qui exprime les pertes diélectriques ou l'absorption) de la permittivité diélectrique. Ils sont reliés à l'indice réel (n) et au coefficient d'extinction (k) par les équations suivantes [267] :

$$\begin{cases} \epsilon_1 = n^2 - k^2 \\ \epsilon_2 = 2nk \end{cases} \quad (\text{IV.16})$$

La figure (IV.17) présente la variation de la permittivité diélectrique réelle (ϵ_1) et imaginaire (ϵ_2) de la deuxième série d'échantillons en fonction de la longueur d'onde, suivant les trois angles d'incidence : 55° , 65° et 75° .

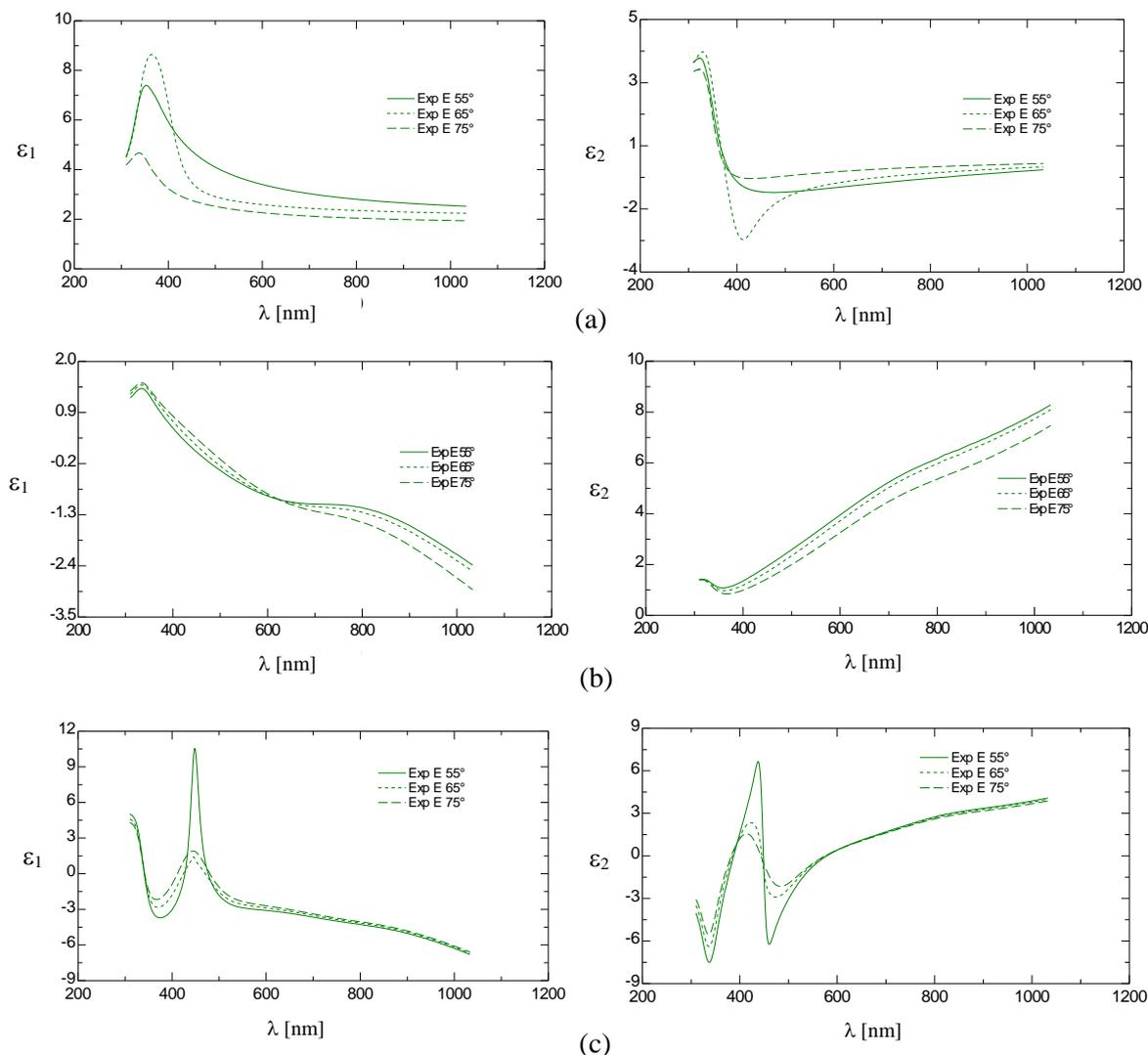


Figure IV.17: Variation de la permittivité diélectrique réelle (ϵ_1) et imaginaire (ϵ_2) en fonction de la longueur d'onde : (a) B-1, (b) B-2, (c) B-3.

- **La structure monocouche B-1 :** La figure (IV.17-a) montre la variation de ϵ_1 et ϵ_2 pour l'échantillon monocouche B-1. Pour la courbe de ϵ_1 , on a distingué deux régions : une croissante et l'autre décroissante. Par contre pour ϵ_2 , on a distingué trois régions : croissante, décroissante et croissante. On notera que ces allures sont très semblables à celles obtenues par d'autres chercheurs [382,383].

D'après cette figure, les courbes correspondantes aux trois angles d'incidence ont une allure similaire. Le tableau (IV.6) montre en détail les intervalles de variation de chaque région, et donne les longueurs d'onde correspondantes aux valeurs maximales et minimales.

On a constaté que les courbes de (ϵ_1) ont une allure croissante au début atteignant les valeurs maximales de 7.40 (55°), 8.70 (65°) et 4.70 (75°), puis décroissante jusqu'à la fin. La

valeur maximale de ϵ_1 est observée à la longueur d'onde 365nm (65°), donc la polarisation résultante de la réflexion sur l'échantillon est maximale pour cet angle.

Tableau IV.6 : Variation de la permittivité diélectrique réelle (ϵ_1) et imaginaire (ϵ_2) en fonction de la longueur d'onde suivant l'angle d'incidence.

Ech.	Angle d'incidence	la permittivité diélectrique réelle (ϵ_1)				la permittivité diélectrique imaginaire (ϵ_2)					
		Intervalle de variation		ϵ_{1max}	λ (ϵ_{1max}) [nm]	Intervalle de variation		ϵ_{2max}	λ (ϵ_{2max}) [nm]	ϵ_{2min}	λ (ϵ_{2min}) [nm]
		Début	Fin			Début	Fin				
B-1	55°	4.50	2.50	7.40	350	3.55	0.25	3.80	320	-1	480
	65°	4.50	2.25	8.70	365	3.55	0.35	4.00	325	-3	415
	75°	4.25	1.90	4.70	335	3.25	0.45	3.45	320	-0.2	425

Par contre les courbes de (ϵ_2) suivent une allure croissante au début, atteignant les valeurs maximales de 3.80 (55°), 4.00 (65°) et 3.45 (75°). Ensuite, ils prennent un aspect décroissant jusqu'aux valeurs négatives -1 (55°), -3 (65°) et -0.2 (75°), pour finalement accroissent à nouveau lentement. Il est à noter que ϵ_1 et ϵ_2 augmentent considérablement au voisinage du bord d'absorption optique en raison de la transition directe inter-bande, et que les pertes diélectriques convergent lentement vers le zéro, dans tous le domaine du visible pour les angles 55° et 75° , et à partir de 500nm pour l'angle 65° .

- **Les structures multicouches (AZO/Al/AZO/verre)**

La figure (IV.17-b) montre la variation de ϵ_1 et ϵ_2 pour l'échantillon B-2, d'épaisseur (25/5/25nm). Généralement, l'allure des courbes pour les trois angles est très semblable. On distingue deux régions pour la permittivité diélectrique réelle (ϵ_1) (croissante, décroissante), et deux régions pour le la permittivité diélectrique imaginaire (ϵ_2) (décroissante et croissante). L'allure de la courbe de ϵ_1 est semblable à celle obtenue par A. Belkind et al. [384]. Les intervalles de variation de chaque région sont présentés dans le tableau (IV.7). Au voisinage du bord d'absorption optique, ϵ_1 prend des valeurs maximales en raison de la transition inter-bande, par contre celles de ϵ_2 sont minimales. La valeur maximale de ϵ_1 a été observée à la longueur d'onde 335nm (75°), donc la polarisation résultante de la réflexion sur l'échantillon est maximale pour cet angle. Après la longueur d'onde (365nm), les allures des deux courbes s'inversent puisque les valeurs de ϵ_1 diminuent et les pertes diélectriques (ϵ_2) accroissent considérablement. Cette croissance d'absorption a été attribuée à l'introduction de la couche d'Aluminium.

Tableau IV.7 : Variation de la permittivité diélectrique réelle (ϵ_1) et imaginaire (ϵ_2) en fonction de la longueur d'onde suivant l'angle d'incidence.

Ech.	Angle	la permittivité diélectrique réelle (ϵ_1)						la permittivité diélectrique imaginaire (ϵ_2)					
		Intervalle de variation		ϵ_{1max}	λ (ϵ_{1max}) [nm]	ϵ_{1min}	λ (ϵ_{1min}) [nm]	Intervalle de variation		ϵ_{2max}	λ (ϵ_{2max}) [nm]	ϵ_{2min}	λ (ϵ_{2min}) [nm]
		Début	Fin					Début	Fin				
B-2	55°	1.18	-2.40	1.40	335	-2.40	1050	1.40	8.25	8.25	1050	1.10	365
	65°	1.25	-2.47	1.50	335	-2.47	1050	1.40	8.15	8.15	1050	0.95	365
	75°	1.32	-2.90	1.58	335	-2.90	1050	1.40	7.50	7.50	1050	0.80	365
B-3	55°	5.10	-6.75	10.55	445	-3.75	375	-4.00	4.10	6.60 4.13	435 1050	-7.75 -6.25	335 460
	65°	4.55	-6.60	1.40	445	-2.80	365	-3.50	4.00	2.40 4.00	425 1050	-6.50 -2.85	335 475
	75°	4.25	-6.65	1.90	440	-2.25	365	-3.15	3.90	1.60 3.85	415 1050	-5.50 -2.25	335 480

La figure (IV.17-c) montre la variation de ϵ_1 et ϵ_2 pour l'échantillon B-3 d'épaisseur (50/10/50nm). Pour ϵ_1 , on a distingué trois régions (décroissante, croissante et décroissante) et pour ϵ_2 quatre régions (décroissante, croissante, décroissante et croissante). Tous les courbes ont une allure semblable, mais se différencient uniquement par l'amplitude. Cela montre que l'angle d'incidence a un impact significatif sur les amplitudes des permittivités diélectriques (ϵ_1) et (ϵ_2). On note qu'un pic de forte absorption est observé entre 335nm et 460nm. La valeur maximale de ϵ_1 est observée à la longueur d'onde 445nm (55°), donc la polarisation résultante de la réflexion sur l'échantillon est maximale pour cet angle.

En comparant les deux structures B-2 et B-3, on a constaté que l'augmentation d'épaisseur de la couche d'Aluminium accroît considérablement l'amplitude de ϵ_1 et diminue celui de ϵ_2 . En plus, on a remarqué le déplacement des pics de ϵ_1 et ϵ_2 vers les énergies les plus faibles, donc les longueurs d'onde les plus grandes. Ce comportement a été déjà rapporté dans l'étude de la structure ZnO/Ag/ZnO [384]. On note aussi que les amplitudes de ϵ_2 sont tous positives pour la structure B-2, alors qu'ils varient entre positives et négatives pour la structure B-3. Cette variation est peut être originaire de l'augmentation de l'épaisseur de la couche métallique, ou du mélange de certains états d'Al avec des états ZnO, ou bien des contraintes résiduelles qui influencent les propriétés électroniques de la matière [385, 386].

3.2.2.3. La dépolarisation

En ellipsométrie, la dépolarisation se produit lorsque la totalité de la lumière polarisée incidente est transformée en lumière partiellement polarisée. Cet effet est particulièrement sévère dans les ellipsomètres à angle rotatif, puisque ceux-ci considèrent que la lumière réfléchie est totalement polarisée. Imaginons maintenant le cas où la lumière réfléchie polarisée linéairement rentre en chevauchement avec une lumière polarisée circulairement. Pour un ellipsomètre à angle rotatif, l'état de polarisation de la lumière réfléchie sera interprété comme une polarisation elliptique, puisque cet instrument suppose que la lumière réfléchie est totalement polarisée [267]. Avec un ellipsomètre à compensateur tournant, la dépolarisation peut être mesurée et incluse dans le modèle. Les phénomènes physiques générant une lumière partiellement polarisée par la réflexion sont : la diffusion de la lumière provoquée par une surface rugueuse [387], la variation de l'angle d'incidence générée par une faible collimation de la lumière incidente [388,389], la variation de la longueur d'onde provoquée par la largeur de bande du monochromateur [390,391], inhomogénéité de l'épaisseur du film mince déposé sur un substrat [392, 393], et la réflexion venant des dioptries intérieures de la couche lorsque l'absorption de lumière d'un substrat est tout à fait faible ($k \sim 0$) [394, 395]. Donc, la mesure de la dépolarisation permis d'identifier la qualité de l'échantillon [267]. Le degré de polarisation (p) est exprimé par la relation suivante :

$$p = \frac{\sqrt{S_1^2 + S_2^2 + S_3^2}}{S_0} \leq 1 \quad (\text{IV.17})$$

Où: S_0, S_1, S_2, S_3 sont les paramètres de Stocks.

La figure (IV.18) présente la variation du degré de dépolarisation (p) en fonction de la longueur d'onde. Tous les échantillons mono et multicouches présentent une allure similaire : croissante au début et décroissante à la fin. Les valeurs minimales de (p) correspondaient à l'angle d'incidence 55° .

Sous une incidence de 55° , les valeurs maximales de (p) sont localisées pour les échantillons B-1, B-2 et B-3, respectivement aux longueurs d'onde 420nm, 460nm et 445nm. Au-delà de ces longueurs d'onde, les valeurs de (p) sont inférieures à 8% pour le premier échantillon monocouche B-1 et à 2.5% pour l'échantillon multicouche B-2. Ces valeurs révèlent que les couches déposées sont uniformes. Dans l'intervalle [380-525nm], l'échantillon multicouche B-3 d'épaisseurs (50/10/50nm) présente un degré de dépolarisation très important ($10\% \leq p \leq 40\%$), dû d'une part à la diffusion de la lumière incidente causée par la rugosité de la surface (confirmé par les résultats AFM), et d'autre part à l'augmentation

de la lumière réfléchie engendrée par la couche d'Aluminium qui joue le rôle d'un miroir [290, 293].

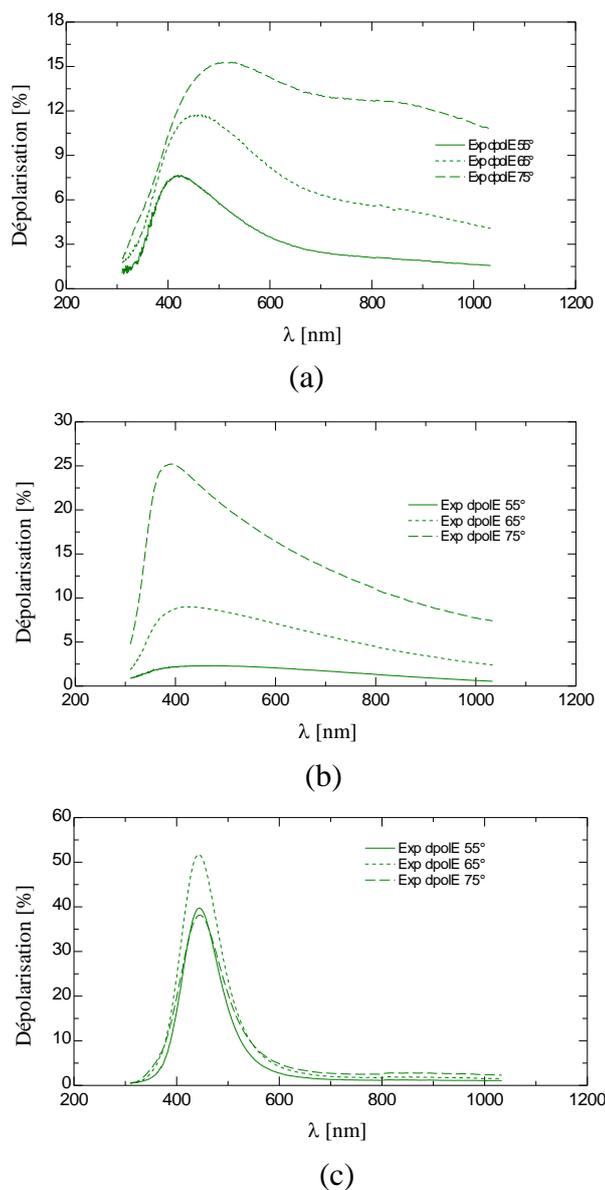


Figure IV.18: Variation de la dépolarisation (p) en fonction de la longueur d'onde, pour les échantillons : (a) B-1, (b) B-2, (c) B-3.

Nous concluons qu'une incidence de 55° permet d'obtenir un faible degré de dépolarisation, donc une faible dispersion de la lumière incidente et une faible réflexion. Aussi, l'étude du degré de dépolarisation sous cet angle nous a permis de confirmer les résultats AFM (figure IV.6), et de dire que l'échantillon multicouche d'épaisseurs (25/5/25nm) possède une bonne qualité de surface (faible rugosité, faible réflexion, bonne homogénéité) par rapport aux autres.

3.2.3. Caractérisation par photoluminescence

Les mesures de photoluminescence ont été effectuées sur un appareil Perkin Elmer (Model LS-50B), appartenant au Centre de Recherche Nucléaire (CRNA) à Draria (Alger).



Figure IV.19: Spectromètre de luminescence Perkin Elmer (Model LS-50B).

La figure (IV.20) montre les spectres de photoluminescence de la deuxième série d'échantillon obtenus en fonction des longueurs d'onde.

Il est bien connu que le spectre de photoluminescence (PL) dépend fortement des défauts du cristal [396]. Dans la figure (IV.20), les spectres de photoluminescence montrent que les structures multicouches présentent une intensité d'émission plus forte que celle dans les structures monocouches. Cette amplification d'amplitude est due à la diminution de la concentration des défauts favorisant ainsi la transition de bande en bande [397]. On a aussi observé la présence d'un pic à la longueur d'onde (375.5nm), représentant l'émission ultraviolet (UV) dans toutes les structures mono et multicouches. Ce pic est le résultat de la recombinaison directe des paires électron-trou [398]. En comparant la structure monocouche B-1 aux structures multicouches B-2 et B-3, on a observé l'apparition de deux nouveaux pics localisés à 434.5nm et 636nm, dus à l'addition de la couche d'Aluminium. En outre, les pics localisés aux longueurs d'onde 409.5 nm, 427 nm, 447 nm et 473 nm dans les structures multicouches, ont été attribués aux défauts de niveau causés par le dopage des couches ZnO [399]. L'apparition du nouveau pic localisé à 434.5 nm a été considérée comme étant la transition radiative causée par le niveau de piège à l'interface de la surface et aux joints de grains [400, 401].

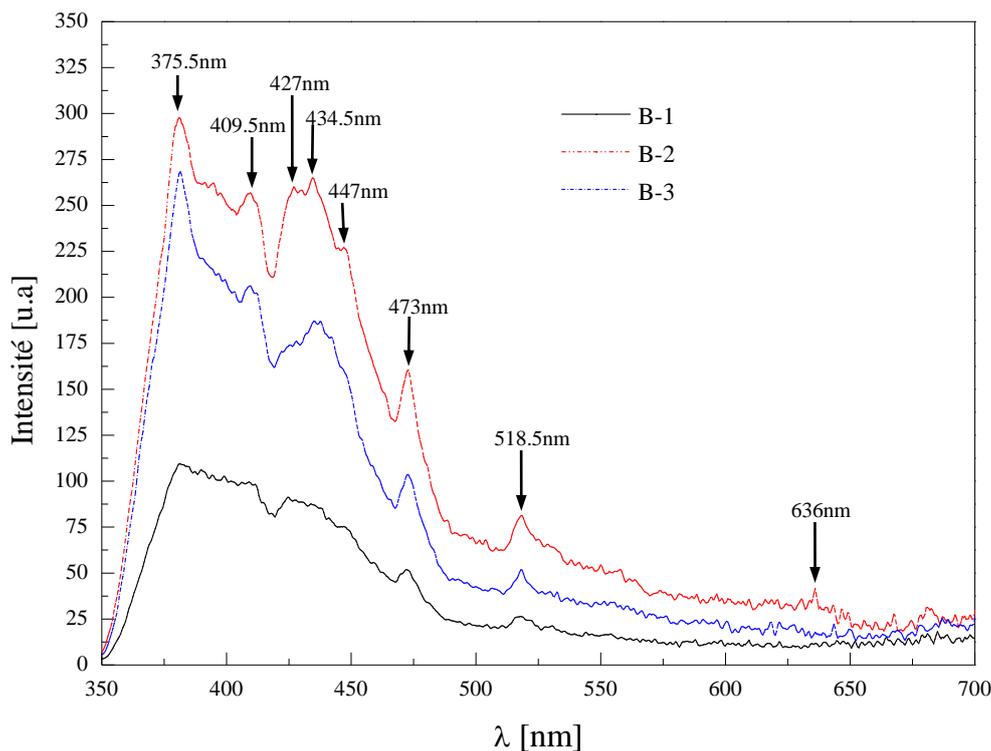


Figure IV.20 : Les spectres de photoluminescence obtenus en fonction des longueurs d'onde.

Les bandes d'émission vertes et rouges sont localisées successivement aux longueurs d'onde 518.5 nm et 636 nm. Quant à l'origine de la bande de luminescence verte, deux hypothèses sont possibles : la première est attribuée aux vides d'Oxygène liés à la recombinaison radiative [402, 403], la deuxième à la recombinaison des défauts de surface associée [404, 405]. Il est à noter que la bande de luminescence verte a été le plus souvent observée comparé à celle rouge [406-409]. Pour la luminescence rouge, deux mécanismes sont proposés : l'un est associé à l'excès d'Oxygène [406, 409, 410], et l'autre lié aux groupes OH dans la surface [411, 412].

3.3. Caractérisation électrique

3.3.1. Mesure de la résistivité électrique

La résistivité d'un matériau (ρ) représente sa capacité de s'opposer à la circulation du courant électrique, elle est exprimée en [$\Omega \cdot \text{cm}$].

Les mesures de la résistivité ont été effectuées au département de physique (UFAS-Sétif1). La figure (IV.21) montre le montage à quatre pointes utilisé, constitué d'une sonde cylindrique à quatre pointes à ajustement par pression (JANDEL) connecté à un source-mètre (Keithley 2400).

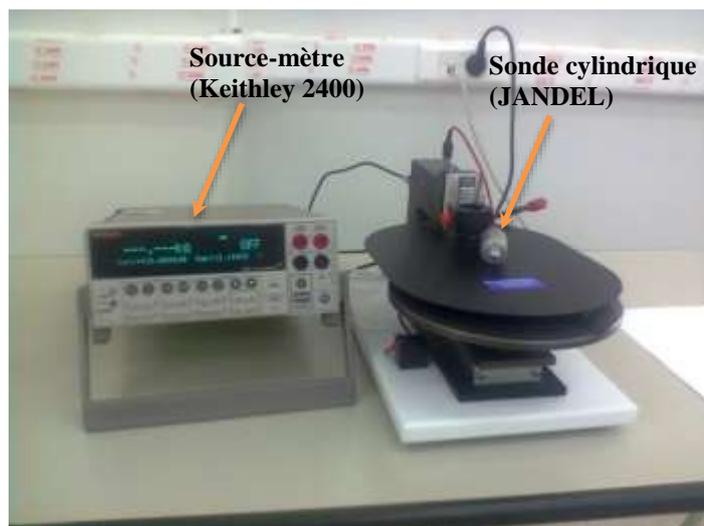


Figure IV.21 : Le montage à quatre points utilisé.

Pour le cas de la structure monocouche ZnO/verre (ou AZO/verre), la résistivité est donnée par la relation suivante :

$$\rho = R_{S \text{ ZnO (ou AZO)}} \times e \quad (\text{IV.18})$$

ρ : La résistivité de la couche AZO en [$\Omega \cdot \text{cm}$].

$R_{S \text{ ZnO (ou AZO)}}$: la résistance carré mesurée de la couche ZnO (ou AZO) en [Ω].

e : l'épaisseur de la couche ZnO (ou AZO) en [cm].

Dans le cas des structures tri-couches ZnO/Al/ZnO/verre (ou AZO/Al/AZO/verre), la résistivité (ρ) est toujours reliée à la résistance carré (R_s) par la relation (IV.18), mais la résistance carré se calcule différemment puisque on considère que le film à trois couches est un circuit parallèle de trois résistances [413]. Ainsi, la relation entre la résistance carré du film à trois couches ($R_{S \text{ ZnO/Al/ZnO (ou AZO/Al/AZO)}}$), est donnée en fonction de celle de la monocouche ($R_{S \text{ ZnO (ou AZO)}}$) et celle de la couche d'Aluminium ($R_{S(Al)}$) comme suit :

$$\frac{1}{R_{S \text{ ZnO/Al/ZnO (ou AZO/Al/AZO)}}} = \frac{2}{R_{S \text{ ZnO (ou AZO)}}} + \frac{1}{R_{S \text{ Al}}} \quad (\text{IV.19})$$

Dans tous les applications TCOs connues jusqu'à maintenant, les propriétés optiques et électriques des films sont très importantes. Idéalement, un bon TCO doit avoir un facteur de transmission optique ainsi qu'une conductivité électrique très grande. Haacke [414] a relié ces deux facteurs par un seul facteur qu'il a appelé *figure de mérite* (FOM). Ce facteur permis d'estimer les performances opto-électriques d'une structure TCO, il est donné par la formule suivante :

$$F_{TC} = \frac{T^{10}}{R_s} \quad (\text{IV.20})$$

F_{TC} : est la figure de mérite en $[\Omega^{-1}]$, T : est la transmission moyenne dans le domaine visible [380, 780nm] et R_s : est la résistance carré en $[\Omega]$.

La valeur moyenne de la résistance carrée et de la résistivité calculée pour chaque structure sont représentées dans le tableau (IV.8).

Tableau IV.8 : les valeurs de la résistivité et la figure de mérite (FOM) pour les structures mono et multicouche.

Echantillons	Epaisseur [nm]	R_s (moyenne) $[\Omega]$	Résistivité ($\times 10^{-5}$) $[\Omega.cm]$	Transmission moyenne [%]	Figure de mérite ($\times 10^{-4}\Omega^{-1}$)
ZnO	50	-	-	84	-
AZO	50	1770	885	81	0.69
ZnO/Al/ZnO	25/5/25	41.2	22.66	58	1.05
	50/10/50	1.49	1.64	47.5	3.92
AZO/Al/AZO	25/5/25	28.33	15.6	57	1.28
	50/10/50	3.63	3.99	54	5.81

Pour la structure monocouche ZnO/verre, on pas pu déterminer la résistivité malgré plusieurs tentatives à cause peut être à l'état de surface du substrat utilisé.

Le tableau montre que les structures multicouches dopées présentent des résistivités plus faibles par rapport à ceux non dopées [415-418]. Aussi, les résistivités des structures multicouches sont très inférieures à celles des structures monocouches, due à l'introduction de la couche d'Aluminium. Ces résultats obtenus sont confirmés par d'autres recherches réalisés sur les structures ZnO/métal/ZnO [304, 418] et AZO/métal/AZO [293, 419, 420]. En plus, on a remarqué que l'augmentation de l'épaisseur de la couche diminue considérablement la résistivité électrique, comme cela a été déjà démontré [284,318,421,422]. La valeur minimale de résistivité mesurée correspond à la structure multicouche B-3.

Le tableau (IV.8) montre aussi que les valeurs de la figure de mérite (F_{TC}) dans les structures multicouches augmentent avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'Al, et qu'elles sont considérablement plus élevées que celles des monocouches. On note que la valeur maximale du FOM correspondant à ($5.81 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$) a été observée pour la structure B-3. Donc, on peut dire que cette structure présente les meilleures performances opto-électriques.

Le tableau (IV.9) est une comparaison entre nos résultats obtenus et d'autres travaux réalisés sur des structures multicouches similaires. Nous soulignons que notre structure B-3

offre les meilleures performances opto-électriques, puisqu'elle affiche la valeur de la figure de mérite (FOM) la plus élevée.

Tableau IV.9 : Comparaison de la résistance carrée et la figure de mérite entre quelques structures rapportées par la littérature et nos structures.

Réf.	Méthode de dépôt	Structure	Epaisseurs [nm]	Résistance carré [Ω]	Figure de mérite ($\times 10^{-4}$) [Ω^{-1}]
285	Arc cathodique à plasma	ZnO/Al/ZnO	50/10/50	109.1	3.43
423	Evaporation thermique	ZnO/Al/ZnO	200/20/200	145.2	3.98
305	Pulvérisation en mode RF	ZnO/Al/ZnO	40/10/40	40	3.37
419	Pulvérisation en mode RF	AZO/Al/AZO	90/10/90	9	194
Notre étude	Pulvérisation en mode DC	ZnO/Al/ZnO	25/5/25	41.2	1.05
			50/10/50	1.49	3.92
		AZO/Al/AZO	25/5/25	28.33	1.28
			50/10/50	3.63	5.81

4. Etude de l'influence de la température du recuit

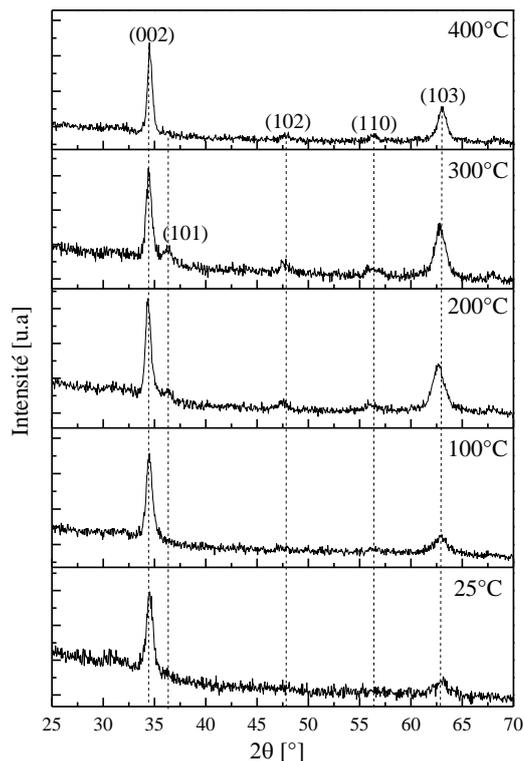
Il a été rapporté dans la littérature que le traitement thermique permet à la fois, d'accroître la taille des grains de la structure qui entraîne la diminution des joints de grains, conduisant à l'augmentation de la mobilité des porteurs. Ceci montre que la microstructure est également un facteur important influençant sur la mobilité des porteurs et la résistivité électrique [424]. Il permet également aux atomes d'Al de rejoindre les positions appropriées conduisant ainsi à l'augmentation de la concentration du dopage effective [425].

Dans cette section, nous avons étudiés l'effet du recuit à l'air sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques de nos structures élaborées. Nous avons choisi d'effectuer un traitement thermique à la structure présentant les meilleurs performances opto-électriques (c-à-d la structure multicouche B-3), afin d'augmenter plus ces performances opto-électriques. Le recuit a été effectué dans un four à l'air (Carbolite, modèle : ELF, $T_{MAX}=1100^{\circ}C$) à des températures allant de $100^{\circ}C$ à $400^{\circ}C$ pendant 30 minutes.

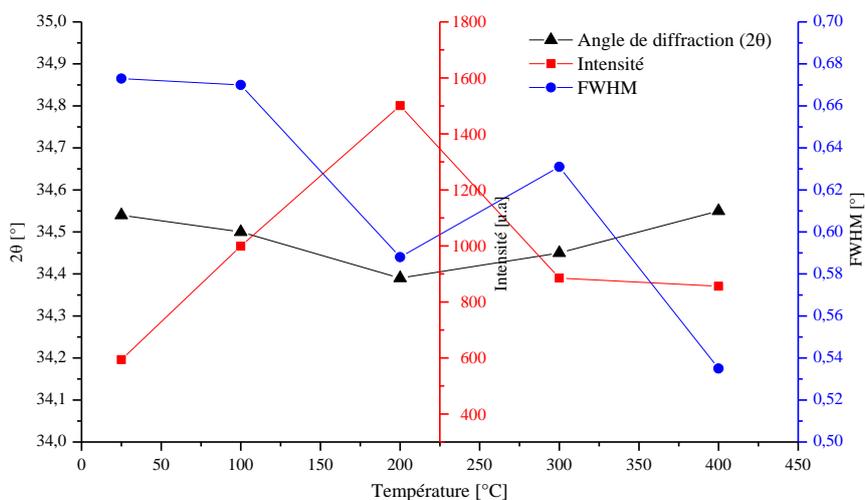
4.1. Caractérisation structurelles et morphologiques

4.1.1. Caractérisation structurelle par diffraction des rayons X

La figure (IV.22) montre les spectres DRX obtenues en utilisant le même diffractomètre utilisé précédemment, ainsi que la variation de l'angle de diffraction (2θ), de l'intensité et de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic (002) à différents température de recuit.



(a)



(b)

Figure IV.22 : (a) Les spectres DRX de l'échantillon B-3 à différentes températures de recuit. (b) Variation de l'angle de diffraction (2θ), de l'intensité et du FWHM du pic (002) en fonction de la température du recuit.

La figure (IV.22-a) montre la présence des pics (002) et (103) dans tous les spectres obtenus. Aussi, tous les échantillons ayant subi le traitement de recuit ont gardé la même structure hexagonale de type Wurtzite [277], et la même orientation préférentielle (002) suivant l'axe c. Pour les températures du recuit 200°C, 300°C et 400°C, on distingue l'apparition d'un pic présentant l'orientation (110) correspondant à l'angle de diffraction

$2\theta=56.65^\circ$, et d'un autre pic présentant l'orientation (102) correspondant à l'angle de diffraction $2\theta=47.58^\circ$. Aussi, pour les températures de recuit 200°C , 300°C , on a observé l'apparition d'un pic présentant l'orientation (101) correspondant à l'angle de diffraction $2\theta=36.28^\circ$ selon la fiche (JCPDS 36-1451).

La figure (IV.22-b) montre la variation de l'angle de diffraction (2θ), de l'intensité et de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic (002) en fonction de la température du recuit. Lorsque la température de recuit augmente jusqu'à la température de 200°C , on a constaté une diminution de la position (2θ) par rapport à celle observée pour le ZnO en poudre (34.45°). Ceci montre que ces couches se trouvent dans un état tractif parallèle à la direction de la croissance de couche. Au-delà de 200°C , on a remarqué un déplacement des valeurs (2θ) vers des valeurs supérieures indiquant que ces couches ont subi des contraintes compressives. Donc, on a supposé que ce changement de contrainte provient bien de la différence des coefficients d'expansion thermique entre le matériau pulvérisé et le substrat [426].

La figure (IV.22-b) montre aussi que l'intensité du pic de diffraction (002) diminue progressivement entre la température 100°C et 200°C , ce qui indique que la taille des grains a augmentée. Ensuite, elle croît jusqu'à la température 300°C pour ensuite décroître jusqu'à la fin. La valeur maximale de l'intensité correspond à la température 200°C et la valeur minimale correspond à la température 400°C . D'après Ali Yildirm et al. [427] plus l'intensité de l'angle de diffraction est maximale et la largeur à mi-hauteur est petite, mieux la structure de couche mince est cristallisée, donc on a conclu que la température 200°C correspond relativement à la meilleure cristallisation de la phase hexagonale du ZnO.

Le tableau (IV.10) et la figure (IV.23) représentent les propriétés structurales, calculées suivant l'axe c dans l'orientation préférentielle (002), à partir des diffractogrammes de la figure (IV.22-a).

Tableau IV.10 : Les propriétés structurales de l'échantillon B-3 à différentes températures de recuit, calculées à partir des diffractogrammes.

Temp. [°C]	2θ [degré]	FWHM [degré]	Paramètre de maille c [Å]	Contrainte interne σ [GPa]	Taille du grain D [nm]
25	34.53	0.673	5.189	-1.542	11.8
100	34.50	0.670	5.195	-1.010	11.9
200	34.39	0.588	5.211	0.375	13.5
300	34.45	0.631	5.203	-0.311	12.6
400	34.55	0.535	5.188	-1.631	14.9

Le calcul du paramètre de la maille (c) et des contraintes internes (σ) confirment les résultats cités précédemment concernant la variation de l'angle de diffraction en fonction de la température du recuit.

La figure (IV.23) montre que les contraintes de 25°C jusqu'à 100°C sont compressives, conformément aux films déposés au moyen d'un procédé de pulvérisation [314, 309]. A la température de recuit 200°C, les contraintes sont tractives, par contre celles aux températures 300°C et 400°C marque un retour à l'état compressives. Les faibles contraintes de traction perpendiculaires à l'axe c observées sont attribués aux contraintes résiduelles dans les films, présentant systématiquement un signe positif [426].

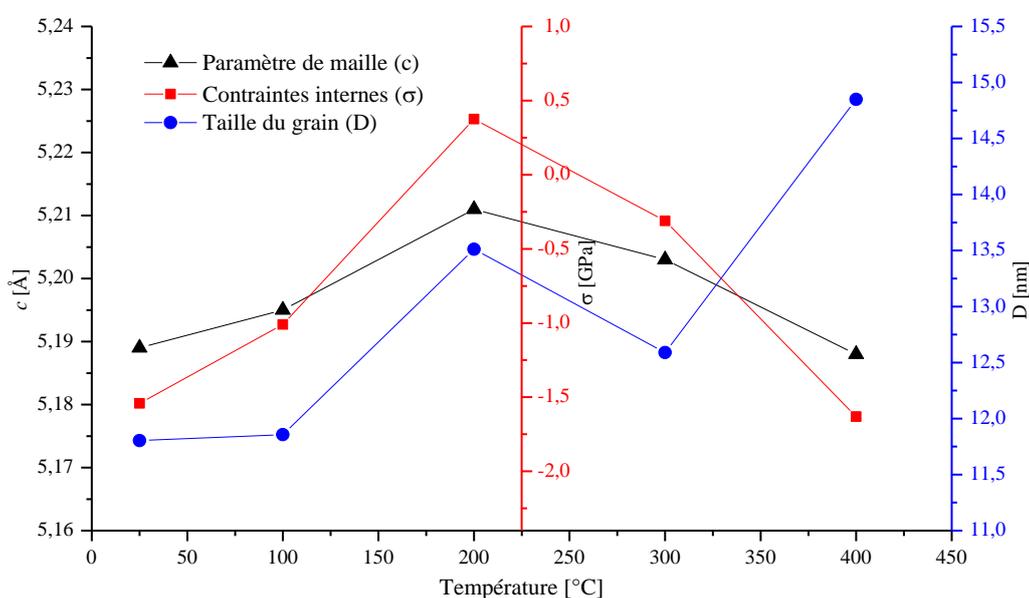


Figure IV.23 : Variation des paramètres de l'échantillon B-3 à différentes températures de recuit.

Pour les températures plus élevées, la température 200°C marque le passage des contraintes internes de l'état tractif vers l'état compressif. On a supposé que c'est à cause de l'influence de la contrainte de cohérence entre les matériaux contactés, puisque lorsqu'une couche est déposée à une température donnée il apparait des contraintes de croissance (intrinsèques) et des contraintes thermiques (extrinsèques), qui peuvent soit s'ajouter soit se compenser.

Entre 200°C et 300°C, les contraintes résiduelles sont faibles, puisque les atomes d'Al acquièrent une énergie cinétique suffisante et une mobilité de surface pour occuper des positions stables à l'intérieur des cristaux ZnO. Ceci aide à améliorer la cristallinité des couches minces d'AZO. Au-delà de 300°C, les contraintes compressives augmentent

considérablement jusqu'à 400°C. On a supposé que c'est à cause du début de la rupture des liaisons AZO, produisant ainsi des défauts et des contraintes dans les couches AZO [257].

Avant de discuter la variation de la taille des grains (D) en fonction de la température de recuit illustrée par la figure (IV.23), il faut noter que la taille des grains n'est pas uniforme sur toute la surface de la couche, et que les valeurs calculées sont estimatives et ne peuvent pas être exactes.

D'après le tableau (IV.10), on peut voir que les valeurs de la taille des grains estimées sont comprises entre 11.8 et 14.9nm pour le plan cristallographique (002). Aussi, ce tableau montre que la taille des grains n'accroît pas de manière monotone avec la température de recuit. A partir de la température 25°C, la taille des grains croît lentement jusqu'à la température de 200°C. Cette augmentation de la taille des grains est peut être due à l'interaction en surface entre l'Oxygène de l'air et la couche. J. Sun et al. [428] ont montré que l'Oxygène n'influence pas uniquement les propriétés structurales du ZnO, mais aussi les propriétés électriques et optiques. Lors du recuit thermique, des atomes d'Oxygène captés par la surface de la couche peuvent diffuser dans le matériau grâce aux joints des grains. Ceci peut diminuer les défauts liés à l'Oxygène dans le film, augmenter la taille des cristallites et ainsi améliorer la structure cristalline du matériau.

A partir de la température 200°C, la taille des cristallites (D) commence à diminuer légèrement jusqu'à la température de recuit 300°C. Ce comportement spécifique a été déjà observé par Benramache et al. [429] dans les couches ZnO:In, et Pandey et al. [257] dans les couches ZnO pour des températures de recuit plus élevées. La décroissance de la taille des grains après la température de recuit 200°C et jusqu'à la température de 300°C est peut être due à la détérioration de la cristallinité des films [429]. Après 300°C, la taille des grains croît encore jusqu'à la valeur de 14.9nm à 400°C.

D'après ces résultats, on peut déduire que le recuit à une température de 200°C permet d'améliorer considérablement la qualité de la cristallisation des couches.

4.1.2. Caractérisation morphologique par AFM

La figure (IV.24) représente les images AFM en 3D des couches AZO effectuées pour la zone de balayage (10.14µm x 10.14µm).

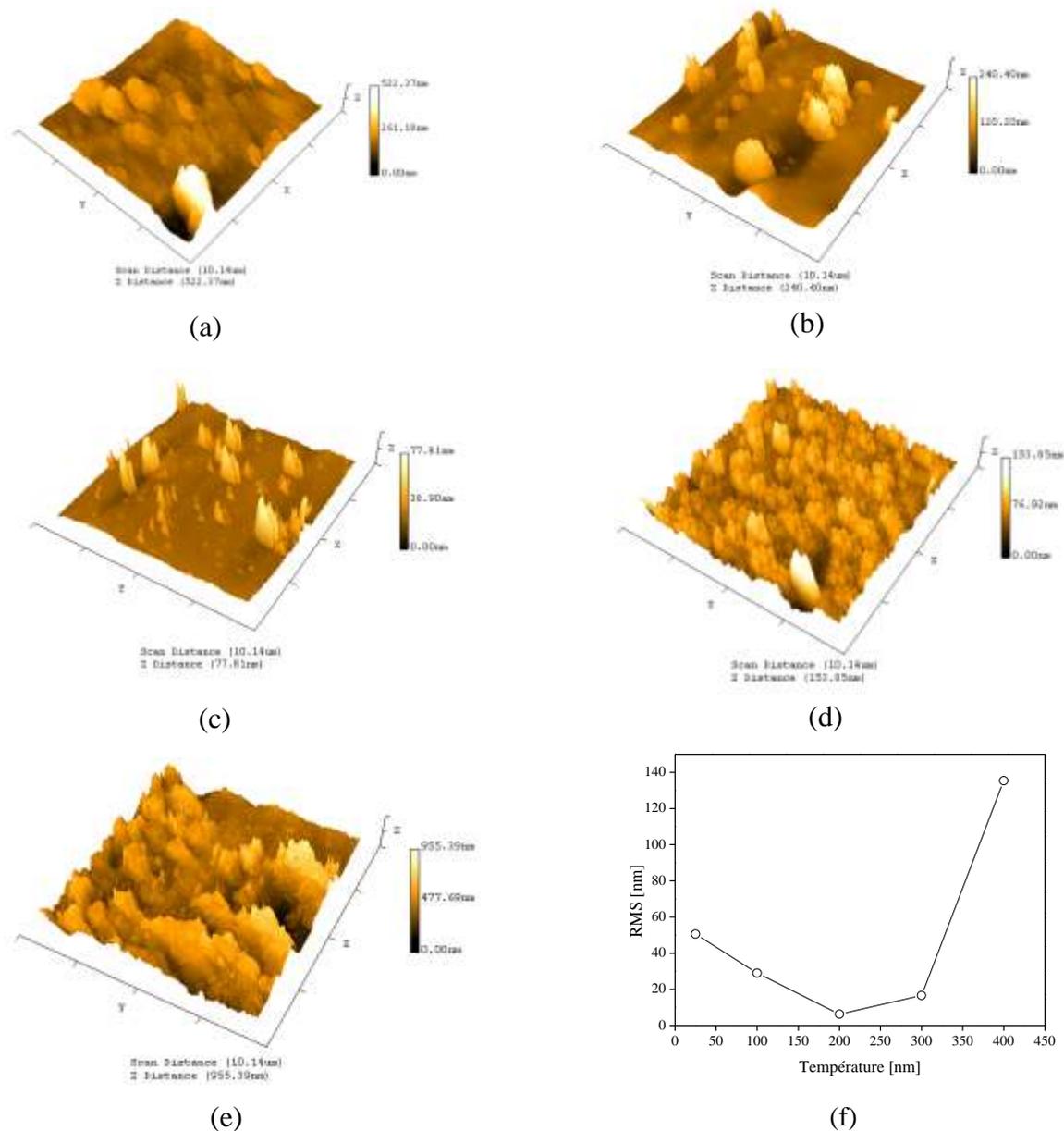


Figure IV.24 : Images AFM en 3D des films AZO effectuées pour une zone de balayage (10.14μm x 10.14μm) : (a) à 25°C, (b) 100°C, (c) 200°C, (d) 300°C, (e) 400°C. (f) Variation de la racine carrée de la rugosité moyenne (RMS) en fonction de la température de recuit.

D'après la figure (IV.24-f), on a remarqué qu'à partir de 25°C et jusqu'à 200°C, l'allure de la courbe est décroissante atteignant la valeur minimale de 6.26nm à 200°C. Cette réduction de la rugosité est due à l'accoisement de la taille des grains ce qui conduit à une diminution des joints de grains, comme cela a été déjà rapporté dans la littérature [301, 430, 431]. Ce résultat montre aussi que le traitement thermique réduit la diffusion de l'adotome (un atome se trouvant sur la surface du cristal) entre les grains cristallins adjacents.

Entre 200°C et 400°C, la rugosité RMS accroit légèrement au début jusqu'à la valeur de 16.65nm à 300°C, puis rapidement atteignant la valeur maximale de 135.35nm à 400°C. Cette brusque augmentation est la conséquence de la détérioration de la cristallinité des films [257, 429].

4.2. Caractérisation optiques

4.2.1. Caractérisation par la spectroscopie UV-Visible- IR

L'étude menée par Yin et al. [432] a montré que les couches AZO déposées par différentes techniques sur des substrats non chauffés, possèdent une mauvaise transmission de la lumière. Ceci a été attribué à la présence d'un excès de zinc et à la quantité considérable de défauts [433]. La présence de ces défauts augmente la diffusion de la lumière, ce qui diminue considérablement la transmittance [434]. Afin de remédier à cet inconvénient, de nombreuses études ont montré que le traitement de recuit améliore efficacement la transparence [435, 436].

La figure (IV.25-a) montre la variation de la transmittance en fonction des longueurs d'onde à différentes température de recuit. Généralement, l'allure de tous les courbes est similaire : croissante au début puis décroissante au finale.

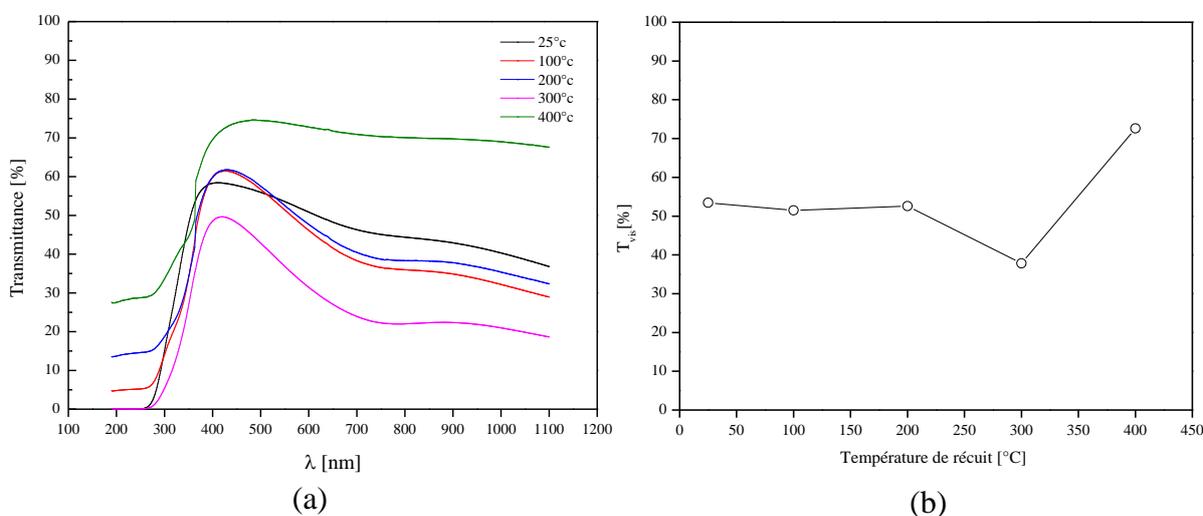


Figure IV.25 : (a) Spectre de transmission en fonction de la longueur d'onde à différentes température de recuit. (b) Spectre de transmission moyenne dans la région visible (T_{vis}) en fonction de la longueur d'onde à différentes température de recuit.

Pour les températures 100°C et 200°C ; dans l'intervalle de longueurs d'onde [380, 430nm] ; les courbes sont pratiquement superposées et la transmission accroit doucement jusqu'à la valeur maximale de 61.76%, puis décroît progressivement. À la température 300°C, les valeurs du spectre de transmission sont les plus faibles comparées aux autres températures. A 400°C et à partir la longueur d'onde 360 nm, la transmittance augmente considérablement

par rapport à tous les autres spectres (avec et sans recuit), atteignant la valeur maximale de 74.6% à 484nm. Ce résultat est en accord avec celui réalisé sur la structure ZnO/Al/ZnO par Al-Kuhaili et al. [437] et celui sur la structure AZO/Ag/AZO par Sahu et al. [290]. Cette augmentation a été attribuée à la diminution des défauts (du zinc interstitiel et des lacunes d'Oxygène) et à l'augmentation du rapport ZnO/Zn [438].

La transmittance moyenne dans le domaine visible (T_{vis}) est un indicateur de la transparence des structures en couches minces. Cette quantité est représentée sur la figure (IV.25-b) en fonction des températures de recuit. La valeur maximale de 72.62% a été observée à 400°C. Cette température correspond aussi au maximum de transmission dans la structure ZnO/Al/ZnO étudiée par Al-Kuhaili et al. [437] et la structure AZO/Ag/AZO étudiée par Theuring et al. [439]. Nous notons que dans l'intervalle de température entre 25°C et 200°C, la transmission maintient une forme quasi constante. La diminution de la T_{vis} à 300°C est attribuée à la diffusion provoquée par la rugosité de surface de la couche supérieure d'AZO [438]. Pour des températures (>300°C), l'augmentation de la valeur de T_{vis} est due à l'amélioration de l'oxydation du ZnO.

4.3. Caractérisation électrique

4.3.1. Mesure de la résistivité électrique

La figure (IV.26) montre la variation de la résistivité en fonction de la température de recuit.

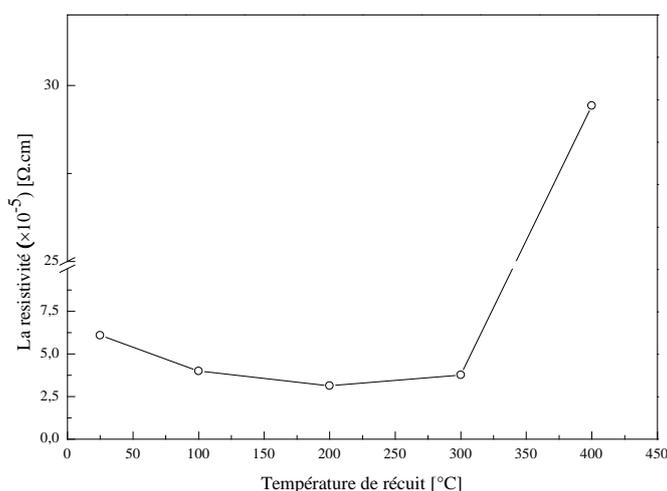


Figure IV.26 : Variation de la résistivité en fonction de la température de recuit.

Tout d'abord, nous avons constaté que la résistivité diminue progressivement jusqu'à la valeur de $3.135 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ à 200°C. Cette diminution initiale est due d'une part à la couche d'Aluminium, qui a augmentée considérablement le volume de conductivité efficace dans les

couches [440]. Et d'autre part, à l'augmentation de la température qui accroît la taille des grains, par conséquent les joints de grains sont diminués et les mailles sont de plus en plus renforcées, engendrant ainsi l'augmentation de la conductivité électrique et la diminution de la résistivité [435, 436].

Pour des températures de recuit ($\geq 300^\circ\text{C}$), l'oxydation devient plus dominante et la résistivité augmente atteignant la valeur de $2.94 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ à 400°C . Cette augmentation est peut-être due au mouvement rapide des électrons à partir de l'ensemble des grains vers l'Oxygène chimisorbé (ayant subi une absorption via des interactions chimiques), ce qui entraîne le piégeage des porteurs libres sur la surface et les joints de grains causant un accroissement de la hauteur de la barrière [441]. Un autre facteur qui peut influencer la résistivité est la rugosité de surface, qui augmente lorsque les températures de recuit est supérieures à 300°C , comme cela est déjà mentionné dans la section (4.1.2). Lorsque la rugosité de surface augmente, la surface effective et le nombre de sites d'absorption de l'Oxygène augmente aussi, ce qui entraîne également une augmentation de la résistivité [438].

Dans notre structure tri-couches B-3, l'épaisseur des couches AZO (2 couches de 50 nm d'épaisseur chacune) ; largement supérieure comparée à celle de la couche d'Aluminium (10 nm) ; influe directement sur le comportement de la résistivité de toute la structure, rendant ainsi l'allure de la courbe semblable à celle d'une structure monocouche (AZO/verre). Cette hypothèse est soutenue par plusieurs travaux de recherche sur la structure AZO/verre, affirmant que la valeur la plus faible de résistivité est à la température de 200°C [291, 442, 242].

La figure (IV.27) montre la figure de mérite (FOM) de la structure B-3 en fonction de la température de recuit. La valeur du FOM calculée dans la région visible présente une allure croissante dans deux intervalles de températures [25°C , 200°C] et [300°C , 400°C]. La valeur maximale du FOM correspond à $15.2 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$ à 400°C . En Comparaison avec d'autres études effectuées explorant l'effet du recuit sur la structure ZnO/Al/ZnO [437] et ITO/Al/ITO [443] ; où la valeur maximale de la figure de mérite obtenue est successivement $8 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$ (à 300°C) et $12.28 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$ (à 200°C) ; notre valeur obtenue à 400°C ($15.25 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$) est plus élevée. Nous notons que nous avons aussi calculé le FOM à la valeur qui correspond au maximum de transmission (c-à-d $\lambda=450 \text{ nm}$), et que nous avons constaté que la valeur maximale du FOM ($25 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$) correspond à la température de recuit 200°C , largement supérieure à celle obtenue à 400°C en utilisant T_{VIS} . Donc, il est conseillé d'effectuer un recuit de la structure à

200°C au lieu de 400°C, pour les applications qui visent des performances opto-électriques dans un domaine spectrale entre 400nm et 500nm.

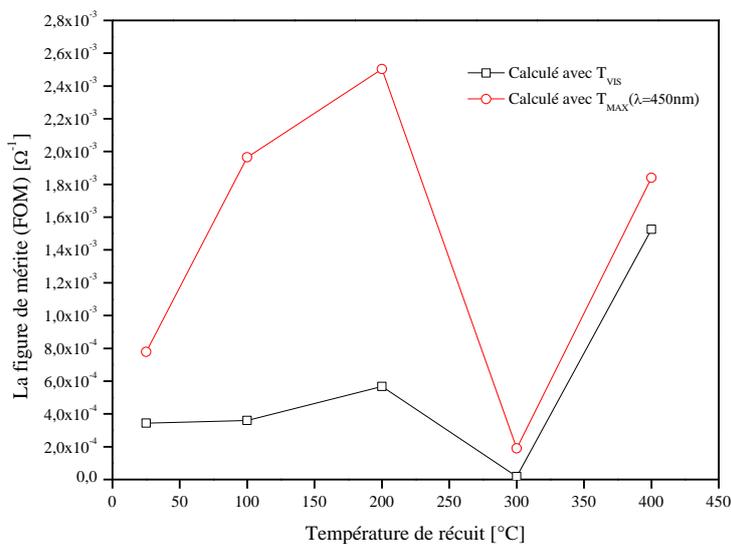


Figure IV.27 : Variation de la figure de mérite de la structure B-3 en fonction de la température de recuit.

Dans cette étude, le traitement thermique de la structure AZO/Al/AZO/verre d'épaisseurs (50nm/10nm/50nm) a permis de diminuer la résistivité, d'accroître la transmittance, et par conséquent d'augmenter les performances opto-électriques.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

Dans ce travail, des structures monocouches de ZnO (non dopées et dopées Al) et multicouches (ZnO/Al/ZnO, AZO/Al/AZO) ont été élaborées avec succès sur des substrats de verre, par la technique de pulvérisation cathodiques en mode DC. Le dopage choisi pour élaborer les films AZO était 0.5%, et l'épaisseur de la couche métallique d'Al variait entre 5 et 10nm.

Les résultats de diffraction (DRX) montrent que les films ZnO non dopés et dopés Al sont polycristallines et hexagonales de type Wurtzite, présentant une croissance préférentielle dans le plan (002). L'étude de la rugosité et de la dépolarisation a révélé l'uniformité des films élaborés.

L'étude de l'effet de l'épaisseur du film d'Aluminium sur la résistivité et la transmittance optique dans les structures multicouches a montré que les structures AZO/Al/AZO présentent des performances opto-électriques élevés, comparés à d'autres structures multicouches similaires (ZnO/Métal/ZnO et AZO/Métal/AZO) ou de type TCO/Al/ TCO. La valeur maximale de la figure de mérite (FOM) obtenue était $11.87 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$, correspondant à la structure d'épaisseurs (50/10/50 nm).

L'étude de l'impact de l'angle d'incidence ellipsométrique a montré que l'angle d'incidence 55° , permet d'obtenir une meilleure optimisation des paramètres ellipsométriques.

Le spectre de photoluminescence (PL) a montré que l'introduction de la couche d'Aluminium amplifie considérablement l'émission, et permet de générer des nouvelles émissions dans les longueurs d'onde rouges et bleues, comparées aux structures monocouches.

L'étude de l'effet du recuit à l'air sur la structure multicouche présentant les meilleurs performances opto-électriques, a montré que les performances opto-électriques sont nettement améliorées, et que la température de recuit 400°C correspond à la valeur maximale de la figure de mérite.

Comme perspectives a ce travail, nous auront à tenter d'améliorer encore plus les performances opto-électriques de ce type de structures par des traitements thermiques sous des conditions contrôlées.

BIBLIOGRAPHIE

Bibliographie

- [1] B. G. Lewis, D. C. Paine, MRS Bulletin **25** (8) (2000) 22.
- [2] K. Ellmer, Journal of Physics D: Applied Physics **33** (4) (2000) R17.
- [3] V. Craciun, J. Elders, J. G. E. Gardeniers, J. Geretovsky, I. W. Boyd, Thin Solid Films **259** (1), (1995) 1.
- [4] K. Badeker, Annals of Physics **22** (1907) 749.
- [5] K. L. Chopra, S. Major, and D. K. Pandya, Thin Solid Films **102** (1983) 1.
- [6] R. G. Gordon, MRS Bulletin **25** (8) (2000) 52.
- [7] S. Maniv, C. J. Miner, and W. D. Westwood, Journal of Vacuum Science and Technology A **1** (3) (1983) 1370.
- [8] T. Minami, H. Nanto, S. Takata, Applied Physics Letters **40** (10) (1982) 961.
- [9] T. Minami, H. Nanto, S. Shooji, S. Takata, Thin Solid Films **111** (2) (1984) 167.
- [10] H. Hartnagel, *Semiconducting Transparent Thin Films*, Institute of Physics Publications, Philadelphia (1995).
- [11] D. S. Ginley and C. Bright, MRS Bulletin **25** (8) (2000) 15-18.
- [12] Xiao Wei Sun and Yi Yang, *ZnO Nanostructures and Their Applications*, Pan Stanford Publishing, Taylor & Francis Group, Boca Raton (2012).
- [13] T. L. Chu, S. S. Chu, Solid-State Electronics **38** (1995) 533.
- [14] K. H. Kim, K. C. Park, D. Y. Ma, Journal of Applied Physics **81**(12) (1997) 7764.
- [15] V. Assunção, E. Fortunato, A. Marques, H. A. Guas, I. Ferreira, M.E.V. Costa, and R. Martins, Thin Solid Films **427**(1-2) (2003) 401-405.
- [16] P. Nunes, E. Fortunato, P. Tonello, F. B. Fernandes, P. Vilarinho, R. Martins, Vacuum **64** (2002) 281.
- [17] B. N. Pawar, S. R. Jadkar, M. G. Takwale, Journal of Physics and Chemistry of Solids **66** (10) (2005) 1779.
- [18] A. Ortiz, C. Falcony, J. A. Hernandez, M. Garcia, J.C. Alonso, Thin Solid Films **293** (1-2) (1997) 103.
- [19] C. Terrier, J. P. Chatelon, J. A. Roger, Thin Solid Films **295**(1-2) (1997) 95.
- [20] Y. Wang, T. Brezesinski, M. Antonietti, B. Smarsly, ACS Nano **3**(6) (2009) 1373.
- [21] A. E. Rakhshani, Y. Makdisi, H. A. Ramazaniyan, Journal of Applied Physics **83** (2) (1998) 1049.
- [22] G. Korotcenkov, S.D. Hana, Materials Chemistry and Physics **113** (2009) 756–763.
- [23] M. Jiang, X. Liu, Applied Surface Science **255** (2008) 3175.
- [24] K. I. Chopra, S. Major, D. K. Pandya, Thin solid films **1** (1986) 102.
- [25] S. B. Zhang, S. H. Wei, A. Zunger, Physical Review B- Condensed Matter and Materials Physics **63**(7) (2001) 0752051.
- [26] J. P. Monsier, S. Chakrabarti, B. Doggett, E. McGlynn, M. O. Henry, A. Meaney Pro. SPIE. **6474** (2007) 64740I.
- [27] T. Aoki, Y. Shimizu, A. Miyake, A. Nakamura, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka, Physica Status Solidi B, **911** (2001) 229.
- [28] T. M. Barnes, K. Olson, C. A. Wolden, Applied Physics Letters **86** (11) (2005) 1.
- [29] J. G. Lu, Z. Z. Ye, F. Zhuge, Y. J. Zeng, B. H. Zhao, L. P. Zhu, Appl. Phys. Lett. **85** (15) (2004) 31.
- [30] J. Ni, X. Zhao, X. Zheng, J. Zhao, B. Liu, Acta Materialia **57** (1) (2009) 278.
- [31] R. Nagarajan, N. Duan, M. K. Jayaraj, J. Li, K. A. Vanaja, A. Yokochi, A. Draeseke, J. Tate, A. W. Sleight, International Journal of Inorganic Materials **3** (3) (2001) 265.
- [32] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono, Nature **389** (1997) 939.
- [33] De la torre Y Ramos Jorge, Thèse de doctorat intitulée : « *Etude des propriétés opto-électriques de structures et de composants à base de nanostructures de Si* », Institut national des sciences appliquées de Lyon, (2003).

Bibliographie

- [34] J. Nishino, Shigeo Ohshio, and Kiichiro Kamata, *J. Am. Ceram. Soc.* **75** (1992) 72-3469.
- [35] I. W. Lengooro, Y. C. Kang, T. Komiya, K. Okuyama, N. Tohge, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**(3A) (1998) 288-290.
- [36] C. Mazon, J. Muci, A. Sa-Neto, A. Ortiz-Conde, F. J. Garcia, *IEEE*, CH2953-8/91/10000-1156(1991).
- [37] R. G. Gordon, *Materials Research Society Symposium* **426** (1996) 419.
- [38] J. M. Mochel, Patent# 2, 564, 706, USA (1947).
- [39] H. A. McMaster, Patent# 2, 429, 420, USA (1947).
- [40] W. O. Lytle, Patent# 2, 566, 346, USA (1951).
- [41] J. M. Mochel, Patent# 2, 564, 707, USA (1951).
- [42] L. Holland, G. Siddall, *Vacuum* **III** (1955).
- [43] H. F. Dates, J. K. Davis, Patent# 3, 331, 702, USA (1967).
- [44] A. J. Nozik, Patent# 3, 811, 953, USA (1974).
- [45] A. J. Nozik and G. Haacke, Patent# 3, 957, 029, USA (1976).
- [46] R. G. Gordon, Patent# 4, 146, 657, USA (1979).
- [47] S. Major, A. Banerjee, K. L. Chopra, *Thin Solid Films* **122** (1984) 31.
- [48] T. Minami, H. Nanto, S. Takata, *Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: Letters* **23** (1984) L 280.
- [49] S. R. Kurtz and R. G. Gordon, *Thin Solid Films* **139** (1986) 277.
- [50] S. N. Qiu, C. X. Qiu, and I. Shih, *Solar Energy Materials* **15** (1987) 261.
- [51] P. S. Vijayakumar, K. A. Blaker, R. D. Weiting, B. Wong, A. T. Halani, and C Park, Patent# 4, 751, 149, USA (1988).
- [52] B. H. Choi, H. B. Im, J. S. Song, K. H. Yoon, *Thin Solid Films* **193/194** (1990) 712.
- [53] J. Hu, R. G. Gordon, *Solar Cells* **30** (1-4) (1990) 437.
- [54] J. Hu, R. G. Gordon, *Journal of Applied Physics* **71** (2) (1992) 880.
- [55] J. Hu, R. G. Glordon, *Journal of Applied Physics* **72** (11) (1992) 5381.
- [56] J. Hu, R. G. Gordon, *Proceedings of Fall Materials Research Society: Microcrystalline Semiconductors: Materials Science and Devices Symposium*, Boston, MA, (1993).
- [57] H. Enoki, T. Nakayama, J. Echigoya, *Physica Status Solidi A* **129** (1) (1992) 181- 191
- [58] T. Minami, H. Sonohara, S. Takata, and H. Sato, *Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: Letters* **4 33** (1994) L1693.
- [59] J. M. McGraw, P. A. Parilla, D. L. Schulz, J. Alleman, X. Wu, W. P. Mulligan, D. S. Ginley, T. J. Coutts, *Proceedings of Spring Materials Research Society Conference: Film Synthesis and Growth Using Energetic Beams Symposium*, San Francisco (1995).
- [60] H. Kawazoe, H. Yanagi, K. Ueda, and H. Hosono, *MRS Bulletin* **25** (8) (2000) 28-36.
- [61] C. W. Bunn, *Proc. Phys. Soc. London* **47** (1935) 835.
- [62] M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, P. Yang, *Science* **292** (2001) 1897.
- [63] S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip, Y. W. Heo, T. Steiner, *Superlattices and Microstructures* **34** (2003) 3.
- [64] C. Jagadish, S. J. Pearton (eds.), *Zinc Oxide: Bulk, Thin Films and Nanostructures*, Elsevier, Oxford, (2006).
- [65] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Smiya, K. Ohtani, S. F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, K. Koinuma, M. Kawasaki, *Nat. Mater.* **4** (2005) 42.
- [66] J. P. Monsier ; S. Chakrabarti ; B. Doggett ; E. McGlynn ; M.O. Henry ; A. Meaney, *Pro. SPIE.* **6474** (2007) 64740I.
- [67] L. Vayssières, K. Keis, A. Hagfeldt, S. E. Lindquist, *Chem. Mater.* **13** (2001) 4395.
- [68] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoçd, *journal of applied physics* **98** (2005) 041301.

Bibliographie

- [69] J. Jousset-Dubien, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Vol. 5, Masson & Cie, Paris (1962).
- [70] Sajjad Hussain, thèse de doctorat intitulée: « *Investigation of Structural and Optical Properties of Nanocrystalline ZnO* », Linköping University, Sweden (2008).
- [71] H. Karzel, W. Potzel, M. Köfferlein, W. Schiessl, M. Steiner, U. Hiller, G. M. Kalvius, D. W. Mitchell, T. P. Das, P. Blaha, K. Schwarz, and M. P. Pasternak, *Phys. Rev. B* **53** (1996) 11425.
- [72] E. Kisi, M. M. Elcombe, *Acta Crystallogr, Sect. C: Cryst. Struct. Commun. C* **45** (1989) 1867.
- [73] M. Catti, Y. Noel, and R. Dovesi, *J. Phys. Chem. Solids* **64** (2003) 2183.
- [74] S. Desgreniers, *Phys. Rev. B* **58** (1998) 14102.
- [75] L. Gerward and J. S. Olsen, *J. Synchrotron Radiat.* **2** (1995) 233.
- [76] R. R. Reeber, *J. Appl. Phys.* **41** (1970) 5063.
- [77] J. E. Jaffe, A. C. Hess, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 7903.
- [78] Y. Noel, C. M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, Ph. D'Arco, and R. Dovesi, *Phys. Rev. B* **65** (2001) 014111.
- [79] A. B. M. A. Ashrafi, A. Ueta, A. Avramescu, H. Kumano, I. Suemune, Y.-W. Ok, T.-Y. Seong, *Appl. Phys. Lett.* **76** (2000) 550.
- [80] C. H. Bates, W. B. White, and R. Roy, *Science* **137** (1962) 993.
- [81] J. M. Recio, M. A. Blanco, V. Luaña, R. Pandey, L. Gerward, and J. Staun Olsen, *Phys. Rev. B* **58** (1998) 8949.
- [82] J. M. Recio, R. Pandey, and V. Luana, *Phys. Rev. B* **47** (1993) 3401.
- [83] K. Ueda, H. Tabata, T. Kawai, *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001) 988.
- [84] A. C. Tuan, J. D. Bryan, A. B. Pakhomov, V. Shutthanandan, S. Thevuthasan, D. E. Mc Cready, D. Gaspar, M. H. Engelhard, J. W. Rogers Jr., K. Krishnan, D.R. Gamelin, S.A. Chambers, *Phys. Rev. B* **70** (2004) 054424.
- [85] P. Sharma, A. Gupta, K. V. Rao, F.J. Owens, R. Sharma, R. Ahura, J. M. Osorio Guillen, G. A. Gehing, *Nature Mater.* **2** (2003) 673.
- [86] N. S. Norberg, K. R. Kittilstved, J. E. Amonette, R. K. Kukkadapu, D. A. Schwartz, D. R. Gamelin, *J. Am. Chem. Soc.* **30** (2004) 126.
- [87] A. S. Pereira, M. Peres, M. J. Soares, E. Alves, A. Neves, T. Monteiro, T. Trindade, *Nanotechnology* **17** (2006) 834.
- [88] C. Messaoudi, S. Abd-lefdil, D. Sayah, M. Cadene, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **1** (1998) 181.
- [89] P. Baud, H. Brusset, J. Jousset-Dubien, J. Lamure, P. Pascal, *Nouveau traité de chimie minérale: Zinc, cadmium, mercure*, Vol. 5, Edition Masson, Paris (1962) 188.
- [90] Luis Manuel Angelats, thèse de doctorat intitulée: « *Study of structural, electrical, optical and magnetic properties of ZnO based films produced by magnetron sputtering* », université de Puerto Rico (2006).
- [91] Günter Horst, thèse de doctorat intitulée: « *The characterization of bulk as-grown and annealed ZnO by Hall effect* », Université de Pretoria, Afrique de sud (2007).
- [92] I. Ivanov, J. Pollmann, *Phys. Rev. B* **24** (1981) 7273.
- [93] W. Göpel, J. Pollmann, I. Ivanov and B. Reihl, *Phys. Rev. B* **26** (1982) 3144.
- [94] Akira Onodera and Masaki Takesada, *Materials Science: Advances in Ferroelectrics*, chapitre 11, Edition: Aimé Peláiz Barranco (2012).
- [95] V. Srikant, D.R. Clarke, *J. App. Phys.* **83** (1998) 5447.
- [96] L. Stolt, J. Hedstrom, M. Ruckh, K.V. Velthaus, and H. W. Schcok, *Appl. Phys. Letter* **62** (1993) 597.

Bibliographie

- [97] B. K. Meyer, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Straßburg, M. Dworzak, U. Haboeck, A. V. Rodina, *Phys. Stat. Sol. (b)* **241** (2004) 231.
- [98] S. Shionoya, W.M. Yen, *Phosphor Handbook*, CRC Press, Boca Raton (FL) (1999) 255.
- [99] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, *App. Phys. Lett.* **80** (2002) 3518.
- [100] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu, T.Z. Fahidy, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **31** (1998) L71.
- [101] Robert C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, 56th Edition, Ed. R.C. Weast, CRS Press (1975).
- [102] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin Solid Films* **165** (1999) 348.
- [103] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna. *Cryst. Res. Technol.* **35** (2000) 1193.
- [104] Y. S. Park, J. R. Schneider, *J. Appl. Phys.* **39** (1968) 3049.
- [105] H. Ibach, *Phys. Stat. Sol. (b)* **33** (1969) 257.
- [106] R. R. Reeber, *J. Appl. Phys.* **41** (1970) 5063.
- [107] T. Olorunyolemi, A. Birnboim, Y. Carmel, O. C. Wilson, Jr., and I. K. Lloyd, *J. Am. Ceram. Soc.* **85** (2002) 1249.
- [108] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 73rd Edition, CRC Press, New York (1992).
- [109] W. N. Lawless, T. K. Gupta, *J. Appl. Phys.* **60** (1986) 607.
- [110] S. O. Kucheyev, J. E. Bradby, J. S. Williams, C. Jagadish, M. V. Swain, *Appl. Phys. Lett.* **80** (2002) 956.
- [111] V. A. Coleman, J. E. Bradby, C. Jagadish, P. Munroe, Y. W. Heo, S. J. Pearton, D. P. Norton, M. Inoue, M. Yano, *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) 203105.
- [112] S. Desgreniers, *Phys. Rev. B* **58** (1996) 11425.
- [113] J. E. Jaffe, A. C. Hess, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 7903.
- [114] Landolt-Börnstein, O. Madelung (Eds.), *New Series, Group III: Solid State Physics, Low Frequency Properties of Dielectric Crystals: Piezoelectric, Pyroelectric and Related Constants*, Vol. 29b, Springer, Berlin (1993).
- [115] E. E. Tokarev, I. B. Kobayakov, I. P. Kuz'mina, A. N. Lobachev, G. S. Pavo, *Sov. Phys. Solid State* **17** (1975) 629.
- [116] M. Catti, Y. Noel, R. Dovesi, *J. Phys. Chem. Solids* **64** (2003) 2183.
- [117] A. D. Corso, M. Posternak, R. Resta, A. Baldereschi, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 10715.
- [118] J. E. Bradby, S. O. Kucheyev, J. S. Williams, C. Jagadish, M. V. Swain, P. Munroe, M. R. Philips, *Appl. Phys. Lett.* **80** (2002) 4537.
- [119] Y. Noel, M. Llunell, R. Orlando, P. D'Arco, R. Dovesi, *Phys. Rev. B* **66** (2002) 214107.
- [120] G. C. Bond, *Heterogeneous catalysis, Principale and Applications*, Second edition (Oxford) (1987).
- [121] M. C. Markham, K.J., Laidler *J. Phys. Chem.* **57** (1953) 363.
- [122] T. R. Rubin; J. G. Calvert, G. T. Tankin, W. MacNevin, *J. Am. Chem. Soc.* **75** (1953) 2850.
- [123] M. C. Markham, M. C., Hannan, S. W., Evans *J. Am. Chem. Soc.* **76** (1954) 820.
- [124] H. Yoshiki, K. Hashimoto, A. Fujishima, *J. Electrochem. Soc.* **142** (1995) 428.
- [125] Y. V. Shaldin, J. Varchulska, *Inorganic Materials* **39** (2003) 1052.
- [126] D. C. Look, J. W. Hemsky, J. R. Sizelove, *Phys. Rev. letters* **82** (12) (1999) 2552.
- [127] Chennupati Jagadish and Stephen J. Pearton, *Zinc Oxide Bulk, Thin films and Nanostructures*, Elsevier Science Edition (2006).
- [128] C. H. Park, S. B. Zhang, S.-H. Wei, *Phys. Rev. B* **66** (2002) 073202.
- [129] S. Tüzemen, E. Gür, *Optical Materials* **30** (2007) 292–310.

Bibliographie

- [130] D. C. Look, Mater. Sci. Eng. B **80** (2001) 383.
- [131] O. Kluth, G. Schöpe, J. Hüpkens, C. Agashe, J. Müller, B. Rech, Thin Solid Films **442** (2003) 80.
- [132] N. Saito, H. Haneda, T. Sekiguchi, N. Ohashi, I. Sakaguchi, K. Koumoto, Adv. Mater. **14** (2002) 418.
- [133] S. T. Shishiyanu, T.S. Shishiyanu, O.I. Lupan, Sens. Actuators, B, Chem. **107** (2005) 379.
- [134] E. Suvaci, İ. Ö. Özer, J. Eur. Ceram. Soc. **25** (2005) 1663.
- [135] T. Meron, G. Markovich, J. Phys. Chem., B. **109** (2005) 20232.
- [136] S. Liang, H. Sheng, Y. Liu, Z. Huo, Y. Lu, H. Shen, J. Cryst. Growth **225** (2001) 110.
- [137] N. W. Emanetoglu, C. Gorla, Y. Liu, S. Liang, Y. Lu, Mater. Sci. Semicond. Process. **2** (1999) 247.
- [138] K. Soulantika, L. Erades, M. Sauvan, F. Senocq, A. Maisonnat, B. Chaudret, Adv. Funct. Mater. **13** (2003) 553.
- [139] M. C. Jeong, B.Y. Oh, O.H. Nam, T. Kim, J.M. Myoung, Nanotechnology, **17** (2006) 526.
- [140] J. A. Rodriguez, T. Jirsak, J. Dvorak, S. Sambasivan, D. Fischer, J. Phys. Chem. B **104** (2000) 319.
- [141] J. X. Wang, X.W. Sun, Y. Yang, Y.C. Lee, O.K. Tan, L. Vayssieres, Nanotechnology, **17** (2006) 4995.
- [142] Z. L. Wang, Adv. Mater. **15** (2003) 432.
- [143] M. Lahmani, C. Bréchnignac, P. Houdy, *Les nanosciences : Nanomatériaux et nanochimies*, Vol. 2, Éditions Bélin, Paris (2006).
- [144] H. T. Wang, B. S. Kang, F. Ren, L. C. Tien, P. W. Sadik, D. P. Norton, S. J. Pearton, J. Lin, Appl. Phys. Lett. **86** (2005) 243503.
- [145] L. C. Tien, P. W. Sadik, D. P. Norton, L. F. Voss, S. J. Pearton, H. T. Wang, B. S. Kang, F. Ren, J. Jun, J. Lin, Appl. Phys. Lett. **87** (2005) 222106.
- [146] C. S. Rout, A. R. Raju, A. Govindaraj, C. N. R. Rao, Solid State Commun. **138** (2006) 136.
- [147] Z. Fan, D. Wang, P. C. Chang, W. Y. Tseng, J. G. Lu., Appl. Phys. Lett. **85** (2004) 5923.
- [148] Z. Fan, J. G. Lu, Appl. Phys. Lett. **86** (2005) 123510.
- [149] Q. Wan, Q. H. Li, Y. J. Chen, T. H. Wang, Appl. Phys. Lett. **84** (2004) 3654.
- [150] C. Xiangfeng, J. Dongli, A. B. Djurisic, Y. H. Leung, Chem. Phys. Lett. **401** (2005) 426.
- [151] M. Yang, D. Wang, L. Peng, Q. Zhao, Y. Lin, X. Wei, Sensors and Actuators B **117** (2006) 80–85.
- [152] A. Wei, X. Sun, J. Wang, Y. Lei, X. Cai, C. Li, Z. Dong, W. Huang, Appl. Phys. Lett. **89** (2006) 123902.
- [153] J. M. Bao, M. A. Zimmler, F. Capasso, X. W. Wang, Z. F. Ren, Nano Lett. **6** (2006) 1719.
- [154] G. T. Du, W. F. Liu, J. M. Bian, L. Z. Hu, H. W. Liang, X. S. Wang, A. M. Liu, T. P. Yang, Appl. Phys. Lett. **89** (2006) 052113.
- [155] D. G. Thomas, J. Phys. Chem. Solids **3** (1957) 229.
- [156] R. Könenkamp, R. C. Word, M. Godinez, Nano Lett. **5** (2005) 2005.
- [157] K. Govender, D. S. Boyle, P. O'Brien, D. Binks, D. West, D. Coleman, Adv. Mater. **14** (2002) 1221.
- [158] I. H. Choy, E. S. Iang, J. H. Won, J. H. Chung, D. I. Jang, Y. W. Kim, Adv. Mater. **15** (2003) 1911.
- [159] W. Lee, M. C. Jeong, J. M. Myoung, Acta Mater. **52** (2004) 3949.

Bibliographie

- [160] Y. H. Huang, X. D. Bai, Y. Zhang, J. Phys.: Condens. Matter **18** (2006) L179.
- [161] F. Abdo, thèse de doctorat intitulée : « *Croissance de Couches Minces de Silicium par Epitaxie en Phase Liquide à Basse Température pour Applications Photovoltaïques* », Institut National des Sciences Appliquées (INSA), Lyon (2007).
- [162] J. Suehiro, N. Nakagawa, S. I. Hidaka, M. Ueda, K. Imasaka, M. Higashihata, T. Okada, M. Hara, Nanotechnology **17** (2006) 2567.
- [163] <http://www.nrel.gov/pv/thinfilm.html>
- [164] https://fr.wikipedia.org/wiki/Magn%C3%A9tor%C3%A9sistance_g%C3%A9ante
- [165] F. Pan, C. Song, X. J. Liu, Y. C. Yang, F. Zeng, Mater. Sci. Eng. R **62** (2008) 1-35.
- [166] T. Diehl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert D. Ferrand, Science **287** (2000) 1019.
- [167] T. Minami, S. Ida, T. Miyata, Y. Minamino, Thin Solid Films **445** (2003) 268.
- [168] A. Bosseboeuf, thèse de doctorat intitulée : « *Caractérisation de nitrures diélectriques déposés par pulvérisation ionique réactive : applications en microélectronique* », Orsay, (1989) 223.
- [169] H. Koinuma, N. Kanda, J. Nishino, A. Ohtomo, H. Kuboto, M. Kawasaki, M. Yoshimoto. App. Surf. Sci, **514** (1997) 109-110.
- [170] P. Fons, K. Iwata, A. Yamada, L. Matsubara, S. Niki, K. Nakahara, T. Tanabe, H. Takasu. App. Phys. Lett, **77** (2000) 1801.
- [171] http://foton.insa-rennes.fr/documents/poster_epitaxie.pdf
- [172] E. N. Sobol, *Phase transformations and ablation in laser-treated solids*, John Wiley and Sons edition, New York, United States (1995).
- [173] Sylvain Tricot, thèse de doctorat intitulée : « *Comparaison des procédés d'ablation par faisceau laser et par faisceau d'électrons pour la croissance de couches minces* », université d'Orléans, (2008) 9.
- [174] P. Schaaf, Prog. Mater Sci. **47** (2002) 1-161.
- [175] W. R. Grove, « *On the electrochemical polarity of gases* », Philos. T. Roy. Soc. B (London), **142** (1852) 87-102.
- [176] Guillaume Schelcher, thèse de doctorat intitulée : « *Le transfert de films : vers une intégration hétérogène des micros et nanosystèmes* », Université Paris-Sud, Paris XI (2012) 40-41.
- [177] F. M. Penning, Physica **3** (1936) 873.
- [178] F. M. Penning, US Patent 2-146-025 (1939).
- [179] Pascale Plantin, Thèse de doctorat intitulée : « *Dépôts multicouches Fe/W sur substrat de Fe par pulvérisation magnétron D.C* », Université d'Orléans, France (2006) 17.
- [180] Yan-mei JIANG, thèse de doctorat intitulée : « *Pulvérisation cathodique assistée par ordinateur* », Université de Paris-Sud (1996) 23.
- [181] Yohann Hamon, thèse de doctorat intitulée : « *Nitruration de verres conducteurs ioniques en couches minces* », Université Bordeaux I (2004) 35.
- [182] Loren Wellington Rieth, thèse de doctorat intitulée : « *Sputter deposition of ZnO thin films* », Université de Florida (USA) (2001) 25.
- [183] S. Jäger, B. Szyszka, J. Szczyrbowski, G. Bräuer, Surface and Coatings Technology **98** (1-3) (1998) 1304-1314.
- [184] R. Menner, R. Schäffler, B. Sprecher, and B. Dimmler, Proceedings of the 2nd World Conference Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conference, Vienna (1998).
- [185] R. Cebulla, R. Wendt, K. Ellmer, Journal of Applied Physics **83** (2) (1998) 1087-1095.
- [186] O. Kluth, B. Rech, L. Houben, S. Wieder, G. Schöpe, C. Beneking, H. Wagner, A. Löffl, H. W. Schock, Proceedings of the 2nd International Conference Coating Glass, Saarbücken, Germany (1998).
- [187] K. Tominaga, N. Umezumi, I. Mori, T. Ushiro, T. Moriga, I. Nakabayashi, Thin Solid Films **334** (1998) 35-39

Bibliographie

- [188] K. C. Park, D. Y. Ma, Kim, Thin Solid Films **305** (1997) 201-209.
- [189] A. Löffl, S. Wieder, B. Rech, O. Kluth, C. Beneking, H. Wagner, Proceedings of the 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain (1997).
- [190] K. Ellmer, F. Kudella, R. Mientus, R. Schiek, S. Fiechter, Thin Solid Films **247** (1994) 15-23.
- [191] T. Nakada, N. Murakami, A. Kunioka, Proceedings of the 12th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Amsterdam, Netherlands (1994).
- [192] R. Schäffler, H. W. Schock, Proceedings of the 23rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Louisville (KY) (1993).
- [193] R. Konishi, K. Noda, H. Harada, H. Sasakura, Journal of Crystal Growth **117** (1992) 939-942.
- [194] R. H. Mauch, H. W. Schock, Proceedings of the Tenth E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference, Lisbon, Portugal (1991).
- [195] Y. Igasaki, H. Saito, Journal of Applied Physics **70** (7) (1991) 3613-3619.
- [196] Z.-C. Jin, I. Hamberg, C. G. Granqvist, Journal of Applied Physics **64** (1988) 5117-5131.
- [197] T. Minami, H. Sato, T. Sonoda, H. Nanto, S. Takata, Thin Solid Films **171** (1989) 307-311.
- [198] T. Minami, H. Sato, H. Nanto, S. Takata, Japanese Journal of Applied Physics **24** (10) (1985) L781-L784.
- [199] J. B. Webb, D. F. Williams, M. Buchanan, Applied Physics Letters **39** (1981).640-642
- [200] C. Mastail, Thèse doctorat : « *Modélisation et simulation du dépôt des oxydes à forte permittivité par la technique du Monte-Carlo cinétique* », Université Toulouse III – Paul Sabatier (2010) 33,36.
- [201] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, Progress in Solid State Chemistry **18** (1988) 259- 341.
- [202]
<https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/3/35/SpinDipSolGel.png/500px-SpinDipSolGel.png>
- [203] J. Hirunlabh, S. Suthateeranet, K. Kirtikara, Ralph D. Pynn, Thammasat Int. J. Sc.Tech. **3** (1998) 2.
- [204] Saleh Zerkout, Thèse de doctorat, Université de Constantine (2004).
- [205] G. K. Wehner, Phys. Rev. **102** (1956) 690-704.
- [206] Abdeslam DOUAYAR, thèse de doctorat intitulée : « *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)* », Université Mohammed V – Agdal, Maroc (2013) 62.
- [207] K. S. Alber, J. A. Cox, Mikrochim. Acta. **127** (3-4) (1997) 131-147.
- [208] L. Rabinovitch, O. Lev, Electroanalysis **13** (2001) 265.
- [209] L. Coche-Guerente, S. Cosnier, V. Desperz, P. Lable, D. Petridis, J. Electroanal. Chem. **401** (1996) 253.
- [210] S. Drukman, D. Avnor, M. Ottolenghi, S. Braun, Matter. Let. **10** (1990) 1.
- [211] C. Sanchez, B. Alonso, F. Chapusot, F. RIBot, P. Audebert, J. Sol-Gel Sci. Technol. **2** (1994) 261.
- [212] B. R. Mattes, E. T. Knobe, P. D. Fuqya, F. Nishida, E. W. Chang, B. M. Pierce, D. Dunn, R. B. Kaner, Synth. Met. **43** (1991) 3183.
- [213] J. Livage, P. Barboux, M. Navabi, P. Judeinstein, Solid State Ionics **135** (1989) 131.
- [214] K. Bange, T. Gambke, Adv. Mater. **5** (1993) 434.
- [215] J. P. Zengh, P. J. Cygan, T. R. Jav, Electrochem. Soc. **142** (1999) 2699.
- [216] M. Guglielmi, J. Sol-Gel Sci. Technol. **8** (1997) 443.

Bibliographie

- [217] S. Roux, thèse de doctorat intitulée : « *Préparation de matériaux hybrides à base de polymères conducteurs. Applications à la protection d'un acier doux* ». Université de Franche- Comté, Besançon, France (2000).
- [218] http://www2.univ-mlv.fr/lpmdi/NM/NM_themes_pop.php
- [219] J. Cembrero et al, Thin Solid Films **451-452** (2004) 198.
- [220] B. Mari, M. Mollar, A. Mechkour, B. Hartiti, M. Perales, Microelectron. J. **35** (2004) 79.
- [221] M. Fahoume, O. Maghfoul, M. Aggour, B. Hartiti, F. Chralbi, A. Ennaoui, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **90** (2006) 1437.
- [222] Christos Sarantopoulos, thèse de doctorat intitulée : « *Photocatalyseurs à base de TiO₂ préparés par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur supports microfibreux* », Institut national polytechnique de Toulouse, France(2007) 15.
- [223] I. Gelard, thèse de doctorat intitulée : « *Hétérostructures d'oxydes multiferroïques de manganites de terres rares hexagonaux RMnO₃ – Elaboration par MOCVD à injection et caractérisations structurales et physiques* », l'Institut Polytechnique de Grenoble, France (2009) 46
- [224] T. T. K. Mark, J. Hampden-Smith, Chemical Vapor Deposition **1** (1995) 8.
- [225] T. Suntola, J. Antson, United States Patent. **4** (058) (1977) 430.
- [226] S. Olivier, J-M. Ducere, C. Mastail, G. Landa, A. Esteve, M. Djafari Rouhani, Chemistry of Materials. **20** (2008) 1555.
- [227] M. Leskelä, M. Ritala, Thin Solid Films. **409** (2002) 138.
- [228] X. Chen, W. Guan, G. Fang, X. Z. Zhao, Appl. Surf. Sci. **252** (2005) 1561-1567.
- [229] J. H. Park, H. K. Pak, C. R. Cho, Journal of the Korean Physical Society **49** (2006) S584-S588.
- [230] Y. Igasaki, H. Saito, Journal of Applied Physics **69** (1991) 2190.
- [231] Y. Zhao, Y. Jiang, Y. Fang, Journal of Crystal Growth **307** (2007) 278–282.
- [232] Y. Zheng, X. Zeng, X. Sun, D. Huang, Frontiers of Optoelectronics **6** (3) (2013) 270-274.
- [233] S. M. Rozati, Sh. Akeste, Cryst. Res. Technol. **43** (3) (2008) 273–275.
- [234] W. Yang, Z. Liu, D. L. Peng, F. Zhang, H. Huang, Y. Xie, Z. Wu, Applied Surface Science **255** (2009) 5669–5673.
- [235] X. Yu, J. Ma, F. Ji, Y. Wang, X. Zhang, C. Cheng, H. Ma, Journal of Crystal Growth, **274** (2005) 474–479.
- [236] S. Takata, T. Minami, H. Nanto, Thin Solid Films **135** (2) (1986) 183-187.
- [237] J. F. Chang, W. C. Lin, and M. H. Hon, Applied Surface Science **183** (2001)18-25.
- [238] N. Mehan, V. Gupta, K. Sreenivas, A. Mansingh, Journal of Applied Physics **96** (6) (2004) 3134.
- [239] B. Y. Oh, M. C. Jeong, D. S. Kim, W. Lee, J.-M. Myoung, Journal of Crystal Growth **281**(2-4) (2005) 475-480.
- [240] B. Y. Oh, M. C. Jeong, J. M. Myoung, Applied Surface Science **253** (2007) 7157-7161.
- [241] C. F. Windisch, G. J. Exarhos, C. Yao, L. Q. Wang, Journal of Applied Physics **101**(12) (2007) 123711.
- [242] C. Guillén, J. Herrero, Vacuum **84** (7) (2010) 924-929.
- [243] C. G. Van de Walle, Physical review letters **85** (5) (2000)1012-5.
- [244] C. Guillén, J. Herrero, Journal of Applied Physics **101** (7) (2007) 073514.
- [245] H. Makino, N. Yamamoto, A. Miyake, T. Yamada, Y. Hirashima, H. Iwaoka, T. Itoh, H. Hokari, H. Aoki, T. Yamamoto, Thin Solid Films **518** (5) (2009) 1386-1389.
- [246] C. Lennon, R. B. Tapia, R. Kodama, Y. Chang, S. Sivananthan, M. Deshpande, Journal of Electronic Materials **38** (8) (2009) 1568- 1573.

Bibliographie

- [247] W. Yang, Z. Wu, Z. Liu, A. Pang, Y.-l. Tu, Z. C. Feng, *Thin Solid Films* **519** (2010) 31-36.
- [248] M. Berginski, J. Hupkes, W. Reetz, B. Rech, M. Wuttig, *Thin Solid Films* **516** (17) (2008) 5836-5841.
- [249] B. Zhu, J. Wang, S. Zhu, J. Wu, R. Wu, D. Zeng, C. Xie, *Thin Solid Films* **519** (11) (2011) 3809-3815.
- [250] F. Ruske, M. Roczen, K. Lee, M. Wimmer, S. Gall, J. Hupkes, D. Hrunski, B. Rech, *Journal of Applied Physics* **107** (1) (2010) 013708.
- [251] S. K. Pandey, S. K. Pandey, V. Awasthi, A. Kumar, U. P. Deshpande, M. Gupta, S. Mukherjee, *Bull. Mater. Sci.* **37** (5) (2014) 983-989.
- [252] P. Singh, A. Kumar, A. Kaushal, D. Kaur, A. Pandey, R. N. Goyal, *Bull. Mater. Sci.* **31** (3) (2008) 573-577.
- [253] D. K. Kim, C. B. Park, *J Mater Sci: Mater Electron* **25** (2014) 1589-1595.
- [254] M. Addonizio, A. Antonaia, and G. Cantele, *Thin Solid Films* **349** (1999) 93- 99.
- [255] J. N. Duenow, T. A. Gessert, D. M. Wood, D. L. Young, and T. J. Coutts, *Journal of Non-Crystalline Solids* **354** (19-25) (2008) 2787-2790.
- [256] S. H. Lee, T. S. Lee, K. S. Lee, B. Cheong, Y. D. Kim, W.M. Kim, *Journal of Physics D: Applied Physics* **41** (9) (2008) 095303.
- [257] Y. R. Park, J. Kim, Y. S. Kim, *Applied Surface Science* **255** (22) (2009) 9010-9014.
- [258] S. J. Tark, M. G. Kang, S. Park, J. H. Jang, J. C. Lee, W. M. Kim, J. S. Lee, D. Kim, *Current Applied Physics* **9** (6) (2009) 1318-1322.
- [259] M. S. Oh, D. K. Hwang, J. H. Lim, Y. S. Choi, S. J. Park, *Applied Physics Letters* **91** (21) (2007) 212102.
- [260] R. Jenkins, R. L. Snyder, *Introduction to x-ray powder diffraction*, Ed. Wiley Interscience (1996).
- [261] J. Lanford, D. Louër, *Powder diffraction*, *Rep. Prog. Phys.* **59** (1996) 131.
- [262] <http://deuns.chez.com/sciences/drX/drX4.html>.
- [263] Coralie Charpentier, thèse de doctorat intitulée: « *Investigation of deposition conditions and annealing treatments on sputtered ZnO:Al thin films: Material properties and application to microcrystalline silicon solar cells* », Ecole Polytechnique , Paris (2012) 46.
- [264] Jennifer Scalf, Paul West, Part I: *Introduction to Nanoparticle Characterization with AFM* (Pacific Nanotechnology, Inc.), www.nanoparticles.org/pdf/Scalf-West.pdf.
- [265] R. M. Azzam, N. M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light*, North Holland Press, Amsterdam, Fourth Impression (1999).
- [266] K. D. Möller, *Optics*, University Science Book (1988).
- [267] H. Fujiwara, *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*, John Wiley & Sons Ltd: The Atrium, England (2007).
- [268] B. Johs, R. H. French, F. D. Kalk, W. A. Woollam, *Optical Interference Coatings*, SPIE **2253** (1994) 1098-1106.
- [269] N. Ehrmann, R. R. Koch, *Thin Solid Films* **519** (2010) 1475.
- [270] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Photoluminescence>
- [271] J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Dover, New York (1971).
- [272] M. A. Reshchikov and R. Y Korotkov, *Phys. Rev. B* **64** (2001) 115205
- [273] P. R. Berman, *Advanced in atomic, molecular and optical physics*, Vol.45, Academic press, Amsterdam (1997).
- [274] Mats Larsson, thèse de doctorat intitulée: « *Spectroscopy of semiconductor quantum dots* », université de linköping, Suède (2005).
- [275] <http://dalmeyda.chez.com/cours/spectro/UV-spectro.htm>
- [276] C. G. Granqvist, A. Hultaker, *Thin Solid Films* **411** (2002) 1.
- [277] B. G. Lewis, D. C. Paine, *MRS Bulletin* **25** (2000) 22.

Bibliographie

- [278] S. Calnan, A. N. Tiwari, *Thin Solid Films* **518** (2010) 1839.
- [279] J. L. Vossen, *Physics of Thin Films*, Vol 9, Academic Press, New York (1977) 35.
- [280] E. Fortunato, L. Raniero, L. Silva, A. Gonçalves, A. Pimentel, P. Barquinha, H. Aguas, L. Pereira, G. Gonçalves, I. Ferreira, E. Elangovan, R. Martins, *Sol Engy Mat Sol Cells* **92** (2008) 1605.
- [281] A. El Manounia, F. J. Manjón, M. Mollar, B. Marí, R. Gómez, M. C. López, J. R. Ramos-Barrado; *Superlattices and Microstructures* **39** (2006) 185.
- [282] H. Kim, A. Piqué, J. S. Horwitz, H. Murata, Z. H. Kafafi, C. M. Gilmore, D. B. Chrisey; *Thin Solid Films* **377-378** (2000) 798.
- [283] S. P. Shrestha, P. Basnet; International Workshop and Conference on Photonics and Nanotechnology, Proc. SPIE **6793** (March 26, 2008) 67930I; doi:10.1117/12.799273.
- [284] K. Sivaramakrishnan, T. L. Alford; *Applied Physics Letters* **94** (2009) 052104.
- [285] C. W. Huang, C. T. Pan, R-Y Yang; 19th International Workshop on Active-Matrix Flat panel Displays and Devices (AM-FPD); Kyoto; ISBN: 978-1-4673-0399-6; Publisher: IEEE, **91** (2012).
- [286] D. R. Sahu, J. L. Huang; *Thin Solid Films* **515** (2006) 876.
- [287] D. R. Sahu, J. L. Huang, *Thin Solid Films* **516** (2007) 208.
- [288] H. M. Lee, Y. J. Lee, I. S. Kim, M.S. Kang, S.B. Heo, Y.S. Kim, D. Kim; *Vacuum* **86** (2012)-1494.
- [289] S. Ramachandran, A. Chugh, A. Tiwari, J. Narayan; *Journal of Crystal Growth* **291** (2006) 212.
- [290] D. R. Sahu, S. Y. Lin, J. L. Huang, *Thin Solid Films* **516** (2008) 4728.
- [291] D. R. Sahu, S. Y. Lin, J. L. Huang. *Sol. Energie Mater. Sol. Cells* **91** (2007) 851.
- [292] E. Ando, M. Miyazaki; *Thin Solid Films* **392** (2001) 289.
- [293] S. Song, T. Yang, M. Lv, Y. Li, Y. Xin, L. Jiang, Z. Wu, S. Han, *Vacuum* **85** (2010) 39.
- [294] T. Yang, Z. Zhang, S. Song, Y. Li, M. Lv, Z. Wu, S. Han; *Vacuum* **83** (2009) 257.
- [295] R. K. Shukla, A. Srivastava, K. C. Dubey, *J. Cryst.Growth* **294** (2006) 427.
- [296] S. Y. Kuo, W. C. Chen, F. I. Lai, C. P. Cheng, H. C. Kuo, S. C. Wang, W. F. Hsieh, *J. Cryst. Growth* **287** (2006) 78.
- [297] R. Romero, D. Leinen, E. A. Dalchiele, J. R. Ramos-Barrado, F. Martin, *Thin Solid Films* **515** (2006) 1942.
- [298] H. W. Lee, S. P. Lau, Y. G. Wang, K. Y. Tse, H. H. Hng, B. K. Tay, *J. Cryst. Growth* **268** (2004) 596.
- [299] K. H. Kim, R. A. Wibowo, B. Munir, *Mater. Lett.* **60** (2005) 1931.
- [300] H. Ko, W. P. Tai, K. C. Kim, S. H. Kim, S. J. Suh, Y. S. Kim. *J. Cryst. Growth* **277** (2005) 352.
- [301] G. Fang, D. Li, B. L. Yao, *Vacuum* **68** (2003) 363.
- [302] P. Sagar, M. Kumar, R.M. Mehra, *Materials Science- Poland* **23** (2005) 3.
- [303] S. Tewari, A. Bhattacharjee, *PRAMANA- Journal of physics* **76** (2011) 153.
- [304] D. R. Sahu, J. L. Huang, *Applied Surface Science* **253** (2006) 915.
- [305] P. K. Chiu, B. H. Liou, C. N. Hsiao, J. R. Yang, D. Chiang, W. H. Cho, C. T. Lee, *Japanese Journal of Applied Physics* **53** (2014) 05FF05.
- [306] H. M Zhou, D. Q Yi, Z. M Yu, L. R. Xiao, J. Li, *Thin Solid Films* **515** (2007) 6909.
- [307] K. J. Chen, T. H. Fang, F. Y. Hung, L. W. Ji, S.J. Chang, S. J. Young, Y. J. Hsiao, *Applied Surface Science* **254** (2008) 5791–5795.
- [308] X. Hao, J. Ma, D. Zhang, T. Yang, H. Ma, Y. Yang, C. Cheng, J. Huang, *Appl. Surf. Sci.* **183** (2001) 137.
- [309] T. Kim, *Journal of the Korean Physical Society* **58** (2011) 787.
- [310] T. Kim, K. Lee, *J. Korean Phys. Soc.* **56** (2010) 805

Bibliographie

- [311] W. Walter, S. Chu, *Materials Letter* **55** (2002) 67.
- [312] T. B. Bateman, *Applied Physics* **33** (1962) 3309.
- [313] A. Guinier, *Théorie et technique de la radiocristallographie*, Editions Dunod, Paris (1956).
- [314] J. H. Hou, M. Han, *J. Appl. Phys.* **71** (1992) 4333.
- [315] J. A. Thornton, D. W. Hoffman, *J. Vac. Sci. Technol.* **14** (1977) 164.
- [316] P. Nunes, E. Fortunato, P. Tonello, F. Braz Fernandes, P. Vilarinho, R. Martins, *Vacuum* **64** (2002) 281.
- [317] S. Venkatachalam, Y. Iida, Yoshinori Kanno, *Superlattices and Microstructures* **44** (2008) 127.
- [318] J. H. Park, *Journal of the Korean Physical Society*, **49** (2006) 584.
- [319] E. Ş. Tüemena, S. Eker, H. Kavak, R. Esen, *Applied Surface Science* **255** (2009) 6195.
- [320] Nano-R™ AFM User's Manual, Pacific Nanotechnology, Inc. (2003).
- [321] G. X. Liang, P. Fan, X. M. Cai, D. P. Zhang, Z. H. Zheng, *Journal of Electronic Materials* **40** (2011) 267.
- [322] É. P. da Silva; M. Chaves; S. F. Durrant; P. N. Lisboa-Filho; J. R. R. Bortoleto, *Materials Research* **17** (2014) 1384.
- [323] F. Wang, M. Z. Wu, Y.Y. Wang, Y. M. Yu, X. M. Wu, L. J. Zhuge, *Vacuum* **89** (2013) 127.
- [324] K. W. Seo, H. S. Shin, J. H. Lee, K. B. Chung, H. K. Kim, *Vacuum* **101** (2014) 250.
- [325] E. Vasco, C. Zaldo, L. Vázquez, *Journal of Physics Condensed Matter*. **13** (2001) 663.
- [326] W.T. Yen, Y.C. Lin, P.C. Yao, J.H. Ke, Y.L. Chen, *Thin Solid Films* **518** (2010) 3882.
- [327] Zhe Chuan Feng, *Handbook of Zinc Oxide and Related Materials: Devices and Nano-Engineering*, Vol. 2, CRC Press (2013) 43.
- [328] P. C. Yoo, S. T. Hanga, Y. S. Lina, W. T. Yenb, Y. C. Lin, *Applied Surface Science* **257** (2010) 1441.
- [329] C. S. Prajapati, A. Kushwaha, P.P. Sahay, *Materials Chemistry and Physics* **142** (2013) 276.
- [330] M. Ajili, N. Jebbari, N. Kamoun Turki, M. Castagné, *EPJ Web of Conferences* **29** (2012) 00002.
- [331] Y. U. Zhinong, X. Jin, X. We, L. Xia, L. Jinwei, *Proc. Of SPIE* **6624** (2008) 662410.
- [332] P. Banerjee, W. J. Lee, K. R. Bae, S. B. Lee, G. W. Rubloff, *Journal of applied physics* **108** (2010) 043504.
- [333] J. H. Lee, *J. Electroceram.* **23** (2009) 512.
- [334] M. Sahal, B. Hartiti, B. Mari, A. Ridah, M. Mollar, *Afrique science* **02** (2006) 245.
- [335] K. C. Park, D. Y. Ma, K. H. Kim, *Thin Solid Films* **305** (1997) 201.
- [336] M. Benhaliliba, C. E. Benouis, M. S. Aida, F. Yakuphanoglu, A. Sanchez Juarez, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **55** (2010) 335.
- [337] http://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=4&cad=rja&uact=8&ved=0CDYQFjAD&url=http%3A%2F%2Fins.epfl.ch%2Ffiles%2Fcontent%2Fsites%2Fins2%2Ffiles%2Flectures%2Fsolid%2Fcours%2FChapitre_7.pdf&ei=zJkrVfvPF4nCywO8yIDIDQ&usg=AFQjCNGFpXQHI_RjlJ3Z9mhfh5aGkvqr5Q&sig2=y52p0pHmsliy9qShUnLHmw
- [338] http://fr.wikipedia.org/wiki/Semi-conducteur#Notion_de_gap_direct.2C_gap_indirect
- [339] J. Tauc, A. Menthe, *J. Non-Cryst. Solids* **8–10** (1972) 569.
- [340] L. C. Gontijo, A. G. Cunha, P. A. P. Nascente, *Materials Science and Engineering B* **177** (2012) 1783.
- [341] M. Ahmad, E. Ahmed, Y. Zhang, N.R. Khalid, J. Xu, M. Ullah, Z. Hong, *Curr. Appl. Phys.* **13** (2013) 697.
- [342] C. Wu, L. Shen, H. Yu, Q. Huang, Y.C. Zhang, *Mater. Res. Bull.* **46** (2011) 1107.

Bibliographie

- [343] K. J. Kim, Y. R. Park, Appl. Phys. Lett. **78** (2001) 475.
- [344] G. Kaur, A. Mitra, K. L. Yadav, Progress in Natural Science: Materials International, **25** (2015) 12.
- [345] S. Y. Bae, C. W. Na, J. H. Kang, J. Park, J. Phys. Chem. B **109** (2005) 2526.
- [346] L. C. Ji, L. Huang, Y. Liu, Y. Q. Xie, F. Liu, A. Y. Liu, W.Z. Shi, Thin Solid Films **519** (2011) 3789.
- [347] M. F. A. Alias, R. M. Aljarrah, H. K. Al-Lamy, K. A.W. Adem, International Journal of Application or Innovation in Engineering & Management **2** (2013) 198.
- [348] P. S. Shewale, J. H. Kim, A. V. Moholkar, M. D. Uplane, Journal of Shivaji University (Science & Technology) **41** (2014) 1.
- [349] A. Indluru, T. L. Alford, J. Appl. Phys. **105** (2009) 123528.
- [350] S. W. Kim, S. Fujita, S. Fujita, Appl. Phys. Lett. **81**(2002) 5036.
- [351] X. W. Sun, H. S. Kwok, J. Appl. Phys. **86**(1999) 408.
- [352] H. H. C. Lai, T. Basheer, V. L. Kuznetsov, R. G. Egdell, R. M. J. Jacobs, M. Pepper, P. Edwards, journal of applied physics **112** (2012) 083708.
- [353] B. Z. Dong, G. J. Fang, Journal of Applied Physics **101** (2007) 033713.
- [354] B. E. Sernelius, K. F. Berggren, Z. C. Jin, I. Hamberg, C. G. Granqvist, Phys. Rev. B **37** (1988) 10244.
- [355] J. Hu, R. G. Gordon, J. Appl. Phys. **72** (1992) 5381.
- [356] V. Bhosle, A. Tiwari, and J. Narayan, Appl. Phys. Lett. **88** (2006) 032106.
- [357] E. Burstein, Phys. Rev. **93** (1954) 632.
- [358] T. S. Moss, Proc. Phys. Soc. London, Sect. B **67** (1954) 755.
- [359] Hafdallah Abdelkader, thèse de magister en physique intitulée : « *Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique* », université Mentouri-Constantine (2007) 75.
- [360] F. Urbach, Phys. Rev. **92** (1953) 1324.
- [361] A. Gahtar, S. Benramache, B. Benhaoua, F. Chabane, Journal of Semiconductors **34** (2013) 073002-1.
- [362] B. Benhaoua, A. Rahal, S. Benramache, Superlattices and Microstructures **68** (2014) 38.
- [363] F. Chouikh, Y. Beggah, M. S. Aida, J Mater Sci: Mater Electron **22** (2011) 499.
- [364] S. Kim, G. Nam, H. Park, H. Yoon, S. H. Lee, J. S. Kim, J. S. Kim, D. Y. Kim, S. O Kim, J. Y. Leem, Bull. Korean Chem. Soc. **34** (2013) 1205.
- [365] J. L. Z. Yu, W. Xue, T. Zhang, Y. Jiang, J. Zhang, D. Zhang, Journal of applied physics **108** (2010) 073109.
- [366] M. Shirazi, M. T. Hosseinejad, A. Zendehtnamc, M. Ghoranneviss, G. R. Etaati, Journal of Alloys and Compounds **602** (2014) 108.
- [367] L. Miao, S. Tanemura, M. Tanemura, S. P. Lau, B. K. Tay, J Mater Sci: Mater Electron **18** (2007) S343.
- [368] D. Dimova-Malinovska, H. Nichev, O. Angelov, V. Grigorov, M. Kamenova, Superlattices and Microstructures **42** (2007) 123.
- [369] P. Mitra, J. Khan, Materials Chemistry and Physics **98** (2006) 279.
- [370] Y. H. Hwang, H. M. Kim, Y. H. Uma, H. Y. Park, Materials Research Bulletin **47** (2012) 2898.
- [371] M. S. Kim, K. G. Yim, J. S. Son, J. Y. Leem, Bull. Korean Chem. Soc. **33** (4) (2012) 1235.
- [372] J. H. Chu and A. Sher, Physics and Properties of Narrow Gap Semiconductors, Springer Publishers, New York (2008) 309.
- [373] Y. Gao, J. Ma, Z. Huang, Y. Hou, J. Wu, J. Chu, International Symposium on Photoelectronic Detection and Imaging: Material and Device Technology for Sensors, Proc. Of SPIE Vol. **7381 738111-1** (2009).

Bibliographie

- [374] Z. C. Jin, I. Hamberg, C. G. Granqvist, *J. Appl. Phys.* **64** (1988) 5117.
- [375] K. Memarzadeh, J. A. Woollam, A. Belkind, *SPIE J.* **823** (1987) 54.
- [376] A. Sytchkova, M. L. Grilli, A. Rinaldi, S. Vedraïne, P. Torchio, A. Piegari, F. Flory, *Journal of Applied Physics* **114** (2013) 094509.
- [377] Y. Liu, J. Lian, *Applied Surface Science* **253** (2007) 3727.
- [378] G. Hass, J. B. Heaney, W. R. Heaney, *Physics of Thin Films*, Vol. 12, Academic Press, New York (1982).
- [379] S. H. Mohamed, S. A. Ahmed, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **44** (2008) 137.
- [380] C. A. Ferstermaker, F. L. Mc Crackin, *Surf. Sci.* **16** (1969) 85.
- [381] S. D'Elia, N. Scaramuzza, F. Ciuchi, C. Versace, G. Strangi, R. Bartolino, *Appl. Surf. Sci.* **255** (2009) 7203.
- [382] M. S. Kim, K. G. Yim, J. S. Son, J. Y. Leem, *Bull. Korean Chem. Soc.* **33** (4) (2012) 1235.
- [383] J. Kim, G. V. Naik, A. V. Gavrilenko, K. Dondapati, V. I. Gavrilenko, S. M. Prokes, O. J. Glembocki, V. M. Shalaev, A. Boltasseva, *Physical Review X* **3** (2013) 041037.
- [384] A. Belkind, V. A. Koss, *SPIE Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion VII*, **1016** (1988) 207.
- [385] K. H. Kim, K. C. Park, *J. Applied Physics* **81** (1997) 7764.
- [386] A. Alizadeh, P. Sharma, S. Ganti, S. F. Le Bœuf, L. Tsakalakos, *J. Appl. Phys.* **95** (2004) 8199.
- [387] J. Lee, P. I. Rovira, I. An, R. W. Collins, *Rev. Sci. Instrum.* **69** (1998) 1800.
- [388] A. Röseler, *J. Opt. Soc. Am. A* **9** (1992) 1124.
- [389] J. T. Zettler, Th. Trepk, L. Spanos, Y. Z. Hu, W. Richter, *Thin Solid Films* **234** (1993) 402.
- [390] S. Zollner, T. C. Lee, K. Noehring, A. Konkar, N. D. Theodore, W. M. Huang, D. Monk, T. Wetteroth, S. R. Wilson, J. N. Hilfiker, *Appl. Phys. Lett.*, **76** (2000) 46.
- [391] S. F. Nee, *J. Opt. Soc. Am. A* **17** (2000) 2067.
- [392] G. E. Jellison, J. W. McCamy, *Appl. Phys. Lett.* **61** (1992) 512.
- [393] U. Richter, *Thin Solid Films* **313–314** (1998) 102.
- [394] M. Kildemo, R. Ossikovski, and M. Stchakovsky, *Thin Solid Films* **313–314** (1998) 108.
- [395] R. Joerger, K. Forcht, A. Gombert, M. Köhl, W. Graf, *Appl. Opt.* **36** (1997) 319.
- [396] B. Lin, Z. Fu, Y. Yia, *Applied Physics Letters* **79** (2001) 943.
- [397] Y. Liu, Q. Li, H. Shao, *Journal. Of Alloys and Compounds* **485** (2009) 529.
- [398] S. C. Liao, H. F. Lin, S. W. Hung and C. T. Hu, *J. Vacuum Sci. Tech. B* **24** (2006) 1322.
- [399] J. H. Kim, T. H. Shin, K. J. Yang, J. Jeong, B. Choi, *Applied Physics Express* **5** (2012) 012603.
- [400] K. Prabakar, C. Kim, C. Lee: *Cryst. Res. Technol.* **40** (2005) 1150.
- [401] J. F. Cordaro, Y. Shim, and J. E. May: *J. Appl. Phys.* **60** (1986) 4186.
- [402] K. Vanheusden, W.L. Warren, C. H. Seager, D. R. Tallant, J. A. Voigt, B. E. Gnade, *J. Appl. Phys.* **79** (1996) 7983.
- [403] F. K. Shan, G. X. Liu, W. J. Lee, B. C. Shin, *J. Appl. Phys.* **101** (2007) 053106.
- [404] I. Shalish, H. Temkin, V. Narayanamurti, *Phys. Rev. B* **69** (2004) 245401.
- [405] H. M. Zhong, Q. Liu, Y. Sun, W. Lu, *Chin. Phys. B* **18** (2009) 5024.
- [406] M. S. Wang, X. N. Cheng, J. Yang, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **96** (2009) 783.
- [407] A. B. Djuricic, Y. H. Leung, K. H. Tam, L. Ding, W. K. Ge, H. Y. Chen, S. Gwo, *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 103107.
- [408] L. Wu, Y. Wu, X. Pan, F. Kong, *Opt. Mater.* **28** (2006) 418.

Bibliographie

- [409] J. W. P. Hsu, D. R. Tallant, R. L. Simpson, N. A. Missert, R. G. Copeland, Appl. Phys. Lett. **88** (2006) 252103.
- [410] S. A. Studenikin, N. Golego, M. Cocivera, J. Appl. Phys. **84** (1998) 2287.
- [411] A. B. Djuricic, Y. H. Leung, K. H. Tam, Y. F. Hsu, L. Ding, W. K. Ge, Y. C. Zhong, K. S. Wong, W. K. Chan, H. L. Tam, K.W. Cheah, W. M. Kwok, D. L. Phillips, Nanotechnology **18** (2007) 095702.
- [412] S. Li, X. Z. Zhang, B. Yan, T. Yu, Nanotechnology **20** (2009) 495604.
- [413] A. Klöppel, W. Kriegseis, B. K. Meyer, A. Scharmann, C. Daube, J. Stollenwerk, Thin Solid Films **365** (2000) 139.
- [414] G. Haacke, J. Appl. Phys **47** (1976) 4086.
- [415] Y. Bouznit, Y. Beggah, K. Djessas, J Sol-Gel Sci Technol. **61** (2012) 449.
- [416] V. Assuncao, E. Fortunato, A. Marques, H. Aguas, I. Ferreira, M. E. V. Costa, R. Martins, Thin Solid Films **427** (2003) 401.
- [417] Z. F. Liu, F. K. Shan, Y. X. Li, B. C. Shin, and Y. S. Yu, J. Cryst. Growth **259** (2003) 130.
- [418] M. Bender, W. Seelig, C. Daube, H. Frankenberge, B. Ocker, J. Btollenwerk, Thin Solid Films **326** (1998) 67.
- [419] I. Crupi, S. Boscarino, V. Strano, S. Mirabella, F. Simone, A. Terrasi, Thin Solid Films **520** (2012) 4432.
- [420] Y. S. Lin, W. C. Tseng, Journal of Electronic Materials **41** (3) (2012) 437.
- [421] H. Han, N. D. Theodore, T. L. Alford, J. Appl. Phys. **103** (2008) 013708.
- [422] G. Z. Xing, B. Yao, C. X. Cong, T. Yang, Y. P. Xie, B. H. Li, D. Z. Shen, J. Alloys Compd. **457** (2008) 36.
- [423] M. A. Al-Maghrabi, M. F. Al-Kuhaili, S. M. A. Durrani, I. A. Bakhtiari, J. Vac. Sci. Technol. A **27** (2009) 276.
- [424] K. H. Choi, J. Y. Kim, Y.S. Lee, H.J. Kim, Thin Solid Films **341** (1999) 152.
- [425] H. Wang, J. Xu, M. Ren, L. Yang, J. Mater Sci: Mater Electron **21** (2010) 33.
- [426] Liu Yang, thèse de doctorat intitulée: « *Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu* », Université du Littoral Côte d'Opale (2012) p 46.
- [427] M. Ali Yildirm, A. Ates, Opt. Commun. **283** (2010) 1370.
- [428] J. Sun, T. Yang, G. Du, G. Liang, J. Bian, L. Hu, Appl. Surf. Sci. **253** (2006) 2066.
- [429] S. Benramache, B. Benhaoua, Superlattices and Microstructures **52** (2012) 1062.
- [430] G. J. Fang, D. Li, B. L. Yao. Thin Solid Films **418** (2002) 156.
- [431] Z. B. Fang, Z. J. Yan, Y. S. Tan, X. Q. Liu, Y. Y. Wang, Applied Surface Science **241** (2005) 303.
- [432] X. J. Yin, G. R. Lai, J. S. Chen, J. S. Kao, Surf. Coat. Technol. **90** (1997) 239.
- [433] D. C. Agarwal, R. S. Chauhan, A. Kumar, D. Kabiraj, F. Singh, S. A. Khan, D. K. Avasthi, J. C. Pivin, M. Kumar, J. Ghatak, P. V. Satyam, J. Appl. Phys. **99** (2006) 123105.
- [434] M. Rusop, K. Uma, T. Soga, T. Jimbo, Mater. Sci. Eng. B **127**, 150 (2006).
- [435] D. H. Oh, Y. S. No, S.Y. Kim, W. J. Cho, J.Y. Kim, T.W. Kim, Journal of Ceramic Processing Research **12** (2011) 488.
- [436] M. C. Jun, J. H. Koh, J. Electr. Eng. Technol. **8** (2013) 163.
- [437] M. F. Al Kuhaili, M. A. Al Maghrabi, S. M. A. Durrani, I. A. Bakhtiari; J. Phys. D: Appl. Phys. **41** (2008) 215302.
- [438] E. G. Fu, D. M. Zhuang, G. Zhong, Z. Ming, W.F. Yang, J. J. Liu , Microelectron. J. **35** (2004) 383.
- [439] M. Theuring, M. Vehse, K. von Maydell, C. Agert, Thin Solid Films **558** (2014) 294.
- [440] D. R. Sahu, J. L. Huang, Materials Science and Engineering B **130** (2006) 295.
- [441] D. H. Zhang, R. W. Gao, H. L. Ma, Thin Solid Films **295** (1997) 83.

Bibliographie

[442] S. C. Chang, T. C. Lin, T. S. Li, Journal of Nanomaterials **ID 690498** (2014) 37.

[443] E. N. Cho, P. Moon, C. E. Kim, I. Yun; Expert Systems with Applications **39** (2012) 8885.

ANNEXE

Publications internationales dans des revues indexées :

1. Saâd Amara, Mohamed Bouafia, “*Investigation on optical, structural and electrical properties of annealed AZO/Al/AZO multilayer structures deposited by DC magnetron sputtering*”, J Mater Sci: Mater Electron (2015) 26:1763–1769.
2. Saâd Amara, Mohamed Bouafia, “*Characterisation of TCO AZO/glass structures by spectroscopic ellipsometry*”, Int. J. Nanoparticles, Vol. 6, Nos. 2/3, (2013) 122-131.

Investigation on optical, structural and electrical properties of annealed AZO/Al/AZO multilayer structures deposited by DC magnetron sputtering

Saad Amara · Mohamed Bouafia

Received: 16 September 2014 / Accepted: 8 December 2014 / Published online: 19 December 2014
© Springer Science+Business Media New York 2014

Abstract In this research paper, a transparent conducting Al doped ZnO (AZO) monolayer and AZO/Al/AZO trilayer films have been successfully deposited on non-ferrous glass substrates by DC magnetron sputtering. The effects of Al film thickness and annealing temperature on resistivity and optical transmittance are characterized and discussed. The annealing treatment of the AZO (50 nm)/Al (10 nm)/AZO (50 nm) structure presents the best photo-electric performances, improves significantly the resistivity and the transmittance. The maximum figure of merit value achieved is ($15.2 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$) corresponding at the temperature of 400 °C.

1 Introduction

The transparent conducting oxides (TCO's) possess a high transmittance in the optical visible region (380–780 nm) and a resistivity varying from 10^{-4} to $10^{-5} \Omega \text{ cm}$ under controlled laboratory conditions [1]. Therefore, TCOs are widely used in a wide range span of applications: in optoelectronic industry for flat panel displays (FED), organic light emitting diodes (OLED), touch screen panels, solar cells and for electromagnetic interference shielding [2, 3].

At present, the main objective of developing new materials for TCO films is to achieve lower resistivity and higher transmittance in the visible range spectrum. Recently, a combination of dielectric, semiconductor and metal were used to fabricate TCO offers highly optoelectric performances, combined with excellent environmental stability, reproducibility, and good surface morphology [4, 5].

From literature, we have identified the appropriate Al doping proportion and layers thickness give the best optoelectric performances from AZO mono layer [6–9], ZnO/metal/ZnO [10–15] and AZO/metal/AZO [16–20] multilayer thin films structures.

These research shown that the function of the metal layer is mainly to filter ultraviolet (UV), and infrared (IR) light. A thicker metal layer improves the conductivity but decreases transmittance. Therefore, the transmittance is inversely proportional to the thickness of the metal layer. On the other hand, ZnO films increase the transmittance of visible light.

Some studies show that the optimal thickness for some metals which present a good optoelectric performance (low resistivity and high transmission) is approximately 5 nm [12, 13, 21].

Chiu et al. [22, 23] defined the admittance diagram of ZnO/metal/ZnO structures, which allows the determination of the optimal thickness for each layer. He found that the optimal thickness of some metals layer is approximately 10 nm, confirmed also by other scientific reports [11, 18].

The present paper study the influence of the aluminum layer thickness (for the two thicknesses mentioned earlier) and annealing temperature on optoelectric performances in the AZO/Al/AZO structures. The obtained results show that the structure with 10 nm thickness metal layer presents

S. Amara (✉) · M. Bouafia
Laboratory of Applied Optics, Institute of Optics and Precision Mechanics, Ferhat Abbas University, Setif 1, Algeria
e-mail: amarasadd@gmail.com

S. Amara
Research Unit in Optics and Photonics, Center for Development of Advanced Technologies, Cité du 20 Août 1956, BP no 17 Baba Hassen, 16303 Algiers, Algeria

the best opto-electric properties, and the applied annealing treatment applied improves further these performances.

2 Experimental setup

Thin AZO and Al films were deposited on non-ferrous glass (10 cm × 10 cm) as (AZO/Al/AZO) multilayer structure using magnetron sputtering system (LA440S from Ardenne Anlagentechnik GmbH) in DC mode with a power of 70 W for AZO and 100 W for Al layers. The system possesses two targets fixed approximately at 50 mm underneath the substrate holder.

The layers were deposited successively on glass substrate at room temperature by rotating the substrate holder without breaking the vacuum. For the AZO layers a target with ZnO purity equal to 99.99 % doped with 0.5 % of Al₂O₃ was used, and for Al layer an Al target pure at 98 % was used. The sputtering chamber was pumped up to 3.7×10^{-7} Torr. The AZO films deposition was performed at a pressure of 4.3×10^{-3} Torr under Ar and O₂ flows at 29.9 and 0.12 sccm of rate, respectively. However, for Al deposition the Ar rate flow was kept at 80 sccm. Three samples with different thicknesses were obtained using different sputtering parameters such as time and power as reported in Table 1.

To investigate the crystallinity and crystal orientation of the films, X-ray diffraction (XRD) studies were carried out using a PANalytical's X'Pert PRO diffractometer with Cu radiation. In the study of the surface morphology, an atomic force microscopy (Nano-RTM AFM, Pacific Nanotechnology) was used. The sheet resistance was measured using four point probe method (cylindrical probe tip pressure adjustment-JANDEL-connected at Keithley 2400 source meter). The optical spectral transmittance of the films was determined in the (300–1000 nm) wavelength range, with an accuracy of ± 2 % using a UV-Vis-IR spectrophotometer (Shimadzu UV-1700). The optical transmission of the glass substrate was used as a reference.

In order to study the effect of temperature treatment, the AZO/Al/AZO samples were cut into small rectangular pieces (1 cm × 2 cm), and annealed under atmosphere conditions (open air) at temperatures varied from 100 to

400 °C. The annealing time was fixed at 30 min for each treatment.

3 Results and discussion

Figure 1 shows XRD spectra of the of the ZnO: Al films for the three samples. The XRD patterns show that the peaks of the spectra correspond to ZnO wurtzite structure of ZnO [5]. Both films are polycrystalline and have a preferred crystallographic orientation in the (002) plane along the c-axis perpendicular to the substrate surface. We also note the appearance of a peak with low intensity corresponding to (103) diffraction plane. The identification of the crystalline structure was performed using data from the standard table of ZnO (JCPDS 65-3411).

The intensities of the peaks (002) and (103) increase substantially together with the thickness of the AZO layer up to 50 nm, this indicates that the crystalline quality of the film is improved by increasing the layers thickness.

Moreover, we observe a shift of the (002) plane peak to smaller angles ($2\theta = 34.65^\circ$ and 34.55°) for AZO/glass and AZO (50 nm)/Al (10 nm)/AZO (50 nm)/glass structures, respectively. For the AZO (25 nm)/Al (5 nm)/AZO (25 nm)/glass structure the peak (002) appears in ($2\theta = 34.35^\circ$). Compared to the standard angle given in the JCPDS table ($2\theta = 34.43^\circ$), we deduce that there are a traction residual stress for the AZO film in the two firstly structures, and a compressive residual stress in the last one.

The diagram shows clearly the total absence of Al or Al₂O₃ peak appears. Three causes may be envisaged: the first is probably due to a low doping by Al (0.5 %), consistent with other works [6], the second cause is may be attributed to aluminum replacing zinc substitutionally in

Table 1 Conditions of deposition

Samples	Conditions of deposition
AZO (50 nm)/glass	(60 s: 70 W)
AZO (25 nm)/Al (5 nm)/AZO (25 nm)/glass	(30 s: 70 W, and 7 s: 100 W)
AZO (50 nm)/Al (10 nm)/AZO (50 nm)/glass	(60 s: 70 W and 14 s:100 W)

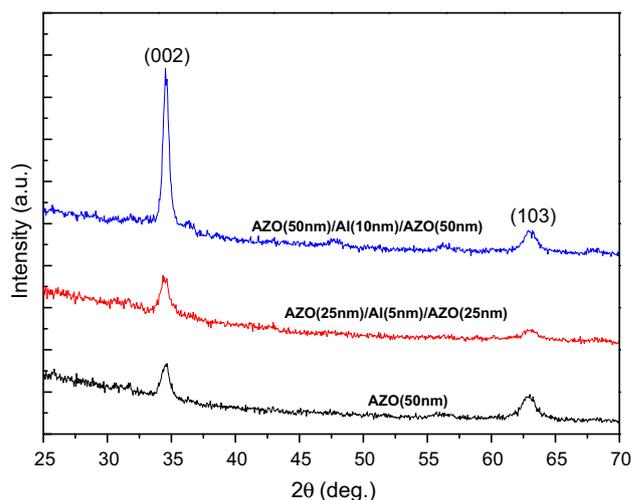


Fig. 1 XRD pattern of some non-annealed samples on non-ferrous glass

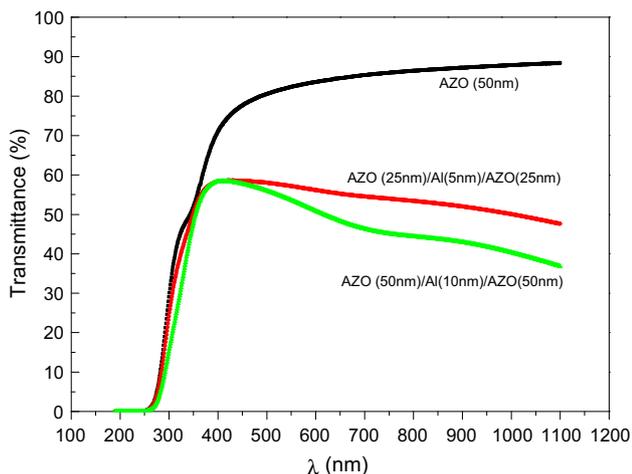


Fig. 2 Evolution of spectral transmittance of AZO/glass and AZO/Al/AZO/glass samples with wavelength λ

the hexagonal lattice or aluminum segregating to the non-crystalline regions in the grain boundaries [24], and the third is may be originate from the low thickness (5, 10 nm) of the Al layers [11].

Theory and experiment show that the optical transmission is directly dependent on the number of layers and their thicknesses [25, 26]. In the Fig. 2, the transmission for the structure AZO/glass (≥85 %) confirmed also by other authors [27], higher than multi-layers structures. Both multi-layers films have almost similar shape, increase in first up to 450 nm, and decrease after that. For the (25/5/25 nm) and (50/10/50 nm) thickness, the higher values achieved are 56.2 and 51.16 % successively at 450 nm. This decrease is due to the ascending of reflection because the film becomes a reflect mirror [16, 19], and to the light absorption because more electrons are available for inter-band electronic transitions [28].

We note that the transmission shape of multilayer curves is very similar to the AZO/FTO structure obtained by Benhaliliba [29] and Fortunato [6], therefore a multilayer structure behaves like a monolayer structure.

The resistivity (ρ) of the tri-layer films is proportional to its sheet resistance (R_S). The tri-layer film can be considered to be a parallel circuit of three resistors [30]. So, the

relationship among the sheet resistance of the tri-layer film (R_S), AZO layer (R_{AZO}) and Cu layer (R_{Al}) is followed by:

$$\frac{1}{R_S} = \frac{2}{R_{AZO}} + \frac{1}{R_{Al}}$$

But the conductivity of the tri-layer film is mainly supplied by the metal layer [31].

For the practical application in TCO areas, the high transmittance and low sheet resistance are required. In order to estimate the quality of the multilayer films, the figure of merit (FOM) is defined by Haacke formula [32]:

$$F_{TC} = \frac{T^{10}}{R_S}$$

where, F_{TC} is the FOM (Ω⁻¹), T: the average transmittance (%), and R_S the sheet resistance (Ω/square) of the film. This equation can be used to compare the performance of transparent conductive films. The FOM of different structure in the visible range is shown in Table 2.

We note that the sheet resistance of the tri-layer film is much lower than that of the single layer; due to the introduction of the Al layer. The minimum value of 3.63 Ω/square is obtained for the multilayer thickness (50/10/50 nm).

The FOM of the tri-layer film is much higher than that of the single layer. It was shown that the F_{TC} value of the AZO/Al/AZO multilayer film increases with increasing of Al layer thickness, the maximum value of (5.81 × 10⁻⁴ Ω⁻¹) is obtained for 10 nm Al thickness. Consequently, the tri-layer films with thickness (50/10/50) present the best photoelectric performance.

A comparison of properties between the reported works and the proposed structure is summarized in Table 3. We note that the FOM of (50/10/50) thickness is relatively higher than that reported in the literature for TCO/Al/TCO structures.

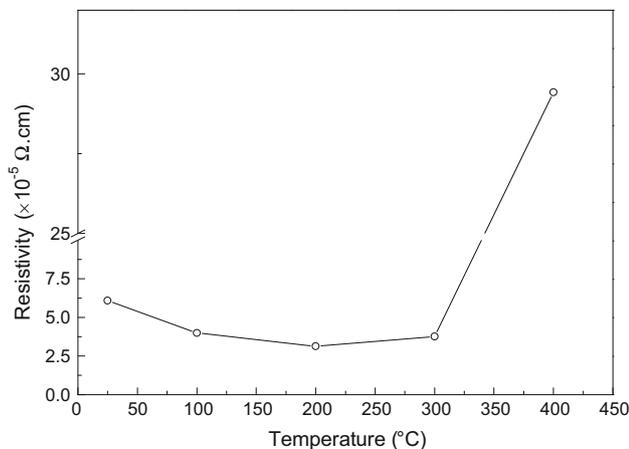
It is reported that the annealing process not only enable the crystallite grain to grow obviously, but also allow Al atoms to find the suitable positions and lead to the increase of effective doping concentration [35]. The increase in grain size has led to a decrease of the grain boundaries and thus the carrier mobility gets too high, which indicated that

Table 2 Resistivity and the figure of merit of AZO/glass and AZO/Al/AZO/glass samples

Sample	Thickness (nm)	Sheet resistance (Ω/square)	Resistivity (× 10 ⁻⁵ Ω cm)	Average transmittance (%)	Figure of merit (× 10 ⁻⁴ Ω ⁻¹)
AZO	50	1770	885	81	0.69
AZO/Al/AZO	25/5/25	28.33	15.6	57	1.28
AZO/Al/AZO	50/10/50	3.63	3.99	54	5.81

Table 3 Comparison of sheet resistance and figure of merit between the reported works and the proposed structure

Ref.	Process method	Structure	Thickness (nm)	Sheetresistance (Ω/square)	Figure of merit ($\times 10^{-4} \Omega^{-1}$)
Huang et al. [11]	Cathodic arc plasma	ZnO/Al/ZnO	(50/10/50)	109.1	3.43
Al-Maghrabi et al. [33]	Thermal evaporation	ZnO/Al/ZnO	(200/20/200)	145.2	3.98
Chiu et al. [23]	RF sputtering	ZnO/Al/ZnO	(40/10/40)	40	3.37
Cho et al. [34]	DC sputtering	ITO/Al/ITO	(115/5/115)	100	0.1
This study	DC sputtering	AZO/Al/AZO	(25/5/25)	28.33	1.28
			(50/10/50)	3.63	5.81

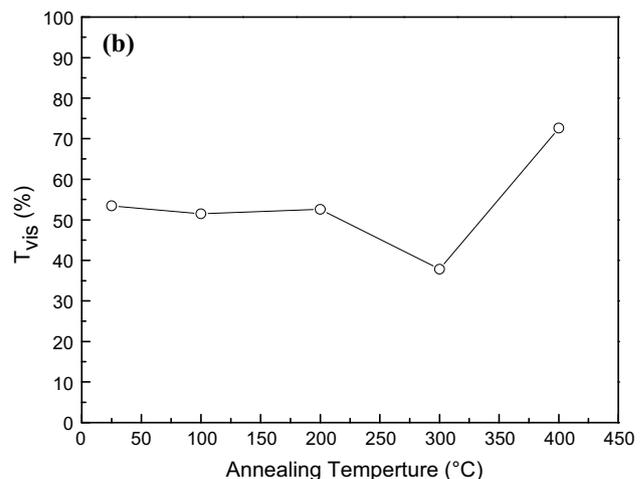
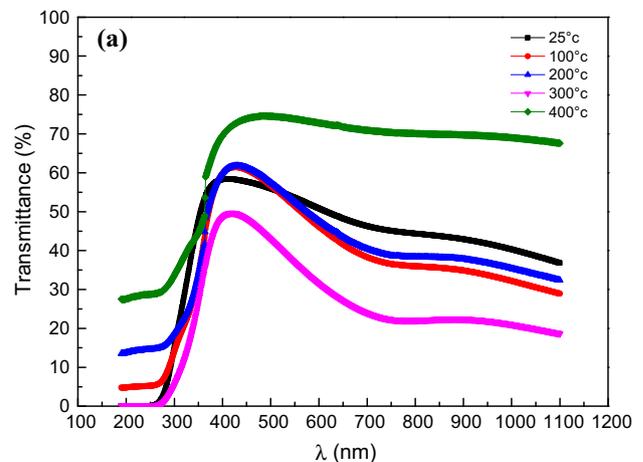
**Fig. 3** Resistivity of multilayer structure AZO (50 nm)/Al (10 nm)/AZO (50 nm)/glass as a function of annealing temperature

the microstructure was also an important factor working on the carrier mobility and the electrical resistivity [36].

In order to improve the photoelectric properties of the structure that presents the best photoelectric performance, we explore the annealing effect. The samples were annealed from 100 to 400 °C in steps of 100 °C.

Figure 3 shows the resistivity as a function of the annealing temperature. In first, we observe that the resistivity decreased up to the lowest value of $3.135 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$ for films annealed at 200 °C. This initial decrease is could be due to the diffusion of zinc and aluminum, which would increase the effective conductive volume in the films [37].

For annealing temperature (≥ 300 °C), oxidation became more dominant and the resistivity increased achieving a value of $2.94 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ at 400 °C. The increase in resistivity may be due to the rapid fluxing of electrons from the bulk of the grains to the chemisorbed oxygen, which resulted in the trapping of free carriers at surface and grain boundaries and caused an increase in the barrier height [38]. Another factor that may be influence the resistivity is the surface roughness, which increased for annealing temperatures higher than 300 °C. As the surface roughness increases, the effective surface area and the number of absorption sites for oxygen also increase, resulting in an increase in resistivity [39].

**Fig. 4** **a** Evolution of spectral transmittance of the AZO (50 nm)/Al (10 nm)/AZO (50 nm)/glass structure with wavelength for the different annealing temperature, **b** average visible transmittance (T_{vis}) as functions of the annealing temperature

In the tri-layer films structure, we note that the considerable thickness of the AZO layer (2×50 nm) relative to the aluminum layer (10 nm) influences the resistivity behavior, which was almost similar to the (AZO/glass) shape. This hypothesis is confirmed by the literature, where the lowest resistivity value obtained for the AZO/glass structure is at 200 °C [17, 40, 41] higher than obtained by our structure without annealing treatment.

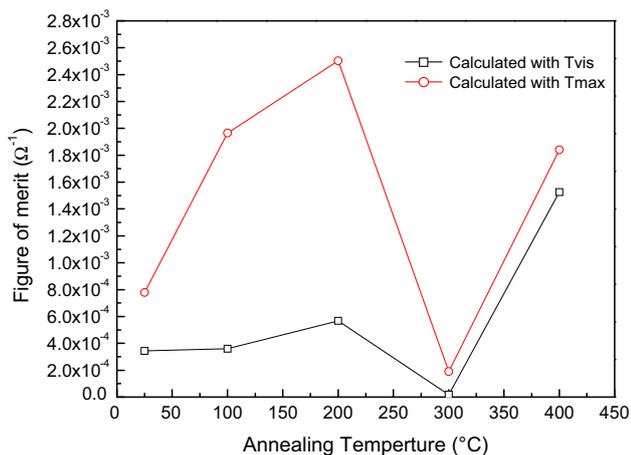


Fig. 5 Figure of merit for AZO (50 nm)/Al (10 nm)/AZO (50 nm) multilayer at different heat treatment temperature

Divers previous studies indicated that AZO films deposited by various techniques on unheated substrates had poor transmittance [42]. This was attributed to the presence of excess zinc and considerable amount of defects [43]. The presence of these defects leads to scattering of light, which consequently decreases the transmittance [44]. After

that, many studies have shown that annealing treatment improves significantly the transparency [45, 46].

For this, optical transmittance measured as a function of the light wavelength at different annealed temperatures is depicted in Fig. 4a. For the temperatures 100 and 200 °C and from 380 to 430 nm; the transmittance increase slightly reaching the maximum value of 61.76 %, and then takes a decreasing shape. At 300 °C, the transmittance takes the lowest values in the whole of visible spectrum. At 400 °C and from 360 nm, the transmittance is enhanced significantly compared to the untreated multilayer sample, and takes the maximum value of 74.6 % corresponding to 484 nm wavelength value. This result is in agreement with the work performed by Al-Kuhaili et al. [47] for the ZnO/Al/ZnO structure and Sahu et al. [16] for the AZO/Ag/AZO structure. This improvement was attributed to the decrease in defects (zinc interstitials and oxygen vacancies) and increase in the ZnO/Zn ratio [43].

The average transmittance (T_{vis}) in the visible range is an indicator of the transparency of the films. This quantity is shown in Fig. 4b as a function of the annealing temperature. The maximum value of 72.62 % is achieved at 400 °C; same as that found by Al-Kuhaili et al. [47]. We

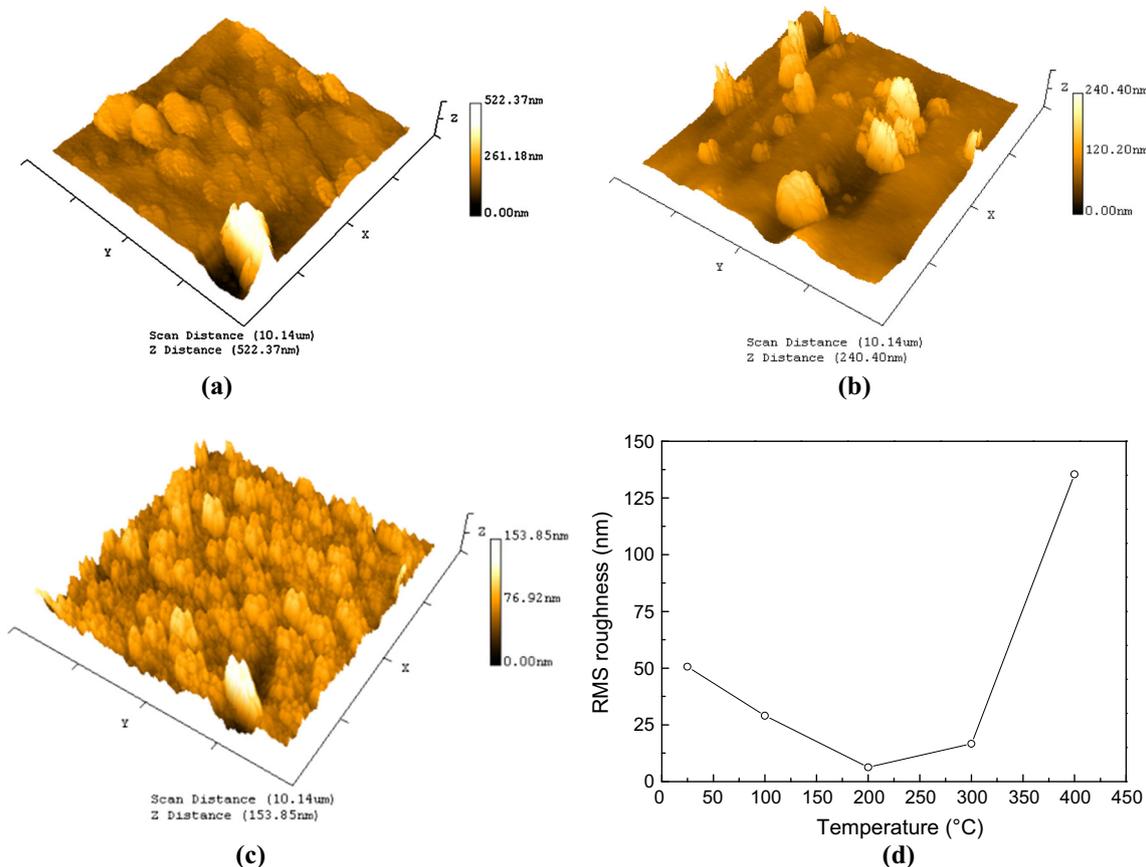


Fig. 6 Three-dimensional AFM images of the AZO film performed for scanning area (10.14 μm × 10.14 μm): **a** room temperature, **b** films annealed at 100 °C, **c** film annealed at 300 °C, **d** variation of the root-mean-square surface roughness with annealing temperature

note that from 25 to 200 °C the transmittance keeps a quasi constant shape. The decrease in T_{vis} up to 300 °C is due to the scattering caused by the increasing surface roughness of the films [39]. For temperatures (>300 °C), the slight increase in T_{vis} was due to the improvement in the oxidation of ZnO.

Figure 5 shows the FOM for AZO/Al/AZO multilayer as a function of annealing temperature. The FOM calculated in visible range presents an increasing shape at two temperatures (200 and 400 °C); as a result the photo-electric performances increase and the maximum value of $15.2 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$ is achieved at 400 °C. Compared with other annealing studies for the structure films ZnO/Al/ZnO [47] and ITO/Al/ITO [34], the higher FOM value obtained was $8 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$ (at 300 °C) and $12.28 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$ (at 200 °C) successively, relatively lower than obtained by our films $15.2 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$ at (400 °C). We note that the FOM is calculated with the maximum of transmittance (at 450 nm) achieved a higher value ($25 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$) at 200 °C. This result is very important because if an application needs high opto-electric performances from 400 to 500 nm wavelength, it's best to heat the structure at 200 °C, and so performances will be better than at 400 °C.

In the present work, the heat treatment of the structure of AZO/Al/AZO/glass shows a reduction of the resistivity and an increase of the transmittance for some temperatures. This improvement in the optical transmittance can be explained in terms of improvement of the surface roughness.

The surface roughness is one of the important properties of the TCO thin films for many optoelectronics applications, because the smooth surface in structure can reduce the scattering of incident light, which influences the propagation loss [48] and makes the contribution to increase the transmittance [49].

Figure 6a, b, c show the AFM images of the AZO film performed for scanning area ($10.14 \mu\text{m} \times 10.14 \mu\text{m}$). The annealing temperature does not have much influence on the grain size up to 200 °C, where as a process of coalescence resulting in the occurrence of major grain growth is clearly observed at temperatures 400 °C. At high temperature, the atoms have enough diffuse activation energy to occupy the correct site in the crystal lattice and grains with the lower surface energy will become larger at high temperature [48].

The variation of the root mean square roughness (RMS) with annealing temperature is illustrated in Fig. 6d. The curve shows a decreasing shape up to the temperature of 200 °C, which presents the lowest value of RMS roughness (6.26 nm). This result may indicate that the temperature treatment reduces adatom diffusion between adjacent crystalline grains. The RMS increase in first slightly up to 300 °C to the value of (16.65 nm), and after that abruptly to the value of (135.35 nm), this is may be due to the major grain growth. Consequently, the films tend to be rougher.

4 Conclusion

The transparent conducting AZO/Al/AZO tri-layer films have been successfully deposited on non-ferrous glass substrates by DC magnetron sputtering. The XRD results show that the Al-doped ZnO films are polycrystalline hexagonal wurtzite structures with preferential growth in the (002) plane.

Also, it is found that the AZO/Al/AZO tri-layer film present higher photo-electric performances compared at TCO/Al/TCO multilayer films. The maximum FOM value achieved is $11.87 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$ corresponding at (50/10/50 nm) thickness. We note that the annealing treatment of the AZO (50 nm)/Al (10 nm)/AZO (50 nm)/glass structure improves the transmittance and decreases the resistivity. The temperature of 400 °C has been found to be good for photovoltaic or photonic application (the maximum FOM achieved is $15.2 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$).

Acknowledgments The authors would like to thank Prof. Peter Schaaf and Prof. Gerhard Gobsch from the Technical University of Ilmenau in Germany for the support and cooperation given during our research studies in their laboratories. This work was supported by Deutsche Akademische Austausch dienst “DAAD”, Germany.

References

1. T. Minami, *Semicond. Sci. Technol.* **20**, 35 (2005)
2. D.S. Ginley, C. Bright, *Mater. Res. Bull.* **25**, 15 (2000)
3. P. Mitra, J. Khan, *Mater. Chem. Phys.* **98**, 279 (2006)
4. S. Calnan, A.N. Tiwari, *Thin Solid Films* **518**, 1839 (2010)
5. B.G. Lewis, D.C. Paine, *MRS Bull.* **25**, 22 (2000)
6. E. Fortunato, L. Raniero, L. Silva, A. Gonçalves, A. Pimentel, P. Barquinha, H. Aguas, L. Pereira, G. Gonçalves, I. Ferreira, E. Elangovan, R. Martins, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **92**, 1605 (2008)
7. El Manounia, F.J. Manjón, M. Mollar, B. Marí, R. Gómez, M.C. López, J.R. Ramos Barrado, *Superlattices Microstruct.* **39**, 185 (2006)
8. H. Kim, A. Piqué, J.S. Horwitz, H. Murata, Z.H. Kafafi, C.M. Gilmore, D.B. Chrisey, *Thin Solid Films* **377–378**, 798 (2000)
9. S.P. Shrestha, P. Basnet, in *Proceeding SPIE 6793, international workshop and conference on photonics and nanotechnology*, 2007, 67930I, 26 Mar 2008. doi:[10.1117/12.799273](https://doi.org/10.1117/12.799273)
10. K. Sivaramakrishnan, T.L. Alford, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 052104 (2009)
11. C.W. Huang, C.T. Pan, R.-Y. Yang, in *19th international workshop on active-matrix flat panel displays and devices (AM-FPD)*, vol. 91 (IEEE, Kyoto, 2012). ISBN: 978-1-4673-0399-6
12. D.R. Sahu, J.L. Huang, *Thin Solid Films* **515**, 876 (2006)
13. D.R. Sahu, J.L. Huang, *Thin Solid Films* **516**, 208 (2007)
14. H.M. Lee, Y.J. Lee, I.S. Kim, M.S. Kang, S.B. Heo, Y.S. Kim, D. Kim, *Vacuum* **86**, 1494 (2012)
15. S. Ramachandran, A. Chugh, A. Tiwari, J. Narayan, *J. Cryst. Growth* **291**, 212 (2006)
16. D.R. Sahu, S.Y. Lin, J.L. Huang, *Thin Solid Films* **516**, 4728 (2008)
17. D.R. Sahu, S.Y. Lin, J.L. Huang, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **91**, 851 (2007)
18. E. Ando, M. Miyazaki, *Thin Solid Films* **392**, 289 (2001)

19. S. Song, T. Yang, M. Lv, Y. Li, Y. Xin, L. Jiang, Z. Wu, S. Han, *Vacuum* **85**, 39 (2010)
20. T. Yang, Z. Zhang, S. Song, Y. Li, MaoshuiLv, Z. Wu, S. Han, *Vacuum* **83**, 257 (2009)
21. D.R. Sahu, J.L. Huang, *Appl. Surf. Sci.* **253**, 915 (2006)
22. P.K. Chiu, W.H. Cho, H.P. Chen, C.N. Hsiao, J.R. Yang, *Nanoscale Res. Lett.* **7**, 304 (2012)
23. P.K. Chiu, B.H. Liou, C.N. Hsiao, J.R. Yang, D. Chiang, W.H. Cho, *C.T. Lee, Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, 05FF05 (2014)
24. X. Hao, J. Ma, D. Zhang, T. Yang, H. Ma, Y. Yang, C. Cheng, J. Huang, *Appl. Surf. Sci.* **183**, 137 (2001)
25. J.H. Lee, *J. Electroceram.* **23**, 512 (2009)
26. M. Sahal, B. Hartiti, B. Mari, A. Ridah, M. Mollar, *Afr. Sci.* **02**, 245 (2006)
27. S.S. Lin, J.L. Huang, P. Sajgzlik, *Surf. Coat. Technol.* **185**, 254 (2004)
28. K.C. Park, D.Y. Ma, K.H. Kim, *Thin Solid Films* **305**, 201 (1997)
29. M. Benhaliliba, C.E. Benouis, M.S. Aida, F. Yakuphanoglu, A. Sanchez Juarez, *J. Sol-Gel. Sci. Technol.* **55**, 335 (2010)
30. Klöppel, W. Kriegseis, B.K. Meyer, A. Scharmann, C. Daube, J. Stollenwerk, *Thin Solid Films* **365**, 139 (2000)
31. M. Bender, W. Seelig, C. Daube, H. Frankenberge, B. Ocker, J. Btollenwerk, *Thin Solid Films* **326**, 67 (1998)
32. G. Haacke, *J. Appl. Phys.* **47**, 4086 (1976)
33. M.A. Al-Maghrabi, M.F. Al-Kuhaili, S.M.A. Durrani, I.A. Bakhtiari, *J. Vac. Sci. Technol., A* **27**, 276 (2009)
34. E.N. Cho, P. Moon, C.E. Kim, I. Yun, *Expert Syst. Appl.* **39**, 8885 (2012)
35. K.H. Choi, J.Y. Kim, Y.S. Lee, H.J. Kim, *Thin Solid Films* **341**, 152 (1999)
36. H. Wang, J. Xu, M. Ren, L. Yang, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **21**, 33 (2010)
37. D.R. Sahu, J.L. Huang, *Mater. Sci. Eng., B* **130**, 295 (2006)
38. D.H. Zhang, R.W. Gao, H.L. Ma, *Thin Solid Films* **295**, 83 (1997)
39. E.G. Fu, D.M. Zhuang, G. Zhong, Z. Ming, W.F. Yang, J.J. Liu, *Microelectron. J.* **35**, 383 (2004)
40. S.C. Chang, T.C. Lin, T.S. Li, *J. Nanomater.* **690498**, 37 (2014)
41. C. Guillén, J. Herrero, *Vacuum* **84**, 924 (2010)
42. X.J. Yin, G.R. Lai, J.S. Chen, J.S. Kao, *Surf. Coat. Technol.* **90**, 239 (1997)
43. D.C. Agarwal, R.S. Chauhan, A. Kumar, D. Kabiraj, F. Singh, S.A. Khan, D.K. Avasthi, J.C. Pivin, M. Kumar, J. Ghatak, P.V. Satyam, *J. Appl. Phys.* **99**, 123105 (2006)
44. M. Rusop, K. Uma, T. Soga, T. Jimbo, *Mater. Sci. Eng. B* **127**, 150 (2006)
45. D.H. Oh, Y.S. No, S.Y. Kim, W.J. Cho, J.Y. Kim, T.W. Kim, *J. Ceram. Process. Res.* **12**, 488 (2011)
46. J. Huang, R. Tan, Y. Zhang, J. Li, Y. Yang, X. Zhang, W. Song, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **23**, 356 (2012)
47. M.F. Al Kuhaili, M.A. Al Maghrabi, S.M.A. Durrani, I.A. Bakhtiari, *J. Phys. D Appl. Phys.* **41**, 215302 (2008)
48. Z.B. Fang, Z.J. Yan, Y.S. Tan, X.Q. Liu, Y.Y. Wang, *Appl. Surf. Sci.* **241**, 303 (2005)
49. M. Suche, S. Christoulakis, N. Katsarakis, T. Kitsopoulos, G. Kiriakidis, *Thin Solid Films* **515**, 6562 (2007)

Characterisation of TCO AZO/glass structures by spectroscopic ellipsometry

Saâd Amara* and Mohamed Bouafia

Laboratory of Applied Optics,
Institute of Optics and Precision Mechanics,
Ferhat Abbas University,
El Maâboda, Setif, 19000, Algeria
E-mail: amarasaadd@gmail.com
E-mail: bouafiamohamed@gmail.com
*Corresponding author

Abstract: Transparent conducting oxides (TCOs) are integral part of modern optoelectronics, among them: the ZnO doped aluminium (AZO). In this work, thin film of AZO was deposited on corning glass substrate using a magnetron sputtering method. The main study of optical and electric properties is made while employing the spectroscopic ellipsometry, because it is a very significant and precise method. The obtained values of the refractive index and permittivities showed the quality of the deposits and the depolarisation measurements confirmed the results obtained by AFM concerning the uniformity of AZO/glass structures. The transmission spectrum was allowed to have information about the behaviour of the transparenance versus the wavelength.

Keywords: Al-doped ZnO; spectroscopic ellipsometry; transparent conducting oxide; TCO; transmission; dielectric permittivity; nanoparticles.

Reference to this paper should be made as follows: Amara, S. and Bouafia, M. (2013) 'Characterisation of TCO AZO/glass structures by spectroscopic ellipsometry', *Int. J. Nanoparticles*, Vol. 6, Nos. 2/3, pp.122–131.

Biographical notes: Saâd Amara has Magister Diploma in Applied Optics. He is working as a Researcher in research unit in optics and photonics of Setif and Collaborator in Applied Optics Laboratory at the Institute of Optics and Precision Mechanics of Setif University in Algeria. He is the author of a dozen international communications in various fields: ellipsometry, preparation and characterisation of thin films, photonic applications.

Mohamed Bouafia received his PhD from Humboldt University of Berlin in Germany. He is currently a Full Professor in Optics and Photonics at the Institute of Optics and Precision Mechanics of Setif University in Algeria, and member of Applied Optics Laboratory.

This paper is a revised and expanded version of a paper entitled 'Characterisation of TCO AZO/glass structures by spectroscopic ellipsometry' presented at Proceedings of the 11th International Workshop on Beam Injection Assessment of Microstructures in Semiconductors, Annaba, Algeria, 25-28 June 2012.

1 Introduction

Research on ZnO still continues since decades to be an important subject of interest. In recent years, the number of applications of ZnO has risen significantly. ZnO doped aluminium (AZO) is an ideal transparent conductor oxide (TCO) (Gledhill et al., 2011; Zhu et al., 2010; Berginski et al., 2007) and it is suitable as transparent conductive component, extremely interesting for mobile flat touch panel and solar cells applications. AZO/glass structures can be prepared by diverse deposit methods such as the laser deposit (Haymisu et al., 1996), pulverisation methods (Anna Selvan et al., 1996; Gupta and Mansingh, 1996; Szyszka and Jager, 1997; Nakada et al., 1996), atomic deposit layers (Ritala et al., 1996), chemical deposit methods such as the vapour phase deposit (Deschanvres et al., 1993), spray pyrolysis (Aranovich et al., 1979), chemical bath deposit (O'Brien et al., 1996) and sol gel (Nishio et al., 1996; Takahashi et al., 1994).

Dopant presence determines significant changes of film physical properties as crystalline-structure (associated to stoichiometry), surface topology (associated to adsorption of species onto surface), optical properties (associated with photoconductivity) which reflect directly on filmability to act as a sensing layer. In the case of AZO films, previous works have reported that the presence of the dopant determines usually crystallinity alterations (Chen et al., 2001) or decreases the transmittance significantly.

Within this context, in this work, the conditions that can produce highly conducting and transparent films for optoelectronic applications was determined, using magnetron sputtering deposition method. The optical properties of thin films were studied in order to reveal the specific of this deposit.

2 Experimental

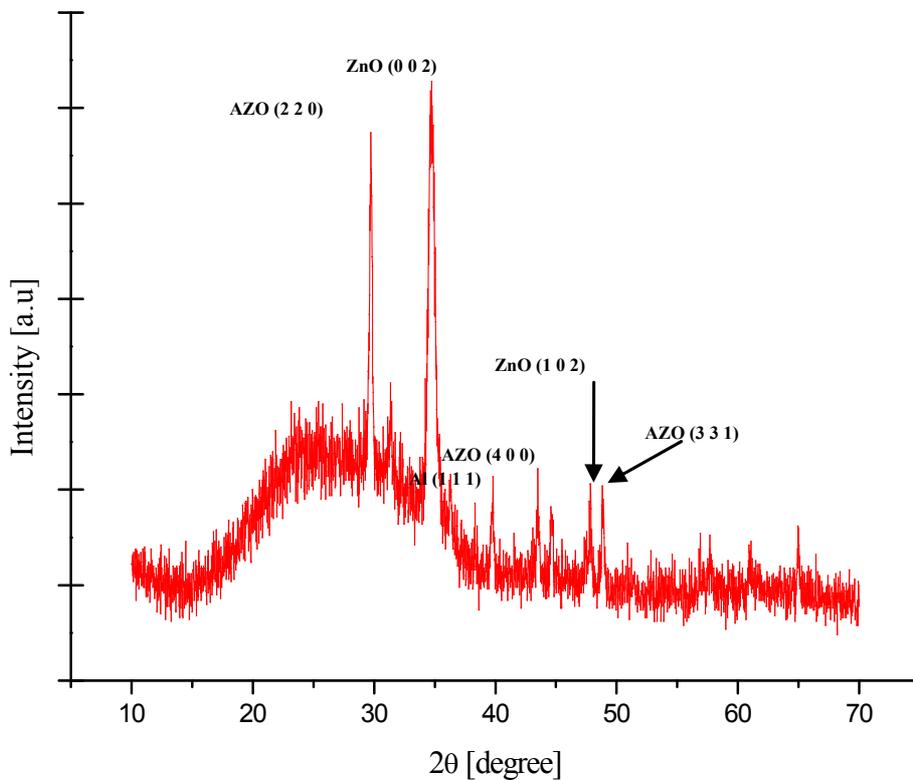
AZO films were deposited on Corning glass using magnetron sputtering system LA440S from Ardenne Anlagentechnik GmbH in dc mode with a power of 70 W for AZO and 100 W for Al layers. The target-substrate distance was approximately 50 mm. The films were successively formed on the glass substrate at room temperature without vacuum break using successively an Al-doped zinc oxide sintered target doped with 0.5 wt% Al₂O₃ and pure Al target. Prior to deposition, the sputtering chamber was pumped to a vacuum of 3.7×10^{-7} Torr. AZO and Al films deposition was performed at a pressure of 4.3×10^{-3} Torr, the Ar and O₂ rate flows were 29.9 and 0.12 sccm, respectively. For Al, the Ar rate flow was 80 sccm. X-ray diffraction (XRD) studies were carried out by means of a PANalytical's X'Pert PRO diffractometer with Cu radiation to investigate crystal orientation of the films.

The optical properties of the mono molecular layers were studied by an M-2000UTM Spectroscopic Ellipsometer, (J.A. Wollam Co., Inc.), combines a rotating compensator design for the input beam and a rotating analyser for the detector. The surface morphology was studied by atomic force microscopy (Nano-RTM AFM, Pacific Nanotechnology). The optical spectral transmittance of the films was determined in the wave length range of 300–1,000 nm within an accuracy of $\pm 2\%$ by using a UV-Vis-IR spectrophotometer (Shimadzu UV-1700). The optical transmission of the bare glass substrate was used as reference.

3 Results and discussion

Figure 1 presents the crystallographic structure of AZO/glass. The curve shows two strong peaks in the direction AZO (2 2 0) and ZnO (0 0 2). There are also other directions: Al (1 1 1), AZO (4 0 0), ZnO (1 0 2) and AZO (3 3 1). These values indicate that the sample is composed of polycrystallines. The diffractive peaks of ZnO presents the hexagonal wurtzite ZnO structure with lattice constants of $a = 3.250 \text{ \AA}$ and $c = 5.195 \text{ \AA}$. In other works (Sagar et al., 2005; Liu and Lian, 2007), the AZO peaks does not appear, this result prove that the deposit is homogeneous and uniform.

Figure 1 XRD pattern of AZO (50nm) on coming glass (see online version for colours)



In order to complete the crystallographic results, the AFM study appears necessary. In Figure 2, the value of root mean square (rms) measurement obtained for different surfaces of samples was very low (2.73 nm). This result confirms that the structure is homogeneous and uniform.

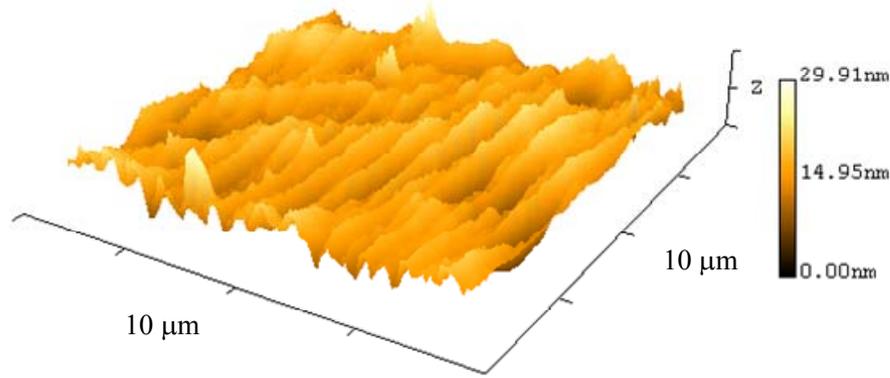
The optical properties of the mono molecular layers were studied by a variable angle spectroscopic ellipsometer (SE). The ellipsometer configuration is a rotating analyser configuration and the ellipsometric measurements were collected at three different angles 55° , 65° and 75° ; across the spectral range 1.25–4 eV; in order to have better optimisation of the optic parameters. SE measures the ellipsometric angles ψ and Δ as defined by the fundamental equation of ellipsometry (Azzam and Bashara, 1999):

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \psi * e^{i\Delta}, \quad (1)$$

where r_p and r_s are the amplitude reflection coefficient for light polarised p and s, respectively. It was fundamentally indirect technique where the sought parameters are always obtained as result.

Figure 2 AFM 3D topography of the structure: AZO (50 nm)/glass (see online version for colours)

rms= 2.73nm



Figures 3(a) and 3(b) shown the refractive index, n , and extinction coefficient, k , in the AZO/ glass structure as function of wavelength, respectively. The complex refractive index of the top layer obtained is characterised by high values of real part between 1.50 and 2.75. The refractive index decreases considerably in the visible region (380–780nm) and the high values correspond to the angle of 55° . The imaginary part (extinction coefficient k) for the structure is relatively lower, when the minimum correspond at -0.6 for $\lambda = 410$ nm, increases gradually and approximately to the value of 0 due to the doped with Al. Moreover, this rise can be explained by the creation of some defect centers which can cause absorption (Mohamed and Ahmed, 2008). Other possible hypothesis is the roughness of surface, because there are a number of works, which explored the influence of surface roughness on the optical parameters of the material in the block (Ferstermaker and McCrackin, 1969) and on the parameters of a thin uniform film, which simulates the properties of heterogeneous structures (D'Elia et al., 2009; Gaidi et al., 2004). It is shown in these works that the increase of the surface roughness increases the extinction absorption k of complex refractive index $\bar{n} = n - ik$ of effective surface layer.

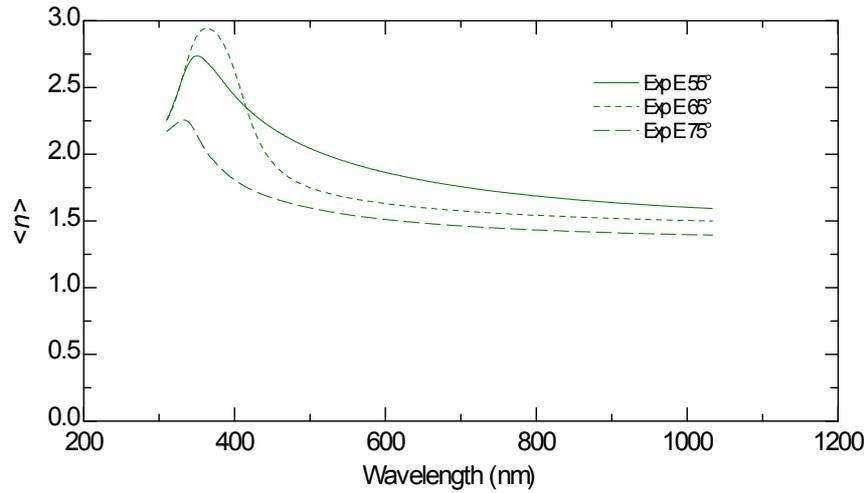
Real and imaginary parts of the dielectric constant are related to the n and k values. The real and imaginary parts are calculated using the formulas (Kim et al., 1997):

$$\begin{cases} \varepsilon_1 = n(\lambda)^2 - k(\lambda)^2 \\ \varepsilon_2 = 2n(\lambda)k(\lambda) \end{cases} \quad (2)$$

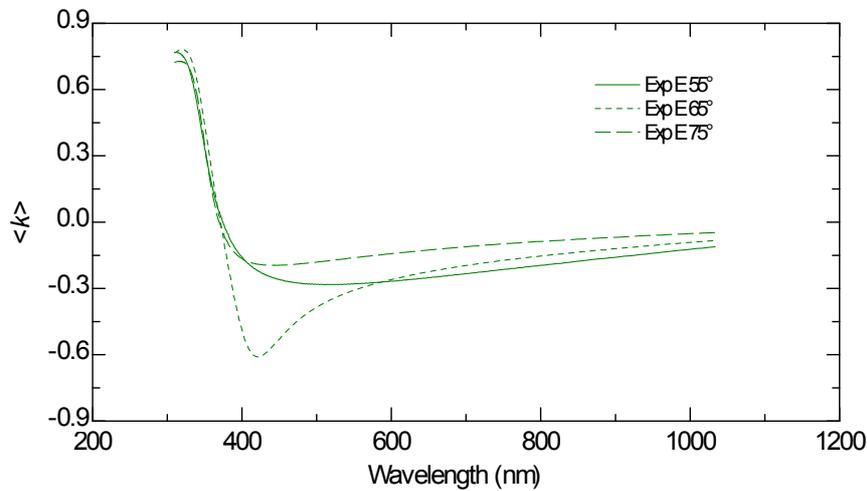
The real and imaginary parts dependent of wavelength are shown in Figures 4(a) and 4(b), respectively. For the dielectric constant, all the plotted curves have the same pace

and in the visible region, the real part presents a decreasing aspect contrary of the imaginary part which has a decreasing pace. This may be attributed to the mixing of some Al states with ZnO states, or may be related to the residual strain (Alizadeh et al., 2004), which influences the electronic properties of the material (Schuler et al., 1997).

Figure 3 (a) Variation of the refractive index n and (b) extinction coefficient k as function of wavelength in the AZO/glass structure (see online version for colours)



(a)



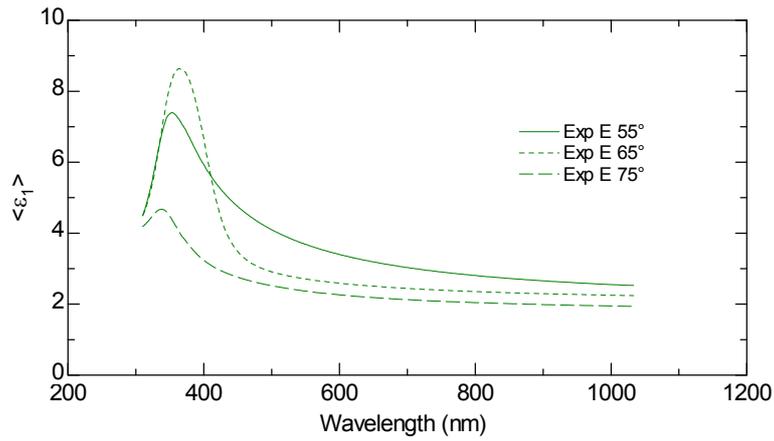
(b)

The depolarisation is an important ellipsometric parameter to get information about the uniformity of thickness in the layer. The degree of depolarisation is given by the following formula:

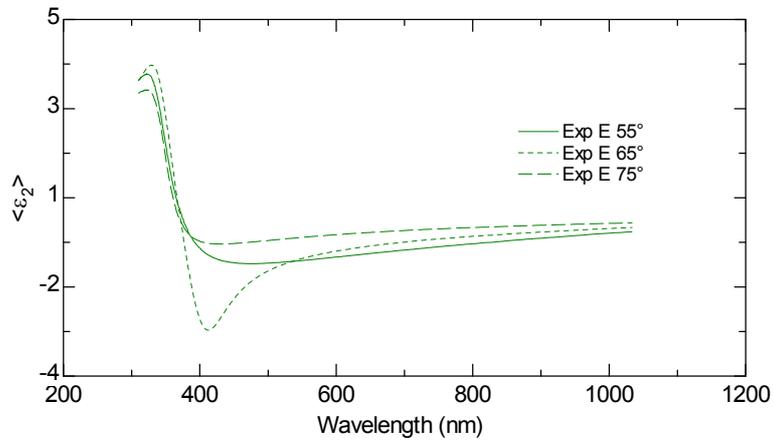
$$p = \frac{\sqrt{s_1^2 + s_2^2 + s_3^2}}{s_0} \leq 1, \quad (3)$$

where S_0, S_1, S_2, S_3 are the Stocks parameters.

Figure 4 (a) Variation of real dielectric constant ϵ_1 and (b) imaginary dielectric constant ϵ_2 as function of wavelength in the AZO/glass structure (see online version for colours)

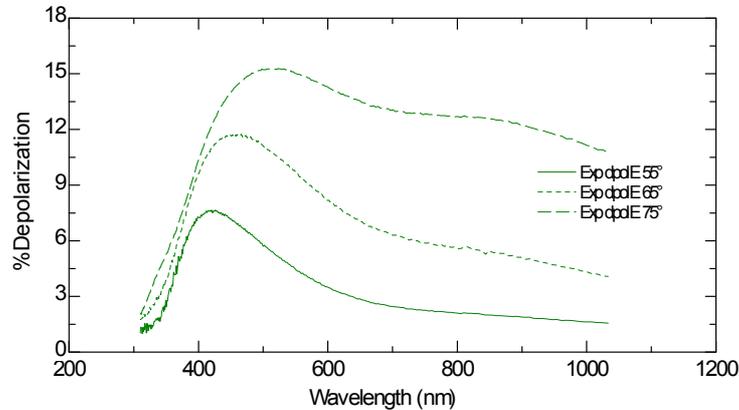


(a)



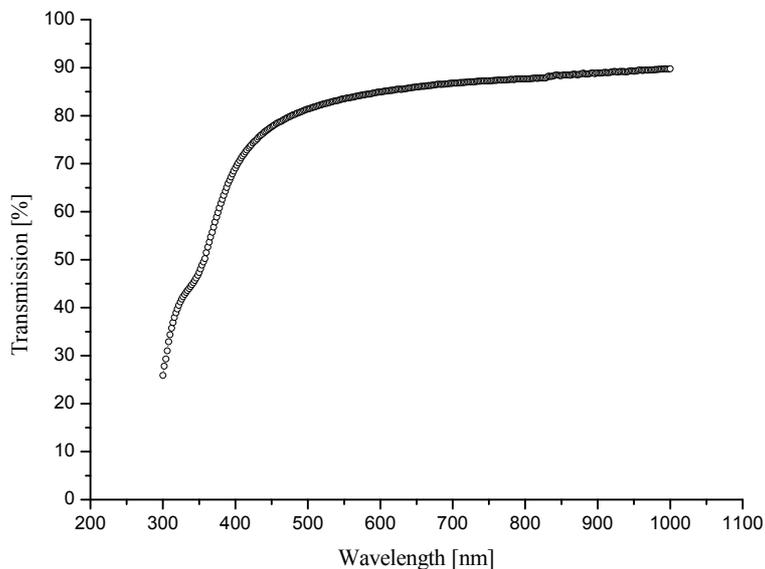
(b)

Figure 5 presents the variation of this parameter as function to the wavelength. The general aspect of the curve is decreasing after the wavelength 500 nm, and the values of depolarisation were lower than 8% for the angle 55°, what proves that the deposit layer was uniform after 500 nm.

Figure 5 Depolarisation as function of wavelength in the AZO/ glass structure (see online version for colours)

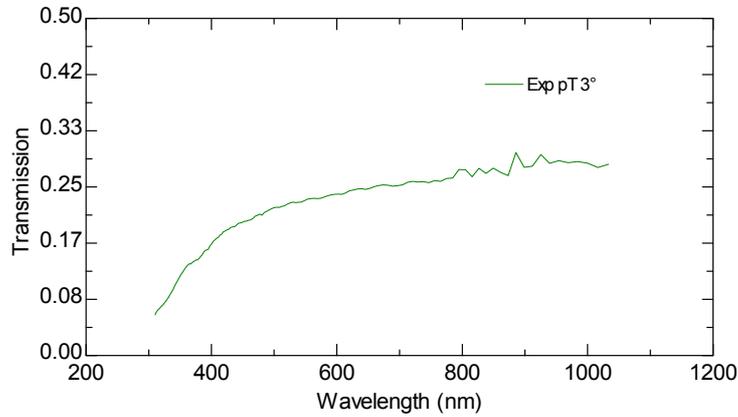
The optical transmission is directly dependent on the quality of the deposit and the thickness of the layers crossed by light (Lee, 2009; Sahal et al., 2006). Figure 6(a) show that the transmission measured using a UV-Vis-IR spectrophotometer was ($\geq 90\%$) in the visible region, higher than that obtain by other authors working on the same structure (Lina et al., 2004; Sahu and Huang, 2009).

The transmission can be measured using spectroscopic ellipsometry, while creating an angle of 180° between the two arms of ellipsometer. Figure 6(b) shows an increasing transmission, reaching the maximum value ($< 30\%$). This difference between the two spectra is due to the slope of the detector with an angle of 3° .

Figure 6 Transmission as function of wavelength obtained with (a) UV-Vis-IR spectrophotometer (b) spectrometric ellipsometer in the AZO/glass structure (see online version for colours)

(a)

Figure 6 Transmission as function of wavelength obtained with (a) UV–Vis–IR spectrophotometer (b) spectrometric ellipsometer in the AZO/glass structure (continued) (see online version for colours)



(b)

4 Conclusions

The sensitivity and the precision of spectroscopic ellipsometry allowed checking the uniformity of the AZO layer; that confirms the good choice of the conditions of deposit; which led to an increase in the transmission and the electric permittivity in the visible region. By this deposition procedure, the transmission reached was higher than 90% and the depolarisation factor lower than 8%.

Acknowledgements

The authors S. Amara and M. Bouafia thank the DAAD Germany for the financial support.

References

- Alizadeh, A., Sharma, P., Ganti, S., LeBoeuf, S.F. and Tsakalagos, L. (2004) 'Templated wide band-gap nanostructures', *J. Appl. Phys.*, Vol. 95, p.8199.
- Anna Selvan, J.A., Keppner, H. and Shah, A. (1996) 'The growth of surface textured aluminium doped ZnO films for a-Si:H solar cells by RF-magnetron sputtering at low temperature', *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 426, p.497.
- Aranovich, J., Ortiz, A. and Bube, R.H. (1979) 'Optical and electrical properties of ZnO films prepared by spray pyrolysis for solar cell applications', *Vac. Sci. Technol.*, Vol. 16, pp.994-1003.

- Azzam, R.M.A. and Bashara, N.M. (1999) *Ellipsometry and Polarized Light*, North Holland Press, Fourth Impression, Amsterdam.
- Berginski, M. et al. (2007) 'The effect of front ZnO:Al surface texture and optical transparency on efficient light trapping in silicon thin-film solar cells', *J. of Appl. Phys.*, Vol. 101, p.074903.
- Chen, M., Pei, Z.L., Wang, X., Sun, C. and Wen, L.S. (2001) 'Structural, electrical, and optical properties of transparent conductive oxide ZnO:Al films prepared by dc magnetron reactive sputtering', *J. Vac. Sci. Technol.*, Vol. A19, No. 3, p.963.
- D'Elia, S., Scaramuzza, N., Ciuchi, F., Versace, C., Strangi, G. and Bartolino, R. (2009) 'Ellipsometry investigation of the effects of annealing temperature on the optical properties of indium tin oxide thin films studied by Drude-Lorentz model', *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 255, pp.7203–7211.
- Deschanvres, J.L., Bochu, B. and Joubert, J.C. (1993) 'Deposition conditions for the growth of textured ZnO thin films by aerosol CVD process', *J. Phys.*, Vol. 4, No. 3, p.485.
- Ferstermaker, C.A. and McCrackin, F.L. (1969) 'Errors arising from surface roughness in ellipsometric measurement of the refractive index of a surface', *Surf. Sci.*, Vol. 16, pp.85–96.
- Gaidi, M., Amassian, A., Chaker, M., Kulishov, M. and Martinu, L. (2004) 'Pulsed laser deposition of PLZT films: structural and optical characterization', *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 226, pp.347–354.
- Gledhill, S., Grimm, A., Greiner, D., Bohne, W., Steiner, M.L. and Fischer, C-H. (2011) 'Doping induced structural and compositional changes in ZnO spray pyrolysed films and the effects on optical and electrical properties', *Thin Sd. Films*, Vol. 519, p.4293.
- Gupta, V. and Mansingh, A. (1996) 'Influence of postdeposition annealing on the structural and optical properties of sputtered zinc oxide film', *J. App. Phy.*, Vol. 80, No. 2, p.1063.
- Haymisu, S., Tobata, H., Tanaka, H. and Kawai, T. (1996) 'Preparation of crystallized zinc oxide films on amorphous glass substrates by pulsed laser deposition', *J. Appl. Phys.*, Vol. 80, No. 2, p.787.
- Kim, K.H., Park, K.C. and Ma, D.Y. (1997) 'Structural, electrical and optical properties of aluminum doped zinc oxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering', *Journal of Applied Physics*, Vol. 81, No. 12, pp.7764–7772.
- Lee, J-H. (2009) 'Effects of sputtering pressure and thickness on properties of ZnO:Al films deposited on polymer substrates', *J. Electroceram.*, Vol. 23, p.512.
- Lina, S-S., Huang, J-L. and Sajgalikb, P. (2004) 'The properties of heavily Al-doped ZnO films before and after annealing in the different atmosphere', *Surface and Coatings Technology*, Vol. 185, pp.254–263.
- Liu, Y. and Lian, J. (2007) 'Optical and electrical properties of aluminum-doped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition', *Applied Surface Science*, Vol. 253, No. 7, pp.3727–3730.
- Mohamed, S.H. and Ahmed, S.A. (2008) 'Ellipsometrically determination of the optical constants of ZnO in ZnO/Ag/ZnO multilayer system', *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, Vol. 44, pp.137–141.
- Nakada, T., Murakami, N. and Kunioka, A. (1996) 'Comparison between Al- and B-doped ZnO window layers for CuInSe₂Thin film solar cells', *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 426, p.411.
- Nishio, K., Miyake, S., Sei, T., Watanabe, Y. and Tsuchiya, T. (1996) 'Preparation of highly oriented thin film exhibiting transparent conduction by the sol-gel process', *J. Mater. Sci.*, Vol. 31, p.3651–3656.
- O'Brien, P., Saeed, T. and Knowles, J. (1996) 'Speciation and the nature of ZnO thin films from chemical bath deposition', *J. Mater. Chem.*, Vol. 6, No. 7, p.1135–1139.
- Ritala, M., Asikainen, T., Leskela, M. and Skarp, J. (1996) 'Ale growth of transparent conductors', *J. Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 426, p.513.
- Sagar, P., Kumar, M. and Mehra, R.M. (2005) 'Electrical and optical properties of sol-gel derived ZnO:Al thin films', *Materials Science-Poland*, Vol. 23, No. 3, p.685.

- Sahal, M., Hartiti, B., Mari, B., Ridah, A. and Mollar, M. (2006) 'Etude des propriétés physiques des couches minces de ZnO dopées Al préparées par la méthode de «sol-gel» associée au «spin coating»', *Afrique Science*, Vol. 2, No. 3, p.245.
- Sahu, D.R. and Huang, J-L. (2009) 'Development of ZnO-based transparent conductive coating', *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Vol. 93, pp.1923–1927.
- Schuler, H., Klimm, S., Weissmann, G., Renner, C. and Horn, S. (1997) 'Influence of strain on the electronic properties of epitaxial V₂O₃ thin films', *Thin Solid Films*, Vol. 299, pp.119–124.
- Szyszka, B. and Jager, S. (1997) 'Optical and electrical properties of doped zinc oxide films prepared by ac reactive magnetron sputtering', *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 218, pp.74–80.
- Takahashi, Y., Kanamori, M., Kondoh, A., Minoura, H. and Ohya, Y. (1994) 'Photoconductivity of Ultrathin Zinc Oxide Films', *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 33, pp.6611–6615.
- Zhu, H., Hüpkens, J., Bunte, E. and Huang, S.M. (2010) 'Oxygen influence on sputtered high rate ZnO:Al films from dual rotatable ceramic targets', *Applied Surface Science*, Vol. 256, pp.4601–4605.

Résumé :

Dans ce travail, des structures monocouches ZnO (non dopé et dopé Al) et multicouches (ZnO/Al/ZnO ; ZnO dopé Al/Al/ZnO dopé Al) ont été élaborées avec succès sur des substrats de verre, par pulvérisation cathodique en mode DC. Les spectres DRX montraient que les films présentaient une structure polycristalline hexagonale de type Wurtzite, et une croissance préférentielle dans le plan (002). L'étude de la rugosité et de la dépolarisation a révélé que les films déposés étaient uniformes.

Les effets de l'épaisseur du film d'Aluminium sur la résistivité et la transmittance optique étaient étudiés et discutés. Il a été constaté que les structures AZO/Al/AZO élaborées présentaient des performances opto-électriques plus élevées, comparées à d'autres structures multicouches de mêmes épaisseurs de type TCO/Al/TCO. Les spectres de photoluminescence montraient que l'introduction de la couche d'Aluminium amplifiait considérablement l'émission, et permettait aussi une émission dans les longueurs d'onde rouges et bleues.

L'étude de l'effet du recuit sur la structure multicouche d'épaisseurs (50nm/10nm/50nm) présentant les meilleurs performances opto-électriques, a montré une amélioration considérable de la transmission et de la conductivité électrique. La valeur maximale de la figure de mérite obtenue a été observée à la température de 400°C.

Abstract:

In this work, undoped and Al doped ZnO monolayer structures and (ZnO/Al/ZnO, AZO/Al/AZO) multilayer films have been successfully deposited on glass substrates by magnetron sputtering in DC mode. The XRD patterns show that the films were polycrystalline and hexagon-like Wurtzite structures, with preferential growth in the (002) plane. The study of roughness and depolarization showed that the deposited films were uniform.

The effects of Al film thickness on resistivity and optical transmittance are studied and discussed. The AZO/Al/AZO structures were found to present high opto-electrical performances compared to TCO/Al/TCO multilayer structures with the same thickness. The photoluminescence spectra have shown that the presence of an Aluminum layer subsequently enhances the emission, and allows emission at the blue and red wavelengths.

The multilayer structure annealing treatment applied to (50nm/10nm/50nm) thicknesses having the best photoelectric performances has shown a significant improvement of both resistivity and transmittance. The maximum figure of merit value was observed at the temperature of 400 °C.