

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF 1



THESE

Présentée à la faculté des sciences

Département de physique

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT TROISIEME CYCLE

SPECIALITE : *Techniques d'analyse des matériaux*

Par

Ahlem LEBBAD

THEME

**Élaboration et caractérisation physique des films oxydes
ITO, ZnO et ZnO : Al**

Soutenue le : 17 / 10 / 2019

Devant le jury :

Président	A. Layadi	Professeur	UFA Sétif 1
Directeur de thèse	L. Kerkache	Professeur	UFA Sétif 1
Examineurs	A. Chelouche	Professeur	UAM Bejaia
	A. Mosbah	Maitre de conférences	UFA Sétif 1
	A. Zouaoui	Maitre de conférences	USTHB Alger

Dédicaces

Je dédie ce travail :

- ♥ *Avant tout à mes très chers parents.*

- ♥ *A mon époux Adel.*

- ♥ *A mes petits anges : Hadjer et Ritadj.*

- ♥ *A mes sœurs : Soumia et Hassiba.*

- ♥ *A mes frères : Oussama, Khaled et le petit oiseau Ishak.*

- ♥ *Et précisément à la mémoire de ma grande mère.*

- ♥ *A toutes mes amies.*

Ahlem

Remerciements

Mes remerciements vont en premier lieu à Dieu le Tout Puissant qui m'a donné la patience et la volonté pour terminer ce travail, et qui m'a éclairé vers le bon chemin.

Ce travail a été effectué au niveau du laboratoire d'étude des surfaces et interfaces des matériaux solides (L.E.S.I.M.S) de l'université Ferhat Abbas Sétif 1.

Je tiens à exprimer tout particulièrement ma profonde gratitude à mon promoteur monsieur *Laid Kerkache*, Professeur à l'université Ferhat Abbas Sétif 1, pour ses directives, son suivi et ses conseils avisés lors de la réalisation de cette thèse. Je suis éternellement reconnaissante pour l'aide qu'il m'a apporté tout au long de ce travail et particulièrement pour monter la manipulation sol-gel.

J 'adresse mes vifs remerciements à monsieur *A. Layadi* Professeur à l'université Ferhat Abbas Sétif 1, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de cette thèse.

Il m'est agréable de remercier vivement monsieur *A. Chelouche* Professeur à l'université Abderrahmane Mira de Béjaïa, monsieur *A. Mosbah* Maître de Conférences à l'université Ferhat Abbas Sétif 1 et Monsieur *A. Zouaoui* Maître de Conférences à l'université des sciences et de la technologie Houari Boumediene d'Alger d'avoir accepté de juger ce travail.

Le montage de la manipulation sol-gel a été réalisé au laboratoire. Plusieurs composants (Etuve, plaque chauffante, verreries, produits chimiques, substrats, accessoires...) ont été financés par le projet PNR, contrat de recherche N° 419/Av 26 (2011-2013); je tiens particulièrement à remercier Professeur *A. Layadi* chef du projet PNR.

Je suis très reconnaissante à monsieur *E. Dogheche* Professeur à l'université de Valenciennes qui a facilité l'élaboration des échantillons ITO au niveau de l'I.E.M.N de l'université de Lille, France.

Je tiens à remercier monsieur *Y. Debbah* Ingénieur au niveau de la plateforme-ST de l'université Frères Mentouri Constantine 1 pour la caractérisation des films par la diffraction des Rayons X.

Un grand remerciement à monsieur *A. Azizi*, et son équipe (laboratoire de Chimie-Ingénierie des Matériaux et Nanostructures (LCIMN), Faculté des sciences, Université Ferhat

Remerciements

Abbes Sétif 1) pour la caractérisation des échantillons par le microscope à force atomique (AFM).

Je remercie également monsieur **I. Sekhri** ingénieur au laboratoire du Dosage, Analyse et Caractérisation en haute précision (LDAC) de l'université Ferhat Abbas Sétif 1 pour la caractérisation des films par le microscope électronique à balayage.

Mes plus vifs remerciements à monsieur **B. Nessark** et son équipe d'ingénieur, en particulier **R. Mayouche** du laboratoire d'électrochimie des matériaux (LEM) UFAS-Sétif 1 pour l'analyse par le spectrophotomètre UV-Visible et pour les mesures par effet Hall.

Mes remerciements vont également à monsieur **N. Bouaouadja** et **S. Bouzid**, Professeurs à l'institut d'Optique et de mécanique de précision de l'université Ferhat Abbas Sétif 1 et l'ingénieur **A. Benkhelif** pour l'utilisation du four pour le recuit des films.

J'adresse ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements à mon mari **Adel Yamine Felouat** doctorant à l'institut d'Optique et de mécanique de précision de l'université Ferhat Abbas Sétif 1, précisément pour sa contribution à la réalisation du montage sol-gel. Ce fut une période difficile et son aide fut plus qu'appréciable. C'est si bon de savoir que tu étais présent à mes côtés.

Un très grand remerciement et une très profonde gratitude à mes **chers parents**, à qui je dois tout et sans qui je ne serais rien, qui ont largement contribué à l'aboutissement de ce travail. Mes remerciements ne pourront jamais égaler vos grands cœurs qui m'ont apporté du soutien au moment où j'avais besoin d'aide.

Mes vifs remerciements vont à **mes petites filles** qui m'ont donné toujours l'espoir. **Mes sœurs** et **mes frères**, je vous remercie sincèrement pour vos aides, vos encouragements et pour le soutien le long de ma thèse.

Enfin, je tiens à remercier toutes mes amies et tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à réaliser ce travail.

Merci 

Sommaire

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I : Revue bibliographique

Introduction.....	6
I-1-Rappels sur les TCO	6
I-2-L'oxyde d'indium dopé étain (ITO)	7
I-2-1-Définition.....	7
I-2-2-Propriétés structurales.....	7
I-2-3-Propriétés électriques.....	9
I-2-4-Propriétés optiques.....	9
I-2-5-Les applications des films ITO.....	9
I-2-6-Techniques d'élaboration des films ITO.....	9
I-3-L'oxyde de zinc (ZnO)	11
I-3-1-Définition.....	11
I-3-2-Propriétés structurales.....	11
I-3-3-Propriétés électriques.....	13
I-3-4-Propriétés optiques.....	13
I-3-5-Applications des films ZnO.....	13
I-3-6-Dopage du ZnO.....	14
I-3-7-Techniques d'élaboration des films ZnO.....	15
I-4-Les techniques d'élaboration utilisées	15
I-4-1-La pulvérisation cathodique	16
I-4-1-1-Pulvérisation cathodique diode.....	17
a) Pulvérisation cathodique diode DC.....	18
b) Pulvérisation cathodique diode RF.....	18
I-4-1-2-Pulvérisation cathodique triode.....	18
I-4-1-3-Pulvérisation cathodique magnétron.....	19
I-4-1-4-Pulvérisation réactive.....	20
I-4-2-La méthode sol-gel	20
I-4-2-1-Principe.....	21
I-4-2-1-1-Mécanisme réactionnel.....	21

I-4-2-1-1-1-L'hydrolyse.....	22
I-4-2-1-1-2-La condensation.....	22
I-4-2-1-3-La transition sol-gel.....	22
I-4-2-2-Paramètres influençant la cinétique des réactions.....	23
I-4-2-3-Dépôt des couches minces par voie sol-gel.....	24
I-4-2-3-1-Techniques de dépôt par la méthode sol-gel.....	24
a) Centrifugation « Spin-Coating »	24
b) Trempage- tirage « Dip-Coating »	25
I-4-2-3-2- Densification des couches minces.....	27
a) Séchage.....	27
b) Recuit.....	28
I-4-2-4- Avantages et inconvénients du procédé.....	28
Conclusion.....	29
Références bibliographiques.....	30

Chapitre II : Techniques expérimentales

Introduction.....	34
II-1-Techniques d'élaboration et de recuit des films.....	34
II-1-1-Elaboration des films ITO.....	34
II-1-1-1-Préparation des substrats.....	34
II-1-1-2-Réalisation des échantillons.....	35
II-1-2-Recuit des films ITO.....	36
II-1-3-Elaboration des films ZnO pur et dopé.....	37
II-1-3-1-Discription de la manipulation sol gel montée au laboratoire.....	37
II-1-3-2-Protocole d'élaboration des films ZnO et ZnO : Al.....	39
II-1-3-2-1-Préparation des solutions.....	39
II-1-3-2-2-Préparation des substrats.....	40
II-1-3-2-3- Dépôt des films ZnO et ZnO : Al.....	41
II-2-Téchniques de caractérisation.....	42
II-2-1-La diffraction des Rayon X (DRX).....	42
II-2-2- Le microscope électronique à balayage (MEB).....	44
II-2-3- Le microscope à force atomique (AFM).....	46

II-2-4-La spectrophotométrie UV-Visible.....	48
II-2-5-Les mesures Effet Hall.....	49
Conclusion.....	51
Références bibliographiques.....	52

Chapitre III : Etude des propriétés physiques des films ITO

Introduction.....	54
III-1-Caractérisation structurale.....	54
III-1-1-Structure cristalline.....	54
III-1-2-Texture.....	57
III-1-3-Paramètre de maille.....	57
III-1-4-Taille des grains.....	59
III-2- Morphologie de la surface.....	60
III-3- Caractérisation électrique.....	66
Conclusion.....	69
Références bibliographiques.....	71

***Chapitre IV : Etude des propriétés physiques des films ZnO/Verre, AZO/Verre
et AZO/Si (111)***

Introduction.....	73
IV-1-Propriétés physiques des films ZnO/Verre.....	73
IV-1-1-Caractérisation structurale.....	73
IV-1-1-1-Structure cristalline.....	73
IV-1-1-2-Texture.....	74
IV-1-1-3-Paramètres de maille.....	75
IV-1-1-4-Taille des grains.....	76
IV-1-2- Morphologie de la surface.....	76
IV-1-3-Caractérisation optique.....	78
IV-1-4-Caractérisation électrique.....	82
IV-2-Propriétés physiques des films AZO/Verre.....	83

IV-2-1-Caractérisation structurale	83
IV-2-1-1-Structure cristalline.....	83
IV-2-1-2-Texture.....	85
IV-2-1-3-Paramètres de maille.....	86
IV-2-1-4-Taille des grains.....	88
IV-2-2- Morphologie de la surface	89
IV-2-3-Caractérisation optique	91
IV-2-4-Caractérisation électrique	95
IV-3-Propriétés physiques des films AZO/Si	97
IV-3-1-Caractérisation structurale	97
IV-3-1-1-Structure cristalline.....	97
IV-3-1-2-Texture.....	99
IV-3-1-3-Paramètres de maille.....	100
IV-3-1-4-Taille des grains.....	101
IV-1-2- Morphologie de la surface	102
IV-1-4-Caractérisation électrique	106
Conclusion	107
Références bibliographiques	109
Conclusion générale	111

Listes des tableaux

Tableau II.1 : Conditions de dépôt des films ITO/Si pulvérisés RF : Puissance (W), temps de dépôt (min), épaisseur (nm) et la vitesse de dépôt (nm/min).

Tableau III.1 : les valeurs du stress ε (%) et de la rugosité RMS (nm) des films ITO/Si avant et après recuit.

Tableau III.2 : Propriétés électriques : la concentration en volume n , la concentration en surface n_s , la résistivité électrique ρ , la magnétorésistance et la mobilité μ en fonction de l'épaisseur des films ITO/Si avant et après recuits à $T = 400^\circ \text{C}$ pendant 1 heure.

Tableau IV.1.1: Variation des rapports des intensités des pics dominants en fonction de l'épaisseur des films ZnO/Verre.

Tableau IV.1.2: Paramètres structuraux des films ZnO/Verre pour différentes épaisseurs.

Tableau IV.1.3 : Valeurs de l'épaisseur et du gap d'énergie pour les différents échantillons.

Tableau IV.1.4: Propriétés électriques (concentration en surface, concentration en volume, résistivité, magnétorésistance et la mobilité) des films ZnO/Verre en fonction de l'épaisseur.

Tableau IV.2.1: Variation des rapports des intensités des pics dominants en fonction de l'épaisseur des films AZO/Verre.

Tableau IV.2.2: Paramètres structuraux des films AZO/Verre.

Tableau IV.2.3 : Valeurs de l'épaisseur et du gap d'énergie pour les différents échantillons.

Tableau IV.2.4: Propriétés électriques (concentration en surface, concentration en volume, résistivité, magnétorésistance et la mobilité) des films ZO/Verre en fonction de l'épaisseur.

Tableau IV.3.1: Variation du rapport des intensités des pics en fonction de l'épaisseur des films AZO/Si.

Tableau IV.3.2: Paramètres structuraux des films ZnO : Al déposés sur Si.

Tableau IV.3.4: Propriétés électriques (concentration en surface, concentration en volume, résistivité, magnétorésistance et la mobilité) des films ZnO/Si en fonction de l'épaisseur.

Liste des figures

Chapitre I

Fig.I.1 : Structure cristallographique de l'oxyde d'indium.

Fig. I.2 : Représentation schématique des sites In1 et In2 dans la structure bixbyite de l'oxyde d'indium dopé à l'étain.

Fig.I.3 : Schéma représentatif des différentes méthodes d'élaboration des films ITO.

Fig.I.4 : (a) cristal de zincite orange (b) cristal d'oxyde de zinc synthétique [26].

Fig.I.5 : Structure cristalline wurtzite du ZnO.

Fig.I.6 : Principe de la pulvérisation cathodique diode.

Fig.I.7 : Effet de la cathode magnétron.

Fig.I.8 : Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel (le point tg correspond au temps au bout duquel la transition Sol-Gel est atteinte).

Fig.I.9 : dépôt des couches minces par centrifugation : les quatre étapes du dépôt (ω représente la vitesse de rotation du substrat).

Fig.I.10 : dépôt des couches minces par trempage-tirage.

Fig.I.11 : Formation de la couche par la méthode trempage-tirage.

Fig.I.12 : Effet du séchage et du recuit sur la couche mince.

Chapitre II

Fig.II.1 : Montage expérimental du pulvérisateur RF.

Fig.II.2 : Four tubulaire et cycle de recuit.

Fig.II.3 : Dispositif expérimental du dépôt : (a) sans couveuse, (b) avec couveuse.

Fig.II.4 : La solution du ZnO : (a) après 30min et (b) après 2 heures.

Fig.II.5 : Etuve et four utilisés pour le séchage et le recuit des films ZnO et AZO.

Fig.II.6 : Cycle thermique du recuit des films ZnO et AZO.

Fig.II.7 : Schéma de principe de la diffraction des Rayons X.

Fig.II.8 : Diffractomètre X'PERT Powder.

Fig.II.9 : Coup d'une colonne Jeol 35CF (document CMTC) et schéma du principe du microscope électronique à balayage [7].

Fig.II.10 : Le microscope électronique à balayage Jeol JSM-7001F.

Fig.II.11 : Principe du fonctionnement du microscope à force atomique.

Fig.II.12 : Microscopie à force atomique Asylum Research MFP-3D.

Fig.II.13 : Spectrophotomètre UV-visible de type UV-1800 PC SHMADZU.

Fig.II.14 : Principe de l'effet Hall.

Fig.II.15 : Système de mesure Effet Hall ECOPIA HMS-5300 Ver5.8.0.7.

Chapitre III

Fig.III.1 : Spectres de DRX des films ITO : (a) non recuits, (b) recuits à $T=400^{\circ}\text{C}$ pendant 60 min, déposés à différentes épaisseurs : (1) 61 nm, (2) 128 nm, (3) 182 nm, (4) 264 nm, (5) 768 nm.

Fig.III.2 : Spectres de DRX des films ITO/Si (a) non recuits et (b) recuits pour différentes épaisseurs : (1) 61, (2) 128, (3) 182, (4) 264, (5) 768 nm.

Fig.III.3 : Évolution du paramètre de maille en fonction de l'épaisseur des films ITO avant et après recuit à $T= 400^{\circ}\text{C}$ pendant 60 min.

Fig.III.4 : Évolution de la taille des grains en fonction de l'épaisseur des films ITO avant et après recuit à $T= 400^{\circ}\text{C}$ pendant 60 min.

Fig.III.5 : Images MEB du film ITO/Si d'épaisseur 264 nm : (a) section- transversale (b) avant recuit (c) après recuit.

Fig.III.6 : Images MEB des films ITO/Si pour des épaisseurs : (a) 182 et (b) 768 nm : (1) avant et (2) après recuit.

Fig.III.7 : Images AFM (2D et 3D) des films ITO/Si (a) avant recuit (b) après recuit à différentes épaisseurs : (1) 61, (2) 128, (3) 182, (4) 264 et (5) 768 nm.

Fig.III.8 : Résistivité électrique en fonction de l'épaisseur des films ITO/Si avant et après recuit à $T=400^{\circ}\text{C}$ pendant une heure.

Chapitre IV

Fig.IV.1.1 : Spectres de DRX des films ZnO/Verre déposés à différentes épaisseurs : (5) 523, (7) 699, (9) 810, (11) 1042, et (13) 1180 nm.

Fig.IV.1.2 : Images AFM 2D et 3D des films ZnO/Verre à différentes épaisseurs : (5) 523, (7) 699, (9) 810, (11) 1042, (13) 1180 nm.

Fig.IV.1.3 : Spectres de transmission des films ZO/Verre en fonction de l'épaisseur : (5) 523, (7) 699, (9) 810, (11) 1042, (13) 1180 nm.

Fig.IV.1.4 : Gap optique des films ZnO pour différentes épaisseurs : (5) 523, (7) 699, (9) 810, (11) 1042, (13) 1180 nm.

Fig.IV.1.5 : Variation de la résistivité et de la mobilité des porteurs de charges en fonction de l'épaisseurs des films ZnO/Verre.

Fig.IV.2.1 : Spectres de DRX des films AZO/Verre déposés à différentes épaisseurs : (5) 523, (7) 699, (9) 810, (11) 1042, (13) 1180 nm.

Fig.IV.2.2 : Spectres de DRX des films ZnO et AZO déposés sur verre à différentes épaisseurs : (5) 523, (7) 699, (9) 810, (11) 1042, (13) 1180 nm.

Fig.IV.2.3 : Evolution des paramètres de mailles des films ZnO et AZO/Verre en fonction de l'épaisseur : (a) : paramètre de maille a, (b) paramètre de maille c.

Fig.IV.2.4 : Evolution de la taille des grains (D) en fonction de l'épaisseur des films ZnO et AZO.

Fig.IV.2.5 : Images AFM 3D des films AZO/Verre à différentes épaisseurs : (5) 523, (7) 699, (9) 810, (11) 1042, (13) 1180 nm.

Fig.IV.2.6 : Evolution de l'RMS en fonction de l'épaisseur des films ZnO/Verre et AZO/Verre.

Fig.IV.2.7 : Spectres de transmission des films AZO/Verre en fonction de l'épaisseurs : (5) 523, (7) 699, (9) 810, (11) 1042, (13) 1180 nm.

Fig.IV.2.8 : Spectres de transmission des films ZnO/Verre et AZO/Verre pour chaque épaisseur : (5) 523, (7) 699, (9) 810, (11) 1042, (13) 1180 nm.

Fig.IV.2.9 : Gap optique des films AZO/Verre pour différentes épaisseurs : (5) 523, (7) 699, (9) 810, (11) 1042, (13) 1180 nm.

Fig.IV.2.10 : Variation du gap optique en fonction de l'épaisseur des films ZnO/Verre et AZO/Verre.

Fig.IV.2.11 : Variation de la résistivité en fonction de l'épaisseurs des films ZnO/Verre et AZO/Verre.

Fig.IV.3.1 : Spectres de DRX des films AZO/Si déposés à différentes épaisseurs : (5) 523, (7) 699, (9) 810, (11) 1042, (13) 1180 nm.

Fig.IV.3.2 : Spectres de DRX des films AZO déposés sur verre et sur silicium à différentes épaisseurs : (5) 523, (7) 699, (9) 810, (11) 1042, (13) 1180 nm.

Fig.IV.3.3 : Evolution des paramètres de mailles des films AZO/Verre et AZO/Si en fonction de l'épaisseur : (a) : paramètre de maille a, (b) paramètre de maille c.

Fig.IV.3.4 : Evolution de la taille moyenne de cristallites des films AZO/Verre et AZO/Si en fonction de l'épaisseur.

Fig.IV.3.5 : Images AFM 2D et 3D des films AZO/Si pour différentes épaisseurs : (5) 523, (7) 699, (9) 810, (11) 1042, (13) 1180 nm.

Fig.IV.3.6 : Evolution de RMS en fonction de l'épaisseur des films AZO/Verre et AZO/Si.

Fig.IV.3.7 : Images MEB des films AZO/Si (111) pour différentes épaisseurs : (5) 523, (7) 699, (9) 810, (11) 1042, (13) 1180 nm.

Fig.IV.3.8 : Variation de la résistivité en fonction de l'épaisseurs des films ZnO/Verre et AZO/Verre.

Glossaire

OTC : Oxyde Transparent Conducteur.

TCO: Transparent Conducting Oxide

ITO: Indium tin oxide.

RF: Radiofrequency.

CdO : cadmium oxide.

AZO: Aluminum doped Zinc

LCD: Liquid Crystal Displays.

FPD: Flat Panel Deposition.

OPV: Organic photovoltaic cells.

OLED: Organic Light Emitting Diode.

LPD : Liquid Phase Deposition.

CVD : Chemical Vapor Deposition.

DC : Direct current.

BC : Bande de conduction

BV : Bande de valence

PVD : Physical Vapor Deposition.

DRX : Diffraction des Rayons X.

MEB : Microscope électronique à balayage.

AFM : Microscope à force atomique.

RMS: Root Mean Square.

JCPDS: Joint Committee of Powder Diffraction Standard.

Introduction générale

Les oxydes transparents conducteurs (OTC) suscitent un intérêt considérable dans le domaine de la recherche et des applications technologiques à cause de leurs remarquables propriétés optiques et électriques. L'oxyde d'indium dopé à l'étain communément connu sous le nom ITO (Indium Tin Oxyde) est parmi les oxydes les plus utilisés en raison de ces excellentes propriétés notamment le caractère semiconducteur de type n, la faible résistivité électrique, la transmission élevée dans le domaine du visible, la réflexion dans l'infrarouge, la bonne absorption dans le domaine de l'ultraviolet et l'excellente adhérence aux substrat (Verre, Si, ...). Ces intéressantes propriétés font que l'ITO est un matériau de choix pour des applications technologiques étendues, en particulier dans les cellules solaires [1-3], les écrans plats [4], les capteurs de gaz [5], les électrodes conductrices [6], les diodes électroluminescentes [7]. Vu que l'ITO est un matériau coûteux et que sa fabrication et son traitement peuvent être nocifs pour l'environnement, des efforts considérables ont été déployés pour le remplacer par des matériaux moins coûteux et écologiquement plus compatibles [8,9]. Comme ses propriétés électroniques sont comparables à celles de l'ITO, l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (ZnO:Al) devrait constituer une alternative appropriée à de nombreuses applications, notamment les cellules solaires [10-13], les écrans plats [14], les dispositifs optoélectroniques [15] ainsi que les capteurs de gaz [16].

Bien que la résistivité des couches minces de ZnO ne soit pas encore aussi bonne que celle des films ITO, elle offre des avantages considérables vu le faible coût par rapport aux systèmes à base d'Indium et une stabilité chimique et thermique élevée. À l'état non dopé, l'oxyde de zinc est hautement résistif contrairement aux systèmes à base de l'In car les défauts ponctuels du ZnO ne sont pas des donneurs efficaces. Cependant, un dopage significatif par impuretés raisonnables peut être obtenu par substitution avec de l'Al, In ou Ga. Ces dernières années, la plupart des travaux se basent sur le ZnO dopé à l'aluminium [17].

Diverses techniques sont utilisées afin de réaliser les films OTC (ITO, ZnO et ZnO:Al). Ces techniques sont partagées en deux groupes : les méthodes physiques (la pulvérisation et l'évaporation avec leurs différents types...) et les méthodes chimiques (dépôt en phase vapeur CVD, spray pyrolyse, sol gel ...). Le choix d'une technique d'élaboration c'est le point critique d'un sujet de recherche puisque les propriétés structurales, optiques et électriques des films obtenus sont fortement liées à la procédure de dépôt et aux conditions opératoires.

L'objectif de ce travail consiste à étudier d'une part les propriétés physiques (structurales, morphologiques, optiques et électriques) des films ITO/Si(100) réalisés à différentes épaisseurs par pulvérisation RF, ainsi que l'effet du recuit à l'air libre à une température de 400 °C pendant 1 heure sur les propriétés physiques de ces films, d'autre part, à étudier les propriétés physiques

(structurales, morphologiques, optiques et électriques) des films ZnO/Verre, ZnO:Al/Verre et ZnO:Al/Si(111) élaborés à différentes épaisseurs par voie sol-gel (Dip-Coating), technique montée au niveau de notre laboratoire.

La thèse est organisée en quatre chapitres avec une introduction et une conclusion générale.

Nous présentons au premier chapitre une revue bibliographique générale organisée en quatre parties : La première partie est réservée à des rappels sur les TCO, la seconde partie est consacrée à l'ITO. Nous présentons dans la troisième partie des généralités sur le ZnO, la dernière partie aborde les méthodes d'élaboration des films ITO et des films ZnO.

Le deuxième chapitre décrit les techniques expérimentales utilisées pour l'élaboration de nos films ainsi que les différentes techniques mises en œuvre pour leurs caractérisations morphologiques, structurales, optiques et électriques.

Dans le troisième chapitre nous présentons l'étude des propriétés physiques (structurales, morphologiques et électriques) des films ITO déposés sur silicium par pulvérisation cathodique RF et l'effet du recuit à l'air libre à une température de 400 °C pendant 1heure.

Le dernier chapitre est consacré à l'étude des propriétés physiques (structurales, morphologiques et optiques) des films ZnO déposés sur verre, des films ZnO:Al déposés sur verre et sur silicium (111) par voie sol gel, et à l'influence du dopage en Al (1,5%) et du substrat sur ces propriétés.

Enfin, ce manuscrit se termine par une conclusion générale dans laquelle nous présentons la synthèse des différents résultats obtenus.

Références bibliographiques

- [1] Hotovy J, Hupkes J, Bottler W, Marins E, Spiess L, Kups T et al 2013 *Appl. Surf. Sci.* **269** 81
- [2] Manavizadeh N, Boroumand F A, Asl-Soleimani E, Raissi F, Bagherzadeh S, Khodayari A et al 2009 *Thin Solid Films* **517** 2324
- [3] Erjing Z, Weijia Z, Jun L, Dongjie Y, Jacques H J and Jing Z 2011 *Vacuum* **86** 290
- [4] Betz U, Kharrazi Olsson M, Marthy J, Escolá M F and Atamny F 2006 *Surf. Coat. Technol.* **200** 5751
- [5] Lee S-M, Lee Y-S, Shim C-H, Choi N-J, Joo B-S, Song K-D et al 2003 *Sensor. Actuat. B* **93** 31
- [6] Lin H K and Hsu W C 2014 *Appl. Surf. Sci.* **308** 8
- [7] Kim H, Piqué A, Horwitz J S, Mattoussi H, Murata H, Kafafi Z et al 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 23
- [8] B. Nehmann J, Ehrmann N, Reineke-Koch R, W. Bahnemann D 2014 *Thin Solid Films* **556** 168
- [9] Copuroglu M, O'Brien S, Crean G M 2009 *Thin Solid Films* **517** 6323.
- [10] Ghorannevis Z, Akbarnejad E, Salar Elahi A, Ghoranneviss M 2015 *J. Inorg. Organomet. Polym.* **25** 1486
- [11] Mbule P, Wang D, Grieseler R and al 2018 *Solar Energy* **172** 219
- [12] Huang C-C, Wang F-H, Yang C-F 2013 *Appl. Phys. A* **112** 877
- [13] LEI Q, LI J 2015 *Front. Optoelectron.* **8(3)** 298
- [14] Su Y C, Chiou C C, Marinova V and al 2018 *Opt. Quant. Electron.* **50** 205
- [15] Maache M, Devers T, and Chala A 2017 *Semiconductors* **51** 1604
- [16] Cao F, Li C, Li M, Li H, Huang X, Yang B 2018 *Appl. Surf. Sci.* **447** 173
- [17] Fortunato E, Ginley D, Hosono H, and C. Paine D 2007 *MRS BULLETIN* **32** 242

Chapitre I :
Revue bibliographique

Chapitre I :

Revue bibliographique

Introduction	6
I-1-Rappels sur les TCO	6
I-2-L'oxyde d'indium dopé étain (ITO)	7
I-2-1-Définition.....	7
I-2-2-Propriétés structurales.....	7
I-2-3-Propriétés électriques.....	9
I-2-4-Propriétés optiques.....	9
I-2-5-Les applications des films ITO.....	9
I-2-6-Techniques d'élaboration des films ITO.....	9
I-3-L'oxyde de zinc (ZnO)	11
I-3-1-Définition.....	11
I-3-2-Propriétés structurales.....	11
I-3-3-Propriétés électriques.....	13
I-3-4-Propriétés optiques.....	13
I-3-5-Applications des films ZnO.....	13
I-3-6-Dopage du ZnO.....	14
I-3-7-Techniques d'élaboration des films ZnO.....	15
I-4-Les techniques d'élaboration utilisées	15
I-4-1-La pulvérisation cathodique	16
I-4-1-1-Pulvérisation cathodique diode.....	17
a) Pulvérisation cathodique diode DC.....	18
b) Pulvérisation cathodique diode RF.....	18
I-4-1-2-Pulvérisation cathodique triode.....	18
I-4-1-3-Pulvérisation cathodique magnétron.....	19
I-4-1-4-Pulvérisation réactive.....	20
I-4-2-La méthode sol-gel	20
I-4-2-1-Principe.....	21
I-4-2-1-1-Mécanisme réactionnel.....	21
I-4-2-1-1-1-L'hydrolyse.....	22

I-4-2-1-1-2-La condensation.....	22
I-4-2-1-3-La transition sol-gel.....	22
I-4-2-2-Paramètres influençant la cinétique des réactions.....	23
I-4-2-3-Dépôt des couches minces par voie sol-gel.....	24
I-4-2-3-1-Techniques de dépôt par la méthode sol-gel.....	24
a) Centrifugation « Spin-Coating »	24
b) Trempage- tirage « Dip-Coating »	25
I-4-2-3-2- Densification des couches minces.....	27
a) Séchage.....	27
b) Recuit.....	28
I-4-2-4- Avantages et inconvénients du procédé.....	28
Conclusion.....	29
Références bibliographiques.....	30

Introduction

Ce chapitre est consacré à une étude bibliographique comportant quatre parties, la première partie aborde des rappels sur les OTC, nous décrivons dans la deuxième et la troisième partie les propriétés physico-chimiques de l'ITO et du ZnO avec les différentes applications de ces oxydes, ainsi que les différentes méthodes d'élaboration de ces films. La dernière partie est réservée à la description des techniques de dépôt utilisées pour l'élaboration de nos échantillons.

I-1-Rappels sur les TCO

Les oxydes transparents conducteurs (TCO pour Transparent Conducting Oxide) sont des matériaux à la fois transparents et conducteurs. Le premier TCO a été signalé en 1907 par Bädeker [1], qui a constaté que les couches minces d'oxyde de cadmium (CdO) déposées à l'intérieur d'une chambre à décharge lumineuse étaient à la fois conductrices et transparentes. Depuis cette observation de nombreux matériaux OTC sont apparus, citons en particulier : In_2O_3 , SnO_2 , $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO), $\text{SnO}_2:\text{Sb}$, $\text{SnO}_2:\text{Cd}$, $\text{ZnO}:\text{Al}$...etc.[1-3]. L'obtention d'un matériau présentant un bon compromis entre transparence à la lumière du visible et bonne conductivité électrique constitue un enjeu technologique important [3]. L'ITO s'est rapidement révélé, et cela reste vrai aujourd'hui, le matériau transparent conducteur le plus performant d'un point de vue électrique et optique, il s'agit du matériau présentant le meilleur compromis entre transparence et conductivité. En effet, l'indium est un élément rare sur terre, celui-ci est un sous-produit de l'extraction d'autres éléments. Ainsi, sur le long terme, l'indium est amené à se faire de plus en plus rare et cher, ce qui est incompatible avec une utilisation massive. L'ITO demeure l'objet de nombreuses recherches visant à améliorer encore davantage ses propriétés, et reste encore aujourd'hui le TCO le plus performant [4]. D'autres TCO tels que l'oxyde de zinc ZnO est actuellement au centre de très nombreuses études et publications grâce à ses propriétés tout à fait remarquables qui en font un matériau recherché dans des domaines d'application extrêmement divers (électronique, optique, optoélectronique, catalyse, pharmacie, cosmétique...). Ce dernier (ZnO) présente de nombreuses caractéristiques favorables au photovoltaïque. En conséquence, il est considéré comme une alternative prometteuse à l'ITO dans la fabrication de structures en couche mince de TCO. Il a été démontré que les propriétés électriques du ZnO peuvent être améliorées en dopant le réseau avec de l'aluminium (Al), du gallium (Ga) ou de l'indium (In). Parmi ces dopants, l'Aluminium est particulièrement bien adapté à la fabrication des films ZnO conducteurs et transparents. Les couches minces AZO ont

été largement étudiées en raison de leurs bonnes propriétés électriques et optiques. Comparé à l'ITO, l'AZO présente une meilleure stabilité dans l'environnement [5].

I-2-L'oxyde d'indium dopé étain (ITO)

L'ITO est l'oxyde le plus utilisé parmi les oxydes transparents conducteurs en raison de ses excellentes propriétés telles que la bonne transparence dans le visible, la bonne conductivité électrique, la bonne résistance mécanique et la bonne adhérence au substrat.

I-2-1-Définition

L'oxyde d'indium dopé à l'étain ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$) est un mélange d'oxyde d'indium (In_2O_3) et d'oxyde d'étain (SnO_2), en général la proportion massique typique est 90 % du premier et 10 % du second [6-11].

I-2-2-Les propriétés structurales

L'ITO peut se cristalliser en deux structures différentes : structure cubique et structure hexagonale.

La structure cubique a été déterminée par Marézio en 1963. Cette structure est très proche de celle de l'oxyde d'indium (In_2O_3) [3,12] avec des lacunes d'oxygènes [12,13] et avec un paramètre de maille égale à 10.118 Å [7] et une densité de 7.12 g/cm³ [3].

L'ITO est essentiellement constitué par le dopage substitutionnel d' In_2O_3 avec Sn qui remplace les atomes d' In^{3+} de la structure cubique de bixbyite, cette structure dont la maille élémentaire est composée de 16 mailles d'oxyde d'indium " In_2O_3 " qui contient 80 nœuds dans la maille « $\text{In}_{32}\text{O}_{48}$ ». La figure I.1 montre une représentation schématique de la structure cristalline de l'oxyde d'indium où les atomes d'oxygène se situent aux coins des cubes secondaires tandis que le sommet est occupé par les atomes d'indium, avec l'existence de 16 lacunes d'oxygène qui déforme le cube. Les cations d'indium sont situés dans deux sites non équivalents (Fig.I.2) : **Site In1** : les atomes d'indium entourés par un octaèdre des atomes d'oxygène où les lacunes sont sur la direction $\langle 111 \rangle$, **Site In2** : les atomes d'indium sont situés au centre d'un octaèdre moins symétrique que le premier et les lacunes d'oxygènes sont suivant la direction $\langle \bar{1}01 \rangle$. Dans cette structure la plupart des atomes d'indium In^{3+} (24 atomes) occupent le site In2 et les restes (8 atomes) sont situés dans la position In1 [3,7,12]. Dans le cas

de dopage, 1/4 des atomes d'étain substituent dans les sites In1 et les 3/4 restants sont substitués dans les sites In2 [3].

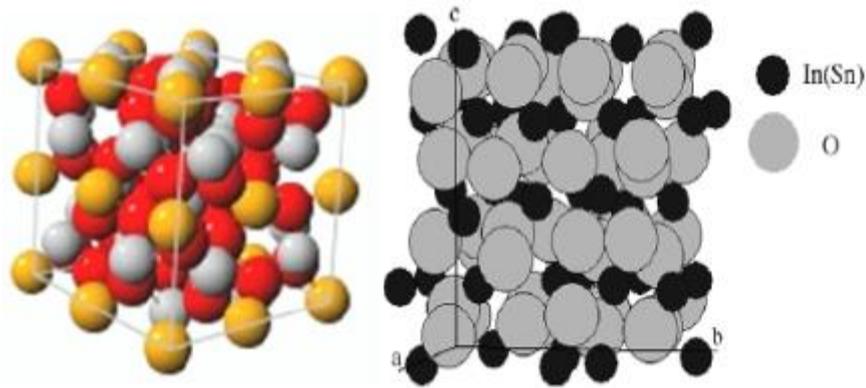


Fig.I.1 : Structure cristallographique de l'oxyde d'indium.

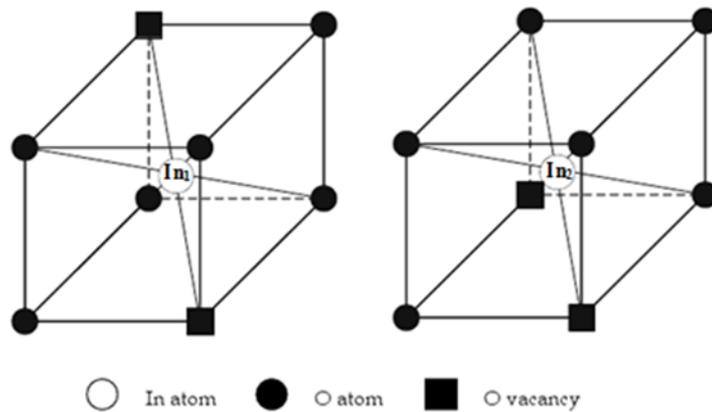


Fig.I.2 : Représentation schématique des sites In1 et In2 dans la structure bixbyite de l'oxyde d'indium dopé à l'étain.

Dans certaines conditions L'oxyde d'indium peut se cristalliser dans la structure hexagonale sous certaines conditions comme la synthèse sous haute pression et haute température [14] (par exemple 65 kBar et 1000 °C [3]). Cette structure est identique à celle de l'alumine α (corindon) [3] où la maille élémentaire contient six mailles d'oxyde d'indium In_2O_3 avec des paramètres de maille a et c égaux à 5,487Å et 14,51Å [14].

I-2-3-Les propriétés électriques

L'ITO est un semi-conducteur fortement dégénéré de type n qui présente une faible résistivité électrique allant jusqu'à $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ [3,12,15,16] selon la méthode et les conditions de dépôt. Cette faible résistivité est due par la forte concentration de porteurs car le niveau de Fermi est situé au-dessus de la bande de conduction. La dégénérescence est causée par à la fois les lacunes d'oxygène et par le dopage en étain [3,12,15]. La substitution des atomes d'étain Sn^{4+} aux positions des ions d'indium In^{3+} dans le réseau d'oxyde d'indium In_2O_3 produit des électrons libres dans la bande de conduction. Les lacunes d'oxygène dominant le mécanisme de la conduction des films ITO en contribuant deux électrons libres alors que le dopage par l'étain peut fournir un électron libre [16]. La concentration de porteurs varie, en général, entre 10^{20} et 10^{21} cm^{-3} [3,12,15] et la mobilité de Hall est comprise entre 2 et $50 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [12].

I-2-4-Les propriétés optiques

L'ITO est un matériau à large bande interdite directe qui est généralement comprise entre 3.5 et 4.3 eV, il est caractérisé par une forte transmission, supérieure à 85% dans le visible, une bonne absorption dans l'ultraviolet et une réflexion très importante dans l'infrarouge [3,12,15].

I-2-5-Applications de l'ITO

Les propriétés optiques et électriques particulières de l'ITO (sa transparence dans le visible et sa faible résistivité) lui donnent la chance d'être un bon candidat pour une grande variété d'applications, en particulier dans les cellules solaires [16-19]. L'ITO est principalement utilisé pour fabriquer des revêtements transparents conducteurs pour : les afficheurs des écrans à cristaux liquides LCD [6,20], les écrans plats FPD (flat panel displays) [21]. Il est utilisé aussi pour les détecteurs de gaz [22]. Les couches minces ITO sont aussi utilisées comme électrode transparente pour assurer la conductivité électrique sans altérer la transparence du verre dans des dispositifs optoélectroniques organiques comme : les cellules photovoltaïques organiques (OPV) [23,24], les diodes électroluminescentes organiques "OLED" [15,25].

I-2-6-Techniques d'élaboration des films ITO

Les techniques de dépôt des couches minces ITO sont extrêmement variées, généralement sont classées en deux grandes catégories : méthodes chimiques et méthodes physiques. Les

méthodes chimiques sont réparties en deux groupes selon les dépôts : les dépôts en solution et les dépôts en phase vapeur, tandis que les méthodes physiques regroupent l'évaporation et la pulvérisation cathodique et chaque méthode se scinde en différentes techniques. La figure I.3 montre les différentes techniques d'élaboration et leurs répartitions.

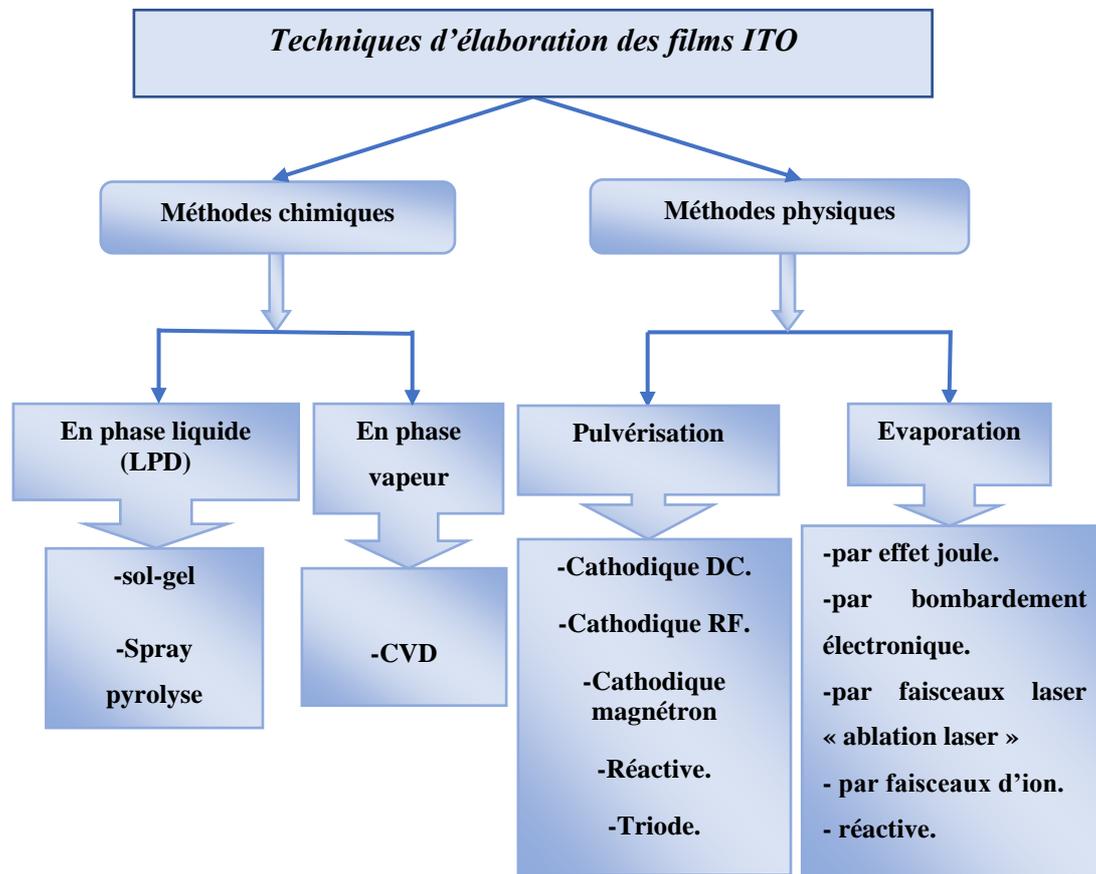


Fig.I.3 : Schéma représentatif des différentes méthodes d'élaboration des films ITO.

Le dépôt des films ITO par méthode physique nécessite un environnement technologique important et coûteux. On peut citer principalement l'évaporation, et la pulvérisation sous toutes ses formes. Les dépôts par les méthodes physiques présentent beaucoup d'avantages par rapport aux dépôts par voie chimique. Les techniques physiques permettent de fabriquer des films denses et de haute pureté. La pulvérisation est généralement la technique la plus utilisée pour le dépôt des films ITO [6-11,16-19,21,25].

I-3-L'oxyde de zinc (ZnO)

L'oxyde de zinc est un semiconducteur à large bande interdite (3,37 eV à température ambiante) et une énergie de liaison des excitons élevée (60 meV) avec une conductivité naturelle de type n. De plus, le ZnO est un matériau piézoélectrique, il est transparent dans le visible, il possède une mobilité électrique élevée et une forte luminescence à température ambiante. Également c'est un matériau abondant sur terre et non toxique et il est de faible cout contrairement à d'autres matériaux comme l'ITO et le TiO₂.

I-3-1-Définition

L'oxyde de zinc est connu sous le nom de Zincite. A l'état naturel, il est de couleur rouge ou orange selon les impuretés qu'il contient (Fig.I.4) [26] et se trouve abondamment dans les minerais, alors que celui préparé artificiellement est incolore ou blanc.

Le ZnO est un composé chimique insoluble dans l'eau mais soluble dans les acides et les alcools. Il est employé comme anti-inflammatoire en médecine.

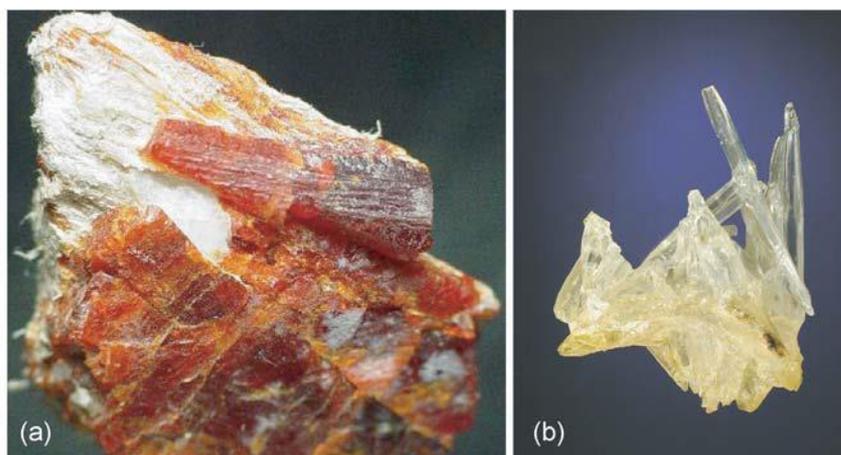


Fig.I.4 : (a) Cristal de zincite orange (b) Cristal d'oxyde de zinc synthétique [26].

I-3-2-Propriétés structurales

Le ZnO se cristallise en trois structures différentes : wurtzite, zinc blende et rocksalt sous différentes conditions de croissance. Parmi ces structures, la structure wurtzite est la phase thermodynamiquement la plus stable dans les conditions ambiantes. La structure zinc blende

peut être stabilisée en se développant sur des substrats cubiques tels que MgO et Pt/SiO₂/Si. La structure rocksalt (NaCl) ne peut être réalisée qu'en appliquant de très hautes pressions. En comparaison avec les structures zinc blende et rocksalt, le ZnO wurtzite a montré d'intéressantes propriétés optiques, électriques et optoélectroniques sous forme de couche mince et de nanostructures. Par conséquent, de nombreux travaux de recherche ont été principalement consacrés à l'étude des couches minces et des nanostructures de ZnO wurtzite dopées et non dopées [27]. La figure I.5 montre la répartition des atomes de Zn et de O dans la structure cristallographique wurtzite du ZnO.

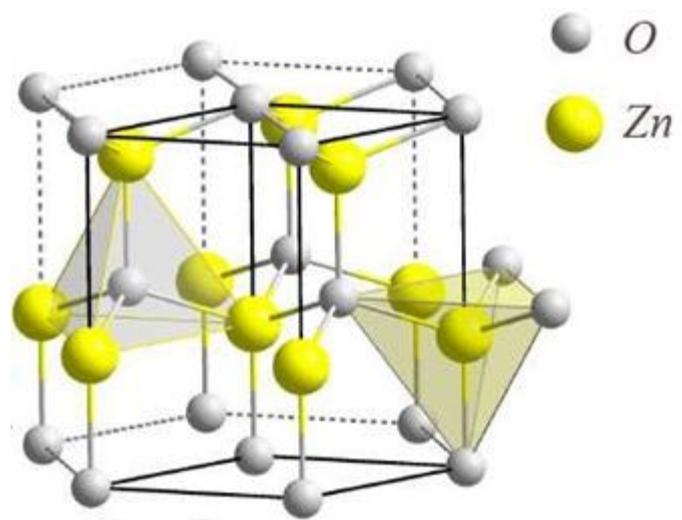


Fig.I.5 : Structure cristalline wurtzite du ZnO.

La structure wurtzite est composée de deux sous-réseaux hexagonaux serrés et interpénétrés (hcp), chacun consistant en un type d'atome déplacé l'un par rapport à l'autre le long du troisième axe c de la quantité $u = 3/8 = 0.375$, où le paramètre u est défini comme la longueur de la liaison anion – cation parallèle à l'axe des c . Les paramètres de réseau mesurés de la structure hexagonale wurtzite ZnO sont $a = 3,249 \text{ \AA}$ et $c = 5,206 \text{ \AA}$. Dans le ZnO wurtzite, chaque sous-réseau est constitué de quatre atomes par unité de cellule et chaque atome d'un type est entouré de quatre atomes de l'autre type. En d'autres termes, les deux atomes de Zn et O sont coordonnés de manière tétraédrique. Cette coordination tétraédrique donne lieu à une symétrie polaire le long de l'axe c . La nature polaire du ZnO est responsable de nombreuses propriétés intéressantes, à savoir la piézoélectricité, la polarisation spontanée, la croissance cristalline, la gravure et la génération de défauts [27].

I-3-3-Propriétés électriques

Le ZnO non dopé est un semi-conducteur intrinsèque de type n, qui est liée aux lacunes d'oxygène, c'est-à-dire qu'une densité de lacune d'oxygène plus élevée entraîne une grande densité d'électrons [28]. A température ambiante il possède une bande interdite directe d'environ 3.37 eV [26,28,29]. Grace à sa large bande interdite le ZnO attire beaucoup d'attention pour une variété d'applications électroniques et optoélectroniques. La concentration des porteurs intrinsèques $<10^6 \text{ cm}^{-3}$ [28]. L'énergie de liaison de l'exciton est de 60 meV à 300 K et est l'une des raisons pour lesquelles le ZnO est si attrayant pour les applications de dispositifs optoélectroniques [26,27,29,30]. La mobilité de Hall d'électrons correspondante à 300 K pour une conductivité de type n faible est $\mu = 200 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et pour une conductivité de type p faible est de $5\text{--}50 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [28,30].

I-3-4-Propriétés optiques

L'oxyde de zinc est un matériau transparent, sous forme massif présente un indice de réfraction égal à 2 [31,32], or lorsqu'il est sous forme de couches minces son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. Le ZnO fait partie de la famille des oxydes semi-conducteurs transparents et présente une forte absorption et diffusion des rayonnements ultraviolet.

Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ($E > 3,4 \text{ eV}$) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons. Ce phénomène correspond à la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de photoluminescence peuvent être observées. Elles vont du proche UV ($\lambda=350 \text{ nm}$), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de $\lambda=550 \text{ nm}$). Dans les couches minces stœchiométriques du ZnO, la luminescence visible est due aux défauts qui sont liés aux émissions des niveaux profonds, tels que les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène [33].

I-3-5- Applications du ZnO

Grace à ses remarquables propriétés, l'oxyde de zinc est un élément clé dans de nombreux processus de fabrication industrielle, notamment les peintures, les cosmétiques, les produits pharmaceutiques, les plastiques, les batteries, le matériel électrique, le caoutchouc, le savon, les textiles, les revêtements du sol, ... [30].

Les couches minces ZnO sont utilisées en tant qu'électrodes transparentes dans les cellules solaires [34,35]. Une couche mince ZnO dans une cellule photovoltaïque sert de contact transparent ou de couche réfléchissante ou encore sert à éviter tout courant de fuite entre la couche absorbante et le contact de la cellule.

En raison de leurs propriétés piézoélectriques, les films ZnO peuvent être utilisés comme détecteurs mécaniques, ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'image [32]. En particulier, les couches minces ZnO avec une orientation préférentielle suivant l'axe c ont été utilisées comme des dispositifs à ondes acoustiques de surface SAW (Surface Acoustic Wave) à cause de sa grande constante piézoélectrique [35,36]. Récemment, des transistors à base d'oxyde de zinc ont été signalés, en ouvrant la possibilité de concevoir des dispositifs microélectroniques qui sont transparents et travaillant à des températures élevées [32]. Des couches minces d'oxyde de zinc peuvent servir également de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz, oxydés ou réduits [32,34-36].

Le ZnO est attirant pour les applications optoélectroniques telles que les photodétecteurs, les diodes électroluminescentes et les dispositifs électro et photoluminescences en raison de la bande interdite directe et de la grande énergie de liaison de l'exciton de 60 meV [37]. De plus, l'oxyde de zinc appartient à une classe de matériaux non toxiques et biocompatibles, ce qui le rend approprié pour une utilisation dans les applications biomédicales, les applications antivirales, les additifs textiles et les surfaces en contact avec les humains [38].

I-3-6-Dopage du ZnO

Le dopage ambipolaire est le problème principal pour l'application du ZnO dans les dispositifs électro-optiques. Ce problème se rencontre fréquemment dans les matériaux à large bande interdite et se produit lorsque le dopage d'un type (par exemple, la conductivité de type n due aux électrons dans la BC) atteint facilement des densités élevées, alors que le type opposé (dans ce cas, dû à des trous dans la BV) est difficilement réalisable. Les semi-conducteurs ZnO, ZnSe, CdS ou GaN sont, généralement de type n, alors que ZnTe est généralement de type p [28].

Semblable au dopage de type n et p du semi-conducteur en Si élémentaire, on choisirait (1) de remplacer Zn par des éléments du groupe III Al, Ga et In (avec un électron de plus dans la coque externe) pour un dopage de type n, (2) substituer Zn par des éléments du groupe I Li, Na ou K ou des éléments du groupe I^b Cu et Ag au dopage de type n, et (3) remplacer O par des

éléments du groupe V en N, P ou As pour un dopage de type p . Fondamentalement, les bons donneurs ou accepteurs devraient avoir un rayon ionique proche de celui de l'ion hôte afin de conserver la structure du réseau et posséder une électronégativité étroite pour favoriser énergiquement son incorporation dans le réseau [28].

Il a été démontré que l'Al, Ga et In sont de bons donneurs peu profonds et efficaces lorsqu'ils remplacent le Zn. Des concentrations d'électrons supérieures à 10^{20} cm^{-3} sont obtenues dans le ZnO:Al ou ZnO:Ga, ce qui entraîne à une température ambiante, un dégagement de gaz électronique dans la bande de conduction [28]. Il a été rapporté que ces dopants améliorent les propriétés optiques et électriques du ZnO [35].

Le dopage à l'aluminium augmente la conductivité du ZnO sans nuire à la transmission optique, le ZnO dopé à l'aluminium est considéré comme un candidat alternatif potentiel pour les matériaux ITO. Le film mince ZnO:Al a beaucoup attiré l'attention pour son application dans les cellules solaires en raison de ses remarquables propriétés électriques et optiques, de sa stabilité sous plasma d'hydrogène et de sa propriété importante pour le piégeage de la lumière [35].

I-4-7-Techniques d'élaboration des films ZnO

De nombreuses techniques physiques et chimiques ont été largement utilisées pour le dépôt des couches minces ZnO, telles que : le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [39], le dépôt physique en phase vapeur (PVD) [40], l'ablation laser [41,42] et la pulvérisation cathodique magnétron [43,44], le dépôt par spray pyrolyse [45,46,47] et l'électrodéposition [48,49]. Les procédés sol-gel [26,36-38,50-52] sont particulièrement adaptés pour déposer des films ZnO de manière simple, peu coûteuse et hautement contrôlée.

I-4-Les techniques d'élaboration utilisées

Dans ce travail, deux techniques d'élaboration ont été utilisées pour le dépôt de nos films, la technique pulvérisation cathodique RF pour le dépôt des films ITO/Si et la technique sol-gel (Dip-Coating) pour la réalisation des films ZnO/Verre, AZO/Verre et AZO/Si. Nous décrivons brièvement ces deux techniques.

I-4-1-La pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique a été observée en 1852 par Grove puis en 1858 par Plucker. Ils ont constaté que si l'on établissait une décharge électrique entre deux électrodes séparées par un gaz sous pression réduite, il se formait à l'anode une couche mince constituée du matériau composant la cathode [53].

Cette curiosité de laboratoire est restée un siècle inexploité devant les difficultés technologiques induites par ce procédé. Ce n'est que dans les années 1950 que commencèrent à être définies les conditions expérimentales de la pulvérisation cathodique. En 1965 des dépôts furent réalisés de manière industrielle, le véritable essor du sputtering cathodique magnétron est apparu en 1972 [53].

Le procédé de pulvérisation cathodique était classé comme non productif, jusqu'au développement du « système diode » (diode radiofréquence, triode, cathode magnétron...) qui permet d'augmenter la qualité et surtout la vitesse de dépôt. Les systèmes de pulvérisation cathodique bénéficient maintenant d'une très grande popularité en milieu industriel. Ils sont peu performants au niveau du nombre de couches traitées simultanément et de la vitesse de dépôt, mais ils sont plus simples à mettre en œuvre que d'autres procédés et ils permettent le dépôt de n'importe quel matériau solide à température ordinaire, surtout des matériaux difficiles à évaporer. La cible dans ce cas est portée à un potentiel négatif (la cathode), d'où le nom de pulvérisation cathodique.

Les atomes de la cible sont éjectés dans un gaz ionisé (inerte ou réactif). Sous une pression dans l'enceinte, le champ électrique créé par une haute tension entre les deux électrodes conduit à l'ionisation du gaz introduit formant ainsi un plasma. Les ions présents dans le plasma sont attirés par la cathode, et par transfert de quantité de mouvement éjectent des atomes de la cible. Les particules pulvérisées sont en général électriquement neutres. Elles sont diffusées dans toute l'enceinte. Un certain nombre d'entre elles sont recueillies sur le substrat, sur lequel elles forment une couche mince. Donc le plasma, appelé aussi la décharge luminescente, est la base de la pulvérisation cathodique. La pulvérisation par un gaz réactif sous vide (pression d'environ 10^{-3} Pa) est souvent utilisée pour les dépôts de composés tels que les nitrures, les carbures, les oxydes, et les sulfures.

Comme le matériau à déposer passe en phase vapeur à la suite d'un processus mécanique (transfert d'énergie de l'ion incident vers l'atome de surface au moment de la collision), on peut déposer pratiquement tous les matériaux inorganiques avec une bonne adhérence et recouvrement, et une faible porosité.

Il existe différents types de systèmes de pulvérisation cathodique, suivant le mode de création du plasma ou la nature de la cible (conductrice ou isolante) : diode à courant continu DC, triode à courant continu, ou haute fréquence RF.

I-4-1-1-Pulvérisation cathodique diode

Il s'agit de la méthode la plus simple. Le plasma est créé par une décharge électrique dans le gaz introduit entre deux électrodes (Fig.I.6) : une cathode (cible) et une anode (porte-substrat).

Après avoir fait le vide dans l'enceinte, on introduit une certaine quantité d'argon (généralement c'est le gaz le plus utilisé) pour atteindre une pression d'environ 10^{-1} à 10^{-2} mbar. On applique alors une différence de potentiel entre les électrodes, donc un plasma d'argon se crée ; l'Ar s'ionise et devient Ar^+ ; ce phénomène est visualisé par l'apparition d'une décharge dite électroluminescente. Du fait du potentiel négatif de la cible, les ions Ar^+ attirés vont se précipiter sur la cible et la heurter à grande vitesse. Sous les chocs et les transferts de quantités de mouvement, des atomes de la cible vont être éjectés ainsi que des électrons secondaires qui vont entretenir le plasma. Les atomes ainsi éjectés vont se condenser sur les surfaces qu'ils rencontrent, et le dépôt prend naissance.

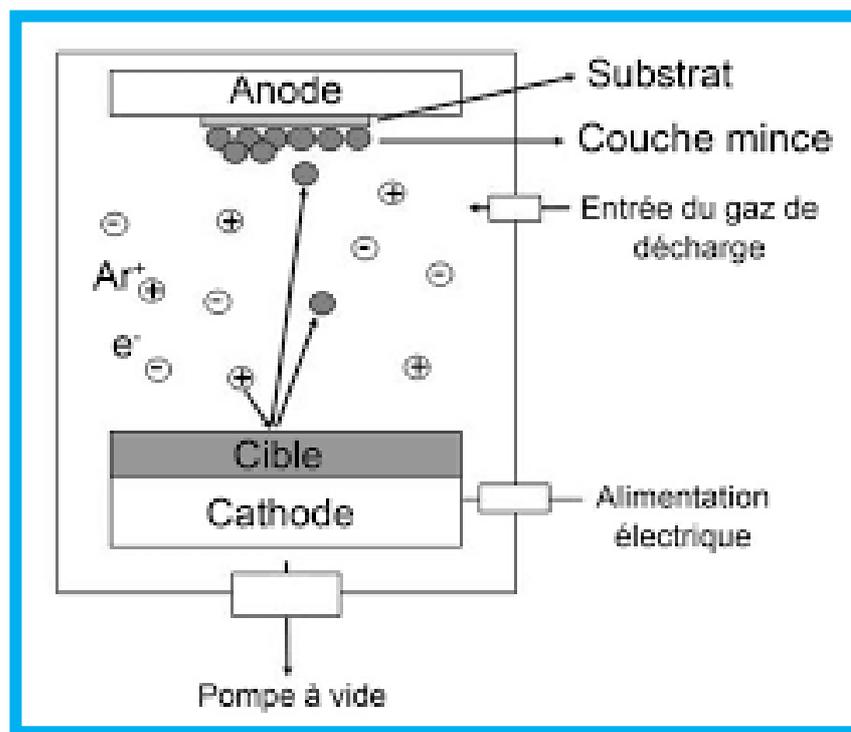


Fig.I.6 : Principe de la pulvérisation cathodique diode.

a) Pulvérisation cathodique diode DC

C'est la pulvérisation cathodique diode en appliquant un courant continu DC (Direct current) entre les deux électrodes. La tension appliquée est importante, entre 2 et 5KV [53], qui permet de déposer seulement les matériaux conducteurs ou semiconducteurs. En effet, la pulvérisation de matériaux isolants provoque rapidement la polarisation de la cible et les charges positives vont s'accumuler sur la surface de la cible, ils ne pourront être neutralisés par les électrons et donc la tension chute rapidement entre les électrodes et le plasma va disparaître, et la pulvérisation s'arrête. Le système de pulvérisation cathodique DC présente l'avantage d'être très simple à mettre en œuvre. Son inconvénient majeur est la formation d'impuretés au niveau des couches déposées même à pression élevée vu qu'il n'y a pas assez d'électrons pour ioniser le plasma (contamination des couches par le milieu). Dans le cas de pulvérisation d'un matériau conducteur, les charges électriques des ions bombardant la cible s'accumulent à sa surface. Par conséquent, elles y créent un champ électrique qui repousse les ions du plasma. Ce qui réduit considérablement l'efficacité de la pulvérisation de ce type de matériau.

b) Pulvérisation cathodique diode RF

Le dispositif haute fréquence présente la même structure que la pulvérisation DC, mais un champ électrique alternatif à haute fréquence remplace le champ électrique. La tension d'attraction des ions est donc alternative c'est-à-dire que la cible attire alternativement des ions pulvérisant ou des électrons qui neutralisent les charges apportées par ces ions. De cette manière, les charges sont éliminées d'une alternance à l'autre, pour ne pas s'y accumuler. On peut donc pulvériser des matériaux conducteurs ou diélectriques. Ce procédé mène à des revêtements plus denses avec une surface plus lisse que le procédé DC tout en éliminant la croissance colonnaire des couches.

I-4-1-2-Pulvérisation cathodique triode

Cette technique se distingue de la pulvérisation diode par le fait que le plasma ici créé et entretenu indépendamment de cible.

On utilise pour ce faire l'émission électronique d'une cathode chauffée, généralement de tungstène.

L'émission d'électrons de la cathode est dirigée vers une anode. Elle passe auparavant dans un champ magnétique créé par une bobine qui donne à ce flux une trajectoire spirale augmentant la probabilité de collision avec les atomes d'argon.

On arrive donc, avec cette technologie, à créer un plasma stable et homogène dans la gamme des 10^{-3} mbar ; d'où une vitesse de déposition considérablement améliorée. Malheureusement le filament de tungstène est peu utilisable avec des gaz réactifs et sa durée de vie est très courte [53].

I-4-1-3-Pulvérisation cathodique magnétron

Ce type de procédé constitue une évolution de la pulvérisation cathodique classique. Originellement, la pulvérisation cathodique était surtout utilisée pour la microélectronique, mais grâce à l'apport du procédé magnétron, cette technique est maintenant aussi utilisée pour des applications mécaniques ou électriques. Dans le cas de l'utilisation d'une cathode magnétron, un champ magnétique orienté perpendiculairement au champ électrique (parallèle à la cathode) est créé par des aimants placés aux alentours du métal. Il permet ainsi de confiner les électrons au voisinage de la cathode. Les électrons s'enroulent autour des lignes de champ magnétique (figure I.7), augmentant considérablement les probabilités d'ioniser une molécule de gaz ce qui permet d'accroître le taux d'ionisation du gaz.

Ce dispositif permet d'accroître de manière importante le rendement de dépôt comparativement à une pulvérisation cathodique conventionnelle. Il permet également de provoquer l'ionisation du gaz à une pression plus basse ce qui améliore la pureté des revêtements. Les vitesses de dépôt sont considérablement accrues et peuvent atteindre plusieurs $\mu\text{m}/\text{min}$.

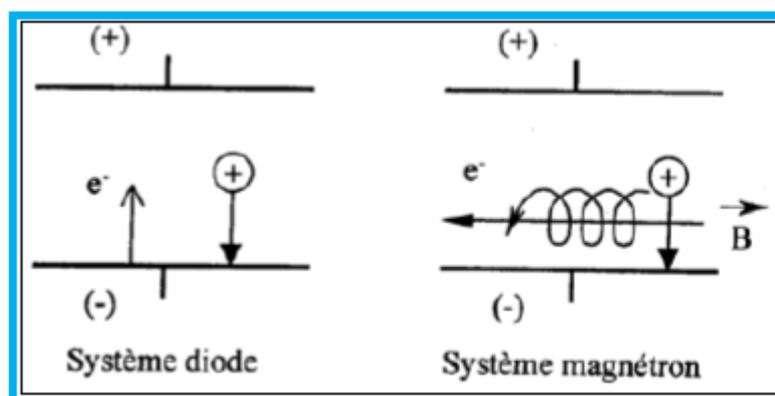


Fig.I.7 : Effet de la cathode magnétron.

I-4-1-4-Pulvérisation réactive

Il s'agit d'un dépôt dans lequel le mécanisme physique que nous venons de décrire est assorti d'une réaction chimique dans le plasma. On introduit un gaz réactif dans la chambre ; ce gaz peut être de l'azote pour former des nitrures, de l'oxygène pour les oxydes, de l'acétylène ou du dioxyde de carbone pour les carbures ou encore de l'hydrogène sulfuré pour les sulfures. On arrive ainsi à synthétiser des composés sous forme de couches minces impossibles à créer dans nos conditions normales de température et de pression sur Terre.

Cette technique est complexe. En effet les réactions de combinaisons chimiques peuvent se produire près de la cible aussi bien que pendant le transport cible-substrat, ou encore directement sur le substrat. On constate dans tous les cas de pulvérisation réactive une forte diminution de la vitesse de déposition par rapport à la vitesse d'un dépôt non réactif. Il semble que la contamination de la cible par le gaz réactif soit à l'origine de cette baisse du rendement de pulvérisation [53].

I-4-2-Technique sol- gel

Le terme sol-gel a été décrit pour la première fois par le chimiste Ebelmen vers la moitié du XIX^{ème} siècle (lors d'une séance à l'Académie des Sciences à Paris le 18 août 1845). Voici ses observations :

« Sous l'action d'une atmosphère humide, un éther silicique se transforme progressivement en une masse solide et transparente qui n'est autre que de la silice comparable au cristal de roche le plus limpide »

Il se réfère donc à une méthode à basse température qui utilise les précurseurs chimiques pouvant produire des céramiques ou des verres avec une plus grande pureté et une meilleure homogénéité que les procédés conventionnels à hautes températures. Le premier brevet fut déposé en 1939 pour la fabrication de rétroviseurs par la société Schott-Glaswerke. Certains datent l'ère moderne sur les sol-gel par la première conférence internationale sur les verres et céramiques vitreuses organisée en 1981 par les professeurs Gottardi, Scholze et Zarzycki.

Ce procédé a été employé pour produire de vastes gammes de compositions (des oxydes la plupart du temps) sous diverses formes : poudres, fibres, enduits, couches minces, monolithes, et membranes poreuses. Des matériaux hybrides organiques/inorganiques, où un gel (habituellement de silice) est mélangé avec des polymères ou des colorants organiques, peuvent également être synthétisés pour conférer des propriétés très spécifiques au matériau.

Une propriété attrayante du procédé sol-gel réside donc dans la possibilité de produire les compositions ne pouvant pas être créées avec des méthodes conventionnelles. Un autre avantage est que l'homogénéité de la solution est maintenue dans le produit final, souvent à l'échelle moléculaire ou nanométrique, conférant au produit des propriétés spécifiques.

Le terme sol-gel correspond à l'abréviation « solution-gélification ». Brièvement, un « sol » est une suspension colloïdale d'oligomères dont le diamètre est de quelques nanomètres seulement. Par la suite, on peut faire évoluer ce « sol », par le biais de réactions chimiques, en un réseau à viscosité infinie, appelé « gel ».

Cette méthode permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, couches minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant du côté des matériaux que de la mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques tels que l'optique, l'électronique, les biomatériaux, les senseurs (détecteurs), les supports de séparation (chromatographie). Elle présente l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs ou dopés selon l'application visée.

I-4-2-1-Principe

Le principe de base du procédé sol-gel est le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques (hydrolyse et condensation), le plus souvent à température ambiante, d'où le terme de chimie douce.

La solution de départ est constituée, en général, par un précurseur, un solvant (en général, un alcool), parfois un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. Chaque composé est dosé de façon très précise, car les propriétés du gel en dépendent fortement. La nature du matériau souhaité impose le précurseur. Le choix du solvant et du catalyseur est alors dicté par les propriétés chimiques du précurseur, ce dernier étant le composé principal de la solution. Il doit être d'une grande pureté et présenter une solubilité élevée dans une grande variété de solvants organiques.

I-4-2-1-1-Mécanismes réactionnels

Le mécanisme chimique de transformation se décompose en deux étapes essentielles : l'hydrolyse et la condensation.

I-4-2-1-1-1-L'hydrolyse

Il s'agit d'une réaction entre une molécule d'eau et un alcoxyde, permettant l'apparition d'une molécule d'alcool. Pour que les alkoxydes puissent condenser à température ambiante, l'hydrolyse des groupements $-OR$ doit débiter le processus réactionnel. Cette étape est nécessaire pour donner naissance aux groupements hydroxyles $-OH$:



L'hydrolyse est une substitution nucléophile d'un ligand $-OH$ à un ligand $-OR$. Elle s'accompagne d'une consommation d'eau et d'une libération d'alcool. Au cours de cette étape, on crée la fonctionnalité du précurseur vis à vis de la polycondensation.

I-4-2-1-1-2-La condensation

Les groupements $-OH$ générés au cours de l'hydrolyse sont de bons nucléophiles et vont au cours de la condensation, entraîner la création des ponts $M-O-M$:



Tout comme l'hydrolyse, la condensation modifie la sphère de coordination du métal, mais n'augmente pas sa coordinance.

Lorsque ces deux réactions sont achevées, on obtient un gel. La transformation de la solution en un amas polymérique solide est alors généralement appelée la transition sol-gel.

I-4-2-1-1-3-La transition sol-gel

Au cours de la polymérisation il y a création d'amas polymériques dont la taille croît avec le temps, lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie c'est-à-dire la taille du récipient la viscosité devient également infinie c'est le point de transition sol gel (ce point est illustré sur la figure I.8). A partir de ce point l'amas infini continue à évoluer en incorporant les groupements polymériques plus petit. Une fois que toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé.

La figure I.8 traduit le comportement mécanique de la solution car elle présente l'évolution de la viscosité du sol et de la constante élastique(G) en fonction du temps.

Une fois que le gel est complètement formé, la viscosité devient infinie et la constante G tend vers sa valeur minimale.

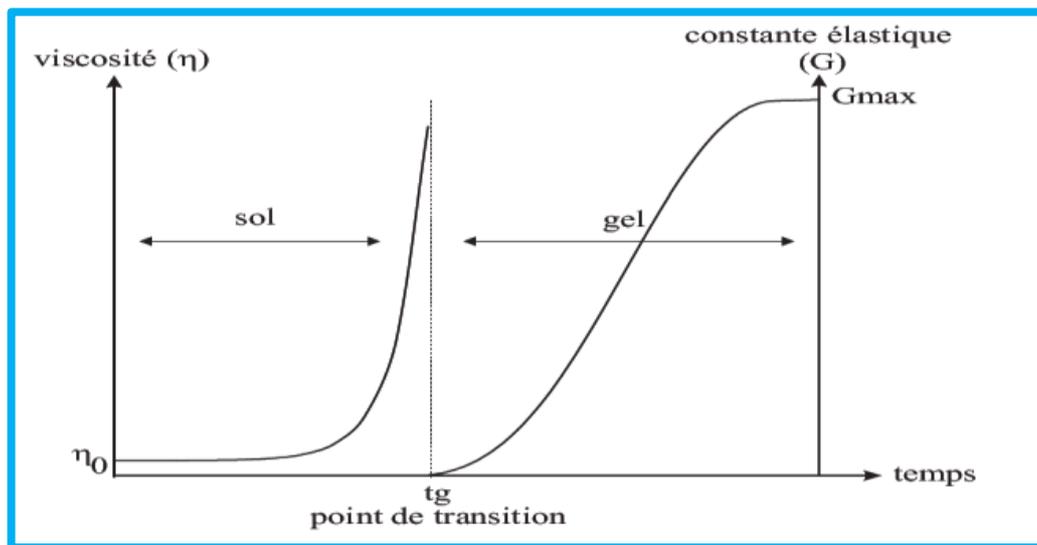


Fig.I.8 : Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel (le point t_g correspond au temps au bout duquel la transition sol-gel est atteinte).

I-4-2-2-Paramètres influençant la cinétique des réactions

Les cinétiques relatives de l'hydrolyse et de condensation vont imposer les caractéristiques du gel obtenu, seulement quelques caractéristiques pourront être modifiées au cours des étapes d'élaboration (dépôt, séchage, recuit). Les vitesses de réaction dépendent de plusieurs paramètres dont il faudra tenir compte lors de la mise en œuvre du procédé. Ces paramètres sont les suivants :

- ✚ **La température :** C'est le premier paramètre à considérer, qui intervient dans toute réaction chimique où elle a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du sol, puis pendant le vieillissement ou le stockage. Evidemment, plus elle est élevée, plus les réactions sont rapides.
- ✚ **Type de l'alcoxyde et sa concentration :** Le choix se fait en fonction de la réactivité de l'alcoxyde, et du type d'échantillon que l'on veut élaborer. La concentration dans le sol

est importante lors de la condensation. En effet, plus elle est faible, plus les molécules, aptes à se lier, sont éloignées les unes des autres, ce qui retarde les réactions.

✚ **Le solvant** : Les alcoxydes ne sont en général peu ou pas miscibles dans l'eau. Il est donc nécessaire de mélanger ces précurseurs, l'eau (et éventuellement le catalyseur) dans un solvant commun. Il est alors préférable d'utiliser comme solvant l'alcool correspondant au ligand -OR de l'alcoxyde, ceci afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réaction. Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique. Le choix du solvant est également dicté par des impératifs de procédé (facilité de séchage, intégrité du matériau final), de toxicité éventuelle ou de contraintes environnementales (émission de composés organiques volatils).

✚ **PH du sol (choix du catalyseur)** : Le pH va jouer un rôle important dans l'évolution des réactions ; les ions H_3O^+ et OH^- n'ont pas la même influence sur les deux types de réaction : le cation H_3O^+ , attiré par l'oxygène, facilite la substitution des groupes OR par OH (hydrolyse), tandis que l'anion OH^- , attiré par le métal M électro-négatif, privilégie la formation de liaison M-O-M (condensation). Donc un milieu acide favorise l'hydrolyse, tandis qu'un milieu basique accélère la condensation. La catalyse agit donc directement sur la forme du matériau élaboré. Ce facteur interviendra également de façon importante sur la porosité du matériau final, ce qui conditionnera partiellement les propriétés physiques.

I-4-2-3-Dépôt des couches minces par voie sol-gel

I-4-2-3-1-Téchniques de dépôt par la méthode sol-gel

Plusieurs méthodes ont été développées pour le dépôt des couches minces sur différents substrats. Chaque méthode a ses caractéristiques propres, le choix de la méthode de dépôt dépend des caractéristiques du substrat tel que sa géométrie ou sa taille. Dans ce qui suit on décrit les méthodes les plus utilisées.

a) Centrifugation « Spin-Coating »

Cette technique consiste à déposer par centrifugation un excès de sol sur un substrat, la rotation de celui-ci entraîne l'étalement du liquide. Le film ainsi formé s'amincit par l'écoulement centrifuge et évaporation. Cette méthode a l'avantage d'être facilement mise en

œuvre, pour des investissements modérés. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans dont les dimensions sont de l'ordre du cm^2 . Elle peut être décomposée en quatre phases (La figure I.9 montre les quatre phases de dépôt) :

- 1) Dépôt : le dépôt de la solution.
- 2) Spin-up : c'est le début de la rotation où la vitesse accélérée provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur de substrat.
- 3) Spin-off : c'est la rotation à vitesse constante permet l'éjection de l'excès de liquide sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme
- 4) l'évaporation des solvants les plus volatils qui accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé.

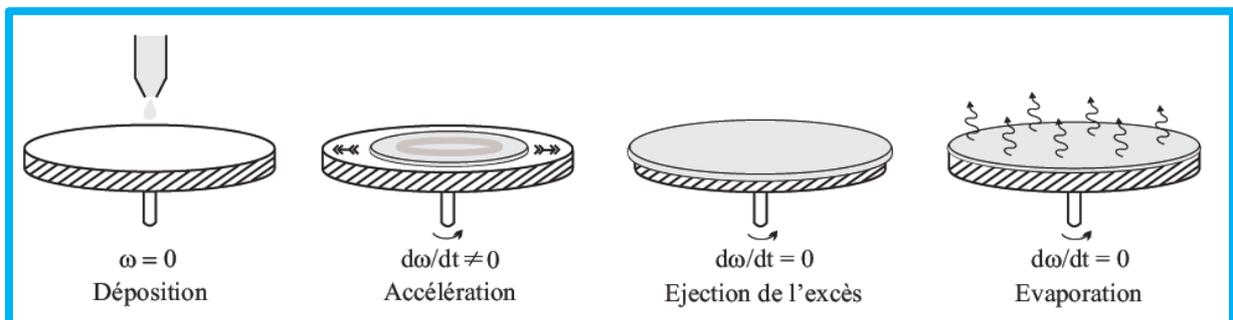


Fig.I.9 : dépôt des couches minces par centrifugation : les quatre étapes du dépôt (ω représente la vitesse de rotation du substrat).

b) Trempage-retrait « Dip-Coating »

Ce procédé est le plus utilisé, il consiste à immerger (trempier) verticalement le substrat dans la solution et à le retirer avec une vitesse constante pour obtenir un film d'épaisseur régulière. Avant de retirer le substrat, on le maintient dans la solution pendant quelques temps au repos pour favoriser un mouillage complet et régulier au niveau du ménisque. Lors de la remontée (le tirage), le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme et poreux. La figure I.10 représente les trois étapes de dépôt par dip-coating à savoir le trempage, le tirage (formation de la couche humide) et l'évaporation du solvant à température ambiante.

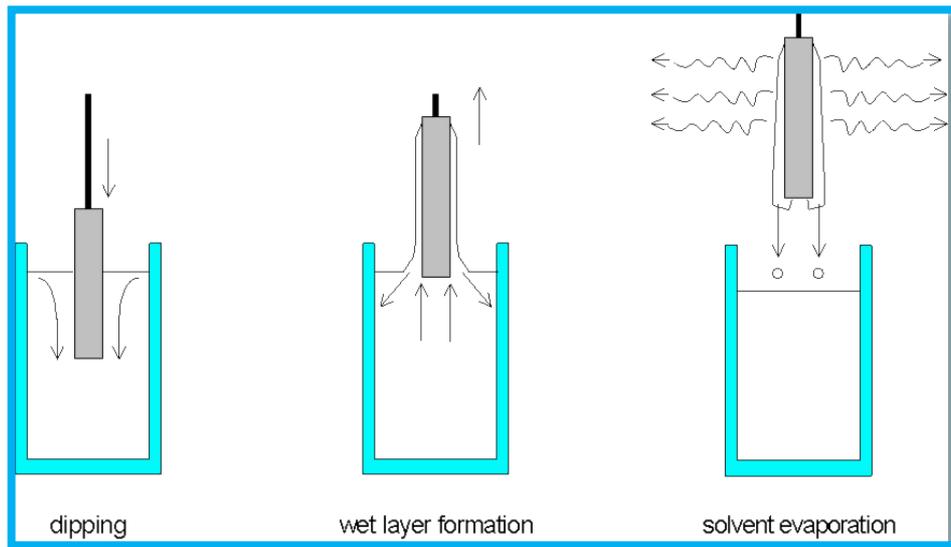


Fig.I.10 : dépôt des couches minces par trempage-tirage.

La figure I.11 montre les changements structuraux du film déposé par dip-coating, changements produit par le drainage de la solution, l'évaporation des solvants, la condensation et les forces capillaires. Tous ces phénomènes physico-chimiques sont simultanés.

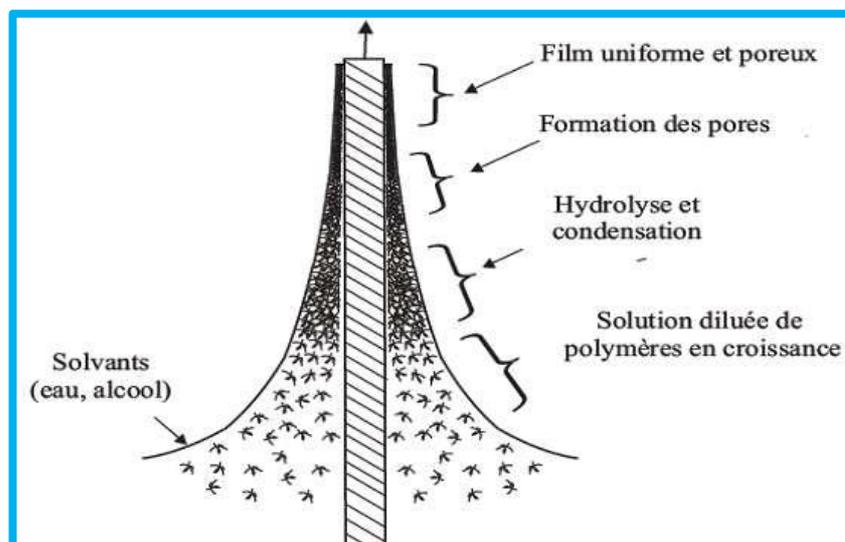


Fig.I.11 : Formation de la couche par la méthode trempage-tirage.

L'épaisseur des couches est conditionnée par les paramètres suivants :

- La viscosité du sol,
- la pression,
- la force de traction,

- la force de gravitation,
- la résultante des forces de tension superficielle
- et le gradient de tension de surface.

Il est possible, en principe, d'ajuster certains paramètres pour obtenir l'épaisseur désirée (h). Pour une viscosité (η) de liquide élevée et une vitesse de tirage (v_0) importantes, l'épaisseur (h) du film déposé est donnée par la relation [54] :

$$e = 0.8 \sqrt{\frac{\eta v_0}{\rho g}} \quad (\text{I.1})$$

Avec ρ c'est la densité et g c'est la constante de gravité.

Lorsque la vitesse de tirage et la viscosité sont faibles (ce qui est souvent le cas dans le procédé sol-gel), on tient classiquement compte de la tension de surface γ_{lv} [54] :

$$e = 0.94 \frac{(\eta v_0)^{2/3}}{\gamma_{lv}^{1/6} (\rho g)^{1/2}} \quad (\text{I.2})$$

I-4-2-3-2-Densification des couches minces

Afin d'obtenir des couches minces de bonne qualité, on suit le dépôt de la couche par deux étapes critiques : le séchage et le recuit. Le séchage s'effectue de 20 à 200 °C ; il a pour but d'éliminer la quasi-totalité du solvant. Le recuit c'est l'étape finale qui transforme le gel en un film dense. Ce dernier peut être réalisé sur une large gamme de température et sur des durées variables. La figure I.12 montre clairement l'effet de ces deux étapes sur la formation de la couche mince.

a) Séchage

Le séchage des couches minces est une étape très importante car elle correspond à l'évaporation des solvants, c'est donc l'une des causes qui rend la réalisation d'un matériau solide difficile en raison des tensions internes apparaissant lors du séchage et pouvant entraîner la fissuration du matériau.

b) Recuit

Le recuit des films a une importance primordiale car il permet d'éliminer les espèces organiques présentes dans la solution de départ et de densifier le matériau, il permet également la fermeture des pores. En effet, après le séchage, les groupements organiques de type Alkyles (-OR-) sont toujours présents dans le film déposé et seulement le recuit qui peut les éliminer. Donc c'est uniquement après le recuit qu'on peut obtenir le matériau désiré.

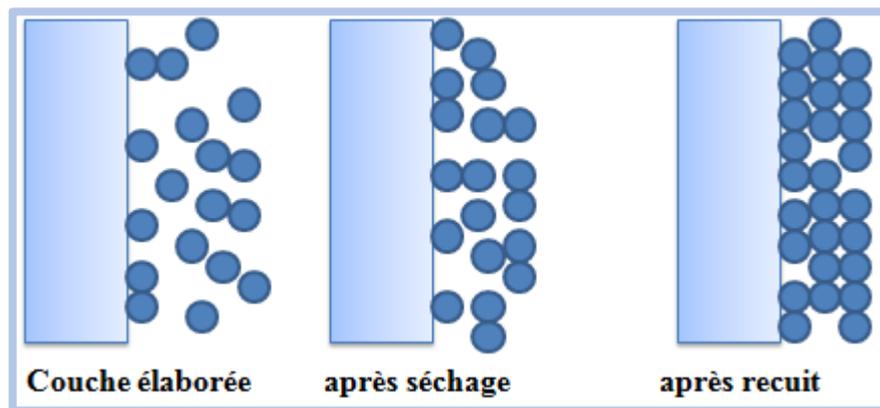


Fig.I.12 : Effet du séchage et du recuit sur la couche mince.

I-4-2-4-Avantages et inconvénients

Chaque méthode de dépôt des couches minces présente des avantages et des inconvénients, et il n'existe pas une technique universelle. L'intérêt porté à cette technique de dépôt réside dans ses avantages tels que :

- ◆ Simplicité technologique de l'élaboration de la phase sol et du gel, ainsi que du dépôt du film.
- ◆ Des températures de préparation plus basses qu'avec les techniques classiques.
- ◆ La pureté du matériau obtenu grâce à la pureté des précurseurs et à l'élimination des résidus organiques (grande pureté et meilleure homogénéité).
- ◆ Dépôt de couches minces sur les deux faces du support en une seule opération.
- ◆ Réalisation de dépôts multi-composants en une seule opération.
- ◆ La possibilité de dopage relativement simple en phase sol.
- ◆ Les nombreuses textures réalisables (poudres, fibres, monolithes et couches minces).
- ◆ La possibilité de dépôt sur un des substrats de forme complexe et de grande taille.

- ◆ Le contrôle de l'épaisseur grâce au dépôt multicouche.
- ◆ Possibilité de réaliser des couches minces d'oxydes minéraux à basse température sur des supports sensibles à la chaleur.
- ◆ Possibilité de réaliser des matériaux hybrides organo-minéraux (véritables nanocomposites dans lesquels les espèces minérales et organiques sont mélangées à l'échelle moléculaire) sous forme de couches minces ou monolithique avec des propriétés spécifiques.
- ◆ La qualité de sol nécessaire relativement faible.
- ◆ Facilité d'obtention de dépôts multicouches.
- ◆ Bonne résistance mécanique.
- ◆ Le coût faible de fabrication.

Ce procédé possède quelques inconvénients tels que :

- ✓ Le coût élevé des précurseurs alcoxydes.
- ✓ Manipulation de produits organiques volatiles et parfois toxiques sans précaution de base.
- ✓ Temps d'élaboration assez longs si l'on désire une haute qualité du matériau final.
- ✓ La viscosité du système augmente progressivement en fonction de l'avancement des réactions de polymérisation.
- ✓ Elimination non totale des résidus organiques et des groupements hydroxylés (OH, C).
- ✓ Nécessité de contrôler précisément l'état de surface du substrat.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté brièvement les propriétés les plus importantes des films ITO et ZnO, ainsi que les différentes techniques d'élaboration et les différentes applications de ces films. Nous avons décrit la pulvérisation cathodique et la méthode sol-gel, qui sont les deux techniques utilisées pour l'élaboration de nos échantillons.

Références bibliographiques

- [1] Bädeker K (1907) *Ann. Phys. (Leipzig)* **22** 746
- [2] Fortunato E, Ginley D, Hosono H, and David C. Paine (2007) *MRS BULLETIN* **32** 242
- [3] Daoudi K (2003) Thèse de doctorat, Université Claude Bernard – Lyon 1
- [4] Bergerot L (2015) Thèse de doctorat, Université Grenoble Alpes
- [5] Mbule P, Wang D, Grieseler R and al (2018) *Solar Energy* **172** 219
- [6] Kerkache L, Layadi A and Mosser A (2009) *J. Alloys Compd.* **485** 46
- [7] Manavizadeh N, Khodayari A, Asl Soleimani E, Bagherzadeh S and Maleki M H (2009) *Iranian J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)* **28** 57
- [8] Balasundaraprabhu R, Monakhov E V, Muthukumarasamy N, Nilsen O, Svenss B G (2009) *Mater. Chem. Phys.* **114** 425
- [9] Song S, Yang T, Liu J, Xin Y, Li Y and S Han S (2011) *Appl. Surf. Sci.* **257** 7061
- [10] Mohammadi Gheidari A, Behafarid F, Kavei G, Kazemzad M (2007) *Mater. Sci. Eng. B* **136** 37
- [11] Sandoval-Paz M G and Ramirez-Bon R (2009) *Thin Solid Films* **517** 2596
- [12] Vaufrey D (2003) Thèse de doctorat, école centrale de Lyon
- [13] Paine D C, Whitson T, Janiac D, Bersford R, and Yang C O, (1999) *J. Appl. Phys.* **85** 8445
- [14] Fornari R (2019) *Single Crystals of Electronic Materials*. Woodhead Publishing (United Kingdom)
- [15] Kim H, Gilmore C M, Pique´ A, Horwitz J S, Mattoussi H, H. Murata, Kafafi, Z H and Chrisey D B (1999) *J. Appl. Phys.* **86** 6451
- [16] Manavizadeh N, Boroumand F A, Asl-Soleimani E, Raissi F, Bagherzadeh S, Khodayari A, Rasouli M A (2009) *Thin Solid Films* **517** 2324
- [17] Hotovy J, Hupkes J, Bottler W, Marins E, Spiess L, Kups T et al (2013) *Appl. Surf. Sci.* **269** 81
- [18] Erjing Z, Weijia Z, Jun L, Dongjie Y, Jacques H J and Jing Z (2011) *Vacuum* **86** 290
- [19] Park Y S, Kim E, Hong B, Lee J (2013) *Materials Research Bulletin* **48** 5115
- [20] Benoy M D, Mohammed E M, Suresh Babu M., Binu P J, Pradeep B (2009) *Brazilian Journal of Physics* **39** (4) 629
- [21] Betz U, Kharrazi Olsson M, Marthy J, Escolá M F and Atamny F (2006) *Surf. Coat. Technol.* **200** 5751

- [22] Lee S-M, Lee Y-S, Shim C-H, Choi N-J, Joo B-S, Song K-D et al (2003) *Sensor. Actuat. B* **93** 31
- [23] Wang S-H, Hsiao Y-J, Fang T-H, Chen S-L, Kang S-H (2014) *Microsyst. Technol.* **20** 1181
- [24] Canto Reyes D, Mendez-Gamboa J A, Rivera Vidal M, Acosta M (2018) *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **29** 11059
- [25] Yu H H, Hwang S-J, Tseng M-C, Tseng C-C (2006) *Optics Communications* **259** 187
- [26] Ellmer K, Klein A, Rech B (2007) *Transparent Conductive Zinc Oxide*. Darmstadt (Berlin)
- [27] Rao M S R and Okada T (eds.) (2014) *ZnO Nanocrystals and Allied Materials*. Springer Series in Materials Science 180, Springer (India)
- [28] Xiao Wei Sun and Yi Yang (2012) *ZnO Nanostructures and Their Applications*. Pan Stanford Publishing Pte. Ltd. (Japan)
- [29] Znaidi L (2010) *Mater. Sci. Eng. B* **174** 18
- [30] Jagadish C, J. Pearton S (2011) *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties, and Application*. Elsevier (Hong Kong)
- [31] Weast R.C. (1975) *Handbook of Chemistry and Physics*. 56th Edition, CRS Press Inc (U.S)
- [32] Moustaghfir A (2004) Thèse de doctorat, Université blaise pascal (U.F.R. de Recherche Scientifique et Technique)
- [33] Li W, Mao D, Zhang F, Wang X, Liu X, Zou S, Li Q, and Xu J (2000) *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res.* **B169** 59
- [34] Valle G G, Hammer P, Pulcinelli S H and Santilli C V (2004) *Journal of the European Ceramic Society* **24** 1009
- [35] Aydemir S (2015) *Vacuum* **120** 51
- [36] Ohyama M, Kozuka H and Yoko T (1997) *Thin slide films* **306** 78
- [37] Quiñones-Galván J G, Sandoval-Jiménez I M, Tototzintle-Huitle H, Hernández-Hernández L A, Moure-Flores F de and al (2013) *Results in Physics* **3** 248
- [38] Malek M F, Mamat M H, Musa M Z, Khusaimi Z, Sahdan M Z, Suriani A B, Ishak A, Saurdi I, Rahman S A, Rusop M (2014) *J. Alloys Compd.* **610** 575
- [39] Purica M, Budianu E, Rusu E, Danila M, Gavrilă R (2002) *Solid Films* **403–404** 485
- [40] Wang L, Zhang X, Zhao S, Zhou G, Zhou Y et al (2005) *Appl. Phys. Lett.* **86** 024108
- [41] Kaidashev E M, Lorenz M, Wenckstern H von, Rahm A, Semmelhack H-C et al (2003) *Appl. Phys. Lett.* **82** 3901
- [42] Craciun V, Elders J, Gardeniers J G E, and Ian Boyd W (1994) *Appl. Phys. Lett.* **65** 2963
- [43] Sucheá M, Christoulakis S, Moschovis K, Katsarakis N, Kiriakidis G (2006) *Thin Solid Films* **515** 551

- [44] Minami T, Yamamoto T, Miyata T(2000) *Thin Solid Films* **366** 63
- [45] Paraguay D F, Estrada L W, Acosta N D R, Andrade E, Miki-Yoshida M (1999) *Thin Solid Films* **350** 192
- [46] Nunes P, Fortunato E, Tonello P, Braz Fernandes F, Vilarinho P, Martins R (2002) *Vacuum* **64** 281
- [47] Studenikin S A, Golego N, and Cocivera M (1998) *J. Appl. Phys.* **84** 2287
- [48] Fahoume M, Maghfoul O, Aggour M, Hartiti B, F. Chraïbi, Ennaoui A (2006) *Solar Energy Materials & Solar Cells* **90** 1437
- [49] Dalchiele E A, P. Giorgi P, Marotti R E, Martín F, Ramos-Barrado J R, Ayouci R, Leinen D (2001) *Solar Energy Materials & Solar Cells* **70** 245
- [50] Alfaro Cruz M R, Ortega Zarzosa G, Martinez Castanon G and Marinez J R (2012) *Mater. Lett.* **78** 159
- [51] Dutta M, Mridha S and Basak D (2008) *Appl. Surf. Sci.* **254** 2743
- [52] Habibi M H and Khaledi Sardashti M (2008) *J. Iran. Chem. Soc.* **5** 603
- [53] Manasterski C (2005) *La pulvérisation cathodique industrielle*. Presses polytechniques et universitaires romandes, Ch-1015 Lausanne (Italie)
- [54] Brinker C J, Frye G C, Hurd A J and Ashley C S (1991) *Thin Solid Films* **201** 97

Chapitre II :
Techniques expérimentales

Chapitre II : Techniques expérimentales

Introduction	34
II-1-Techniques d'élaboration et de recuit des films	34
II-1-1-Elaboration des films ITO	34
II-1-1-1-Préparation des substrats.....	34
II-1-1-2-Réalisation des échantillons.....	35
II-1-2-Recuit des films ITO	36
II-1-3-Elaboration des films ZnO pur et dopé	37
II-1-3-1-Discription de la manipulation sol gel montée au laboratoire.....	37
II-1-3-2-Protocole d'élaboration des films ZnO et ZnO : Al.....	39
II-1-3-2-1-Préparation des solutions.....	39
II-1-3-2-2-Préparation des substrats.....	40
II-1-3-2-3- Dépôt des films ZnO et ZnO : Al.....	41
II-2-Téchniques de caractérisation	42
II-2-1-La diffraction des Rayon X (DRX).....	42
II-2-2- Le microscope électronique à balayage (MEB).....	44
II-2-3- Le microscope à force atomique (AFM).....	46
II-2-4-La spectrophotométrie UV-Visible.....	48
II-2-5-Les mesures Effet Hall.....	49
Conclusion	51
Références bibliographiques	52

Introduction

Nous décrivons dans ce chapitre les différentes techniques expérimentales utilisées pour l'élaboration et la caractérisation des films : ITO/Si(100), ZnO/Verre, ZnO:Al/Verre et ZnO:Al/Si(111).

II-1-Techniques d'élaboration et de recuit des films

Nous avons réalisé trois séries d'échantillons : ZnO/Verre, ZnO:Al/Verre et ZnO:Al/Si(111) par voie sol-gel 'dip-coating', de plus une série des films ITO/Si (100) déposés par pulvérisation cathodique RF.

II-1-1-Elaboration des films ITO

Les films ITO ont été déposés sur des substrats de silicium d'orientation (100) par la pulvérisation cathodique radiofréquence élaborés en utilisant un pulvérisateur cathodique radiofréquence de type MRC (Material Research Corporation) (voir Fig.II.1), au niveau du laboratoire de l'Institut d'Electronique, Microélectronique et Nanotechnologie (IEMN) de l'université de Lille, France.

II-1-1-1-Préparation des substrats

Les substrats doivent être bien préparés avant chaque dépôt, c'est une étape critique dans la réalisation des films de bonne qualité. En effet, l'état de la surface du substrat influe fortement sur les propriétés des films déposés et en particulier sur l'homogénéité et l'adhésion. On utilise cette étape pour enlever les différents contaminants existant sur la surface du substrat tel que les graisses, les poussières...etc.

Les substrats de silicium ont subi un nettoyage chimique où ils sont plongés successivement dans quatre bains de :

1. dichlorométhane¹ chaud sous ultrason pendant 1 min 30s.
2. dichlorométhane² chaud sous ultrason pendant 1 min 30s.
3. acétone à température ambiante sous ultrason pendant 1 min 30s.
4. isopropyl (propanol) chaud sous ultrason pendant 1 min 30s.

Enfin les substrats sont séchés par un gaz d'argon et sont placés dans la chambre du pulvérisateur équipé de la cathode supportant la cible métallique ITO de 6 pouces. Les substrats sont placés sur un support rotatif en vis-à-vis de la cible.

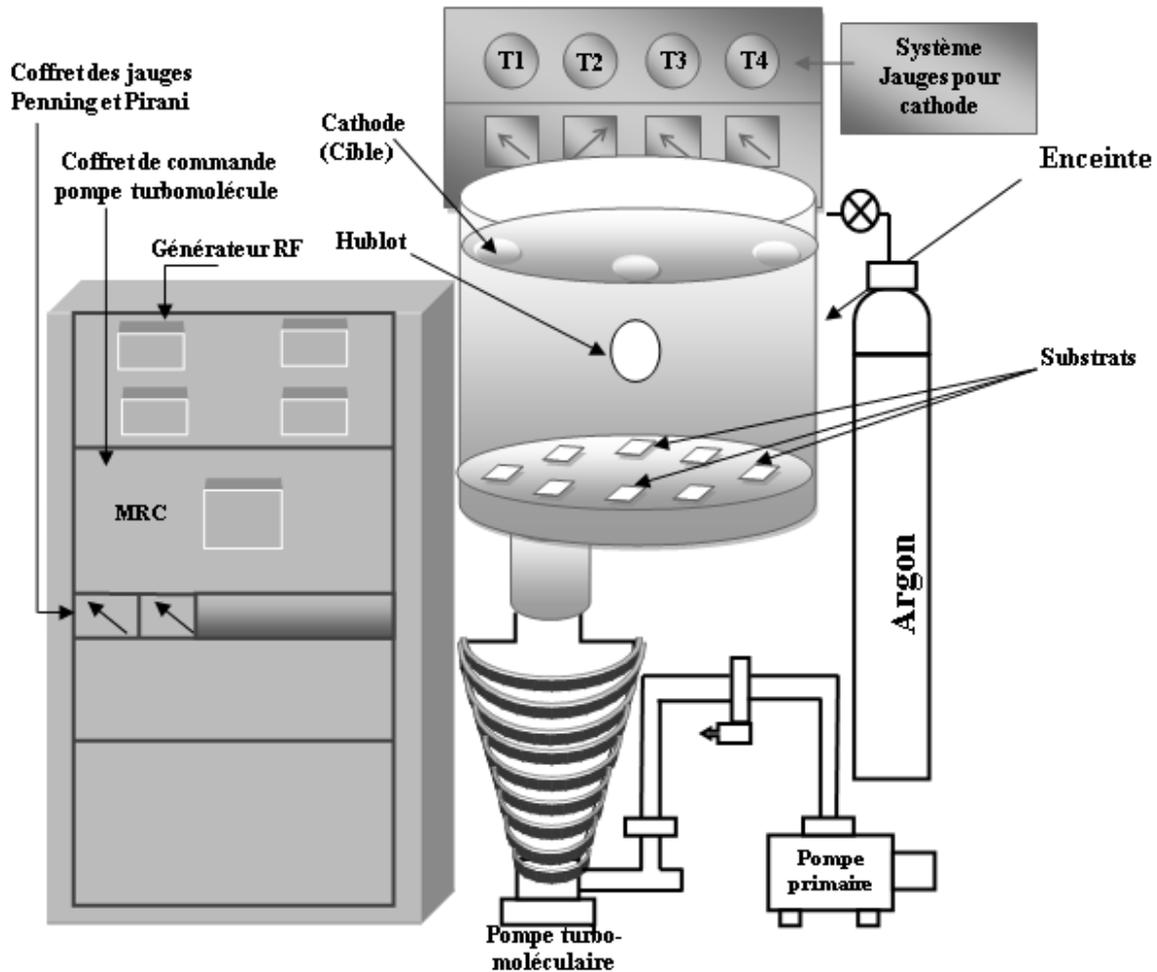


Fig. II.1: Montage expérimental du pulvérisateur RF.

II-1-1-2-Réalisation des échantillons

Les films ITO ont été déposés à température ambiante sur des substrats de silicium d'orientation (100) par pulvérisation cathodique RF avec une cible composée de 99,99% d'oxyde d'indium dopé étain (90% In_2O_3 et 10% de SnO_2) dans une atmosphère d'argon. La chambre à vide a été évacuée à une pression de 10^{-6} mbar. Ensuite, un gaz argon a été introduit dans la chambre jusqu'à la pression requise d'environ 0,6 Pa (6×10^{-3} mbar). Une série de cinq échantillons a été réalisée dont l'épaisseur est comprise entre 61 nm et 768 nm. Les conditions de dépôt sont résumées dans le tableau II.1. Trois échantillons ont été réalisés au même temps de dépôt (10 minutes) et avec trois puissances P différentes (75, 100 et 125 W). On voit qu'il y

a une augmentation linéaire de la vitesse de dépôt v avec la croissance de P : de 6,1 nm/min (à 75 W), à 12,8 nm/min (à 100 W) et à 18,2 nm/min (à 125 W), c'est-à-dire une augmentation de 0,24 nm/min par Watt. Les trois derniers échantillons du tableau 1 ont été élaborés à la même puissance (125 W) et différents temps de dépôt (10, 15 et 45 minutes). Une puissance fixe conduit à une vitesse de dépôt fixe d'environ 17,6 ($\pm 0,5$) nm/min pour les trois films.

Puissance (W)	Temps de dépôt (min)	Épaisseur (nm)	Vitesse de dépôt (nm/min)
75	10	61	6.1
100	10	128	12.8
125	10	182	18.2
125	15	264	17.7
125	45	768	17.1

Tableau II.1 : Conditions de dépôt des films ITO/Si pulvérisés RF : Puissance (W), temps de dépôt (min), épaisseur (nm) et la vitesse de dépôt (nm/min).

II-1-2-Recuit des films ITO

Le recuit est un moyen efficace et largement utilisé pour améliorer la cristallinité et les propriétés physiques des films ITO. Le recuit peut être effectué à une température bien définie à l'air, sous vide ou dans une atmosphère de gaz, pendant quelques temps suivis par un refroidissement généralement lent.

Nous avons choisi une température de 400 °C et un temps égal à 60 min, ce choix n'est pas aléatoire car des travaux antérieurs ont été effectués au niveau de notre laboratoire, ont montré que la température optimum du recuit pour une bonne cristallisation et une bonne conductivité électrique est de 400 °C [1,2]. D'autres auteurs montrent également que le recuit se fait à une telle température [3,4].

Afin d'améliorer les propriétés structurales et électriques des films nous avons effectué un recuit à l'air libre à une température de 400 °C pendant une heure dans un four tubulaire de marque BL Barnstead THERMOIYNE [tube Furnace 21100] muni d'un tube à quartz qui porte les échantillons (Fig.II.2). Ce travail a été réalisé au niveau du laboratoire d'étude des surfaces et interfaces des matériaux solides (LESIMS) de l'université Ferhat Abbas Sétif-1. La température augmente progressivement avec une vitesse de 4 °C/min jusqu'à $T = 400$ °C puis se stabilise à cette valeur durant 60 minutes. Notons que la température descend lentement avec une vitesse moyenne de 2° C/min (Fig.II.2).

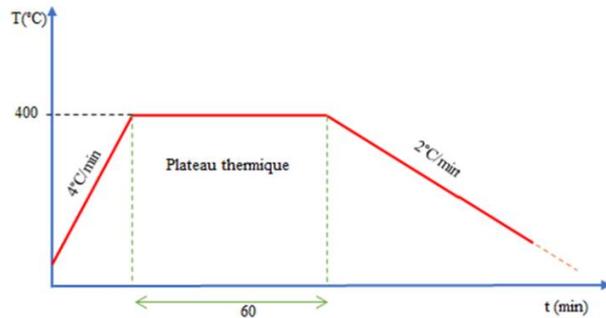


Fig.II.2 : Four tubulaire et cycle de recuit.

II-1-3-Elaboration des films ZnO pur et dopé

Dans cette partie nous allons décrire le protocole d'élaboration des films ZnO/Verre et AZO (ZnO dopé en Al) sur verre et sur silicium par la méthode sol-gel en utilisant la technique Dip-Coating, technique montée au laboratoire. Le choix de cette méthode est dû à ces différents avantages : son faible coût, de plus elle convient à une large gamme de géométries de substrats.

Le dépôt de ces films a été effectué au niveau du laboratoire d'étude des surfaces et interfaces des matériaux solides (LESIMS) de l'université Ferhat Abbas Sétif-1.

II-1-3-1-Discription de la manipulation montée au laboratoire

Cette manipulation a été développée au niveau de notre laboratoire LESIMS. Le montage est un dispositif constitué de quatre parties essentielles : Un mécanisme formé par l'ossature d'un microscope optique, un moteur à courant continue, un variateur de vitesse et une couveuse. Le principe de fonctionnement de ce dispositif est le suivant : Le moteur entraine le mécanisme du microscope optique constitué essentiellement d'une crémaillère de haute précision qui transforme le mouvement de rotation au mouvement de translation afin d'assurer le déplacement vertical de l'échantillon avec la vitesse choisie à l'aide du variateur de vitesse. Tout le dispositif est placé dans une couveuse bien fermée afin de créer un milieu propre. Le substrat est maintenu par un système de fixation constitué d'une pince solidaire fixé à la fin de la crémaillère. Ce montage est placé sur une table rigide afin d'éviter les vibrations lors du dépôt. La figure (Fig.II.3) ci-dessous montre le dispositif avec ces composants. Le substrat est soigneusement placé au-dessus de la solution contenue dans le récipient (le bichère). On fait

descendue alors le substrat fixé à une pince, à une vitesse constante choisie grâce à un réglage approprié du potentiometre pilotant le variateur de vitesse. Une fois le substrat immergé, on le laisse pendant un certain temps puis on le remonte avec la meme vitesse. La stabilité de la surface de la table de travail est primordiale pour éviter la formation de stress sur l'échantillon, qui soit généralement dues à la présence de petites vaguelettes à la surface de la solution.



(a)



(b)

Fig.II.3 : Dispositif expérimental du dépôt : (a) sans couveuse, (b) avec couveuse.

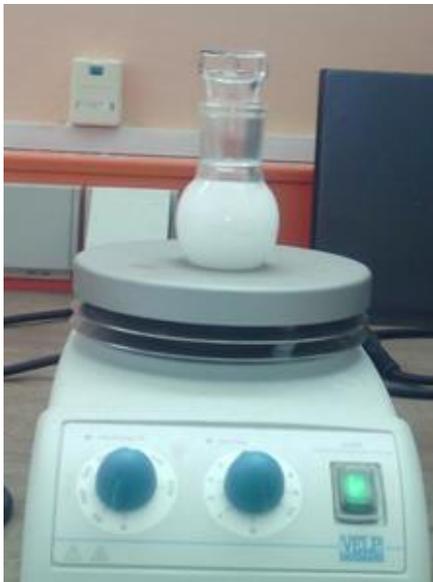
II-1-3-2-Protocole d'élaboration des films ZnO et AZO

II-1-3-2-1-Préparation des solutions

Nous avons préparé deux solutions : la première solution pour le ZnO pur, et la deuxième pour le ZnO : Al.

II-1-3-2-1-a-Préparation de la solution du ZnO pur

Une solution de molarité 0.7M a été préparée par la dissolution de l'acétate de zinc dihydraté (AZD) $[Zn(CH_3OO)_2 \cdot 2H_2O]$ dans le 2-methoxyethanol $[CH_3O(CH_2)_2OH]$ sous agitation magnétique à température ambiante. Après quelques minutes, une solution blanche est obtenue (voir Fig.II.4 :(a)), à ce moment-là une quantité du monoethanolamine (MEA) a été ajouté goutte à goutte, avec une proportion molaire n_{MEA} / n_{AZD} de 1:1, ce qui augmente la solubilité de l'acétate de zinc dans le solvant et conduit à une solution transparente. Après l'ajout du MEA la solution est portée sous agitation à une température égale à 60 °C pendant 2h. Une solution transparente et homogène est obtenue (Fig.II.4 :(b)) et laissée au repos pendant quelques jours avant le dépôt.



(a)



(b)

Fig.II.4 : La solution du ZnO : (a) après 30 min et (b) après 2 heures.

II-1-3-2-1-b-Préparation de la solution du ZnO dopé Al

Nous avons suivi la même procédure utilisée pour préparer la solution pure du ZnO afin de préparer la solution dopée avec l'Aluminium où nous avons dissous le AZD avec le nitrate d'aluminium nanohydraté $[Al(NO_3)_3,9H_2O]$ dans le même solvant (le 2-methoxyethanol), où le rapport molaire de nitrate d'aluminium dans la solution $[Al/Zn]$ égale 1,5%. Une solution semblable à celle du ZnO pure (transparente et homogène) est obtenue après 2 heures.

II-1-3-2-2-Préparation des substrats

II-1-3-2-2-1-Choix des substrats

Dans notre travail, nous avons utilisé deux types de substrats :

- 1- Des lames de verre ordinaire de dimensions (75×25mm) fabriqués par ISO-LAB (Germany). Le choix de ce type de substrat est dû au bon accord du coefficient de dilatation thermique qu'il présente avec celui du ZnO ($\alpha_{\text{verre}} = 8.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{ZnO}} = 7.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche-substrat. De plus nous avons choisi ce type de substrats car ils s'adaptent bien aux caractérisations optiques de nos films.
- 2-Des plaques de silicium d'orientation (111) pour améliorer la qualité des couches, et afin de voir l'effet du substrat sur les différentes propriétés.

II-1-3-2-2-2- Nettoyage des substrats

Les substrats en verre et en silicium ont été nettoyés comme suit :

- Un brossage doux avec un détergent.
- Un rinçage à l'eau distillée.
- Immersion des substrats ont été immergés dans un bain d'acétone pendant 10 minutes.
- Un rinçage à l'eau distillée.
- Une deuxième immersion dans un bain d'éthanol absolu pendant 10 minutes.
- Rinçage à la fin à l'eau distillée et séchage avec le papier absorbant.

II-1-3-2-3- Dépôt des films ZnO et ZnO : Al

Nous avons suivi le même protocole sous les mêmes conditions pour le dépôt des films ZnO/Verre, AZO/Verre et AZO/Si par voie sol-gel en utilisant la technique dip-coating.

Tout d'abord on immerge verticalement le substrat dans la solution avec une vitesse de 20cm/min et on le laisse immobile à l'intérieur de la solution pendant une minute afin de stabiliser la surface de cette dernière et pour éviter au maximum les petites vaguelettes qui peuvent nuire à l'homogénéité de la couche. Ensuite, on retire l'échantillon avec la même vitesse d'immersion et on le laisse immobile à l'air libre pour permettre l'évaporation des solvants les plus volatils. L'échantillon subit un séchage à 200 °C pendant 10 minute dans une étuve (voire figure II.5) pour évaporer le solvant et éliminer les résidus organiques. Le cycle « trempage-tirage + séchage » a été répété plusieurs fois : 5, 7 ,9,11 et 13 fois afin d'obtenir des films de différentes épaisseurs. Enfin, les échantillons sont recuits dans un four à 500 °C pendant 1 heure. La figureII.6 illustre bien le cycle thermique que nous avons utilisé.



Fig.II.5 : Etuve et four utilisés pour le séchage et le recuit des échantillons élaborés.

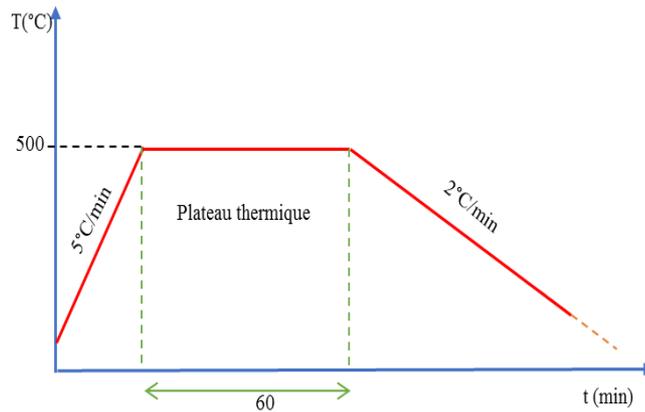


Fig.II.6 : Cycle thermique du recuit des films ZnO et AZO.

II-2-Techniques de caractérisations

Afin d'étudier les propriétés physiques (structurales, optiques et électriques) des films, nous avons utilisé : La Diffraction des Rayons X (DRX), le microscope électronique à balayage (MEB), le microscope à force atomique (AFM), le spectrophotomètre UV-Vis et le montage Effet Hall.

II-2-1-La diffraction des Rayons X (DRX)

La technique de diffraction des rayons X est la méthode la plus efficace pour déterminer la structure cristalline des matériaux. Cette technique non destructive donne des renseignements sur l'état du matériau (amorphe, cristallin ou polycristallin), l'orientation préférentielle, le paramètre de maille et sur les contraintes (compression ou dilatation), ainsi que sur la taille des grains. Le principe de cette technique consiste à irradier l'échantillon mis à analyser par un faisceau de rayons X monochromatique, et d'enregistrer l'intensité du faisceau diffracté par l'échantillon en fonction de l'angle de diffraction 2θ (voire Fig.II.7). La condition de diffraction d'un tel plan (hkl) est donnée par la loi de Bragg [5] :

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

Avec : d_{hkl} c'est la distance entre les plans (hkl) d'un réseau cristallin, θ l'angle entre le faisceau des rayons X incidents et la normale au plan (hkl), n l'ordre de la réflexion, λ : la longueur d'onde.

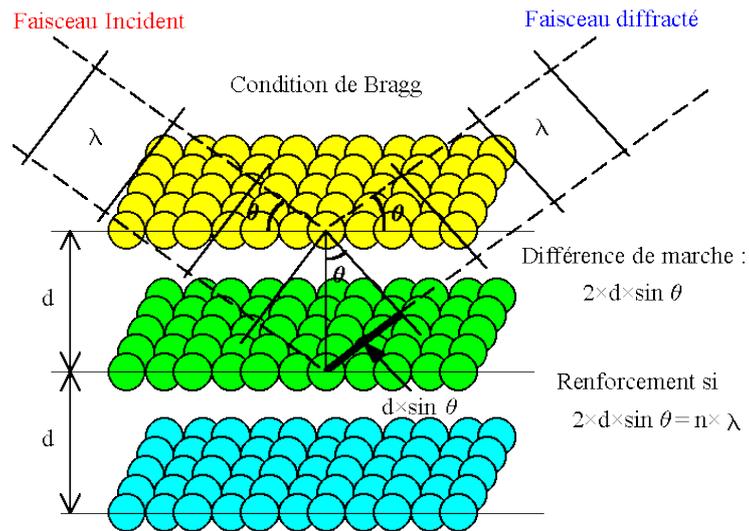


Fig.II.7 : Schéma de principe de la diffraction des Rayons X.



Fig.II.8 : Diffractomètre X'PERT Powder.

L'analyse par la diffraction des rayons X des films a été effectuée au niveau du plateforme-ST de l'université Frères Mentouri Constantine 1, en utilisant un diffractomètre X'PERT Powder (voir Fig.II.8) constitué d'un goniomètre PW3050/60 (Theta/Theta)

permettant le balayage de l'angle 2θ . La production des rayons X se fait à partir d'une source de radiation CuK_α ayant une longueur d'onde $\lambda=1.54060\text{\AA}$, et avec une tension d'accélération de 45KV et un courant de 40mA. Le balayage est effectué sur le domaine de 20° à 80° avec pas de $0,013^\circ$ et un temps de balayage de 13,77s par pas.

II-2-2- Le microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage MEB est un outil puissant très sollicité pour la caractérisation des matériaux en particulier pour la morphologie des surfaces. Le principe de ce dernier est de faire correspondre le déplacement d'un faisceau d'électrons focalisé sur un échantillon de façon synchrone avec le déplacement d'un faisceau d'électrons sur un écran cathodique. Lorsque le faisceau d'électrons d'énergie E_0 pénètre un échantillon solide, il subit un certain nombre d'interactions, élastiques et inélastiques, principalement avec le noyau, induisent en outre des variations plus ou moins brutales de la direction des électrons incidents (diffusion). La résultante de ces interactions induit pour chaque électron une trajectoire électronique, de longueur finie et de forme aléatoire. Les interactions inélastiques provoquent une perte progressive de son énergie, pour une grande part par transfert aux électrons des orbitales atomiques, provoque une excitation et une ionisation des atomes présents, et pour une moindre part par perte radiative lors de l'interaction avec le noyau (rayonnement de freinage) [6].

Les principales émissions sont soit d'électrons (secondaires, rétrodiffusés, transmis et Auger) ou de photons (rayons X, ultra-violet, visible...). Ces particules sont utilisées en imagerie ou en spectroscopie et apportent des informations sur l'échantillon : sa morphologie, sa topographie, la nature et le nombre des éléments le composant... Chaque particule donne lieu à un signal, analysé par un détecteur particulier et renseigne sur une des propriétés de l'échantillon [6].

L'analyse de la morphologie de nos films a été effectuée au niveau du Laboratoire du Dosage, Analyse et Caractérisation en haute précision (LDAC) de l'université Ferhat Abbas Sétif-1 (Fig.II.10) en utilisant un microscope électronique à balayage Jeol JSM-7001F.

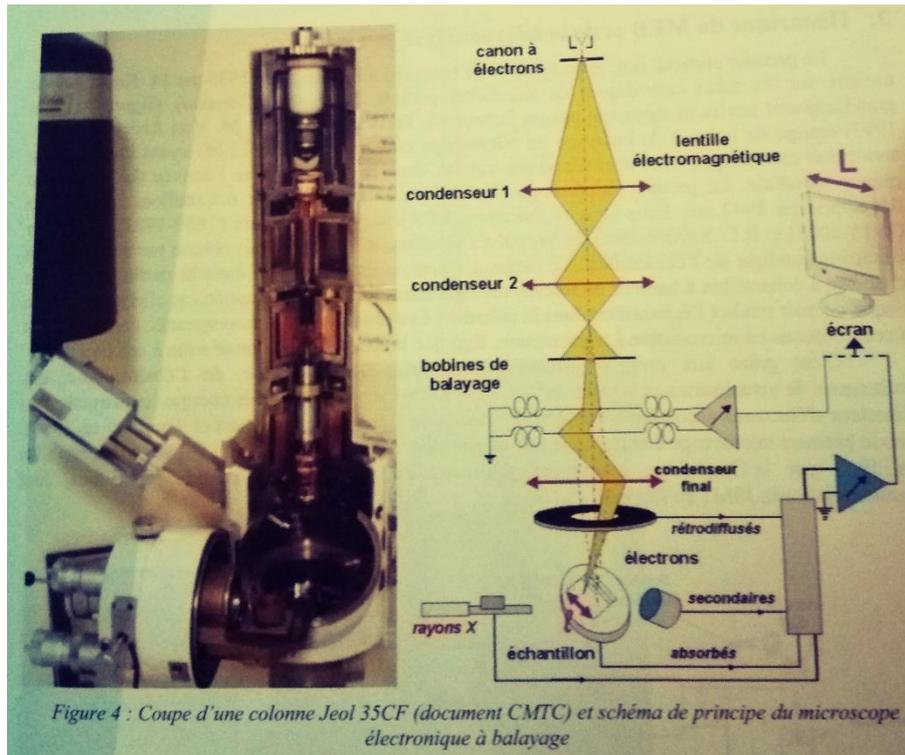


Fig.II.9 : Coup d'une colonne Jeol 35CF (document CMTC) et schéma du principe du microscope électronique à balayage [7].



Fig.II.10 : Le microscope électronique à balayage Jeol JSM-7001F.

II-2-3- Le microscope à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique appartient à la famille des microscopies à sonde locale (champ proche). Cette technique est devenue une technique de pointe pour obtenir des informations reliées à la topographie des échantillons où les microscopes à force atomique fournissent une reconstruction tridimensionnelle des topographies de surface avec une très haute résolution pouvant aller jusqu'à la résolution atomique.

Le principe du fonctionnement de l'AFM (Fig.II.11) est basé sur la mesure des différentes forces d'interaction (forces de répulsion ionique, forces de van der Waals, forces électrostatiques, forces de friction, forces magnétiques...) entre une pointe idéalement atomique fixée à l'extrémité d'un bras de levier (cantilever en anglais) flexible et réfléchissant (qui est souvent en silicium) et les atomes de la surface d'un matériau. Lorsque la pointe du microscope AFM se déplace sur la surface, elle fait ployer son support (le levier). La déflexion de ce dernier est suivie en positionnant un faisceau laser sur la face supérieure de sa surface, le faisceau est réfléchi sur un miroir puis tombe sur des photodétecteurs qui enregistrent le signal lumineux. Si le rayon laser est dévié, c'est que le levier s'est infléchi, donc la pointe s'est approchée ou éloignée de la surface de l'objet. Ainsi, on fait bouger l'échantillon sous la pointe avec un mouvement de balayage, et on ajuste la hauteur de la pointe pour garder une déviation constante du rayon laser. Les déplacements X, Y et Z se font grâce à une céramique piézo-électrique. En enregistrant la hauteur de la pointe en fonction de la position de l'échantillon, on peut reconstituer le relief de la surface mise à analyser par un ordinateur.

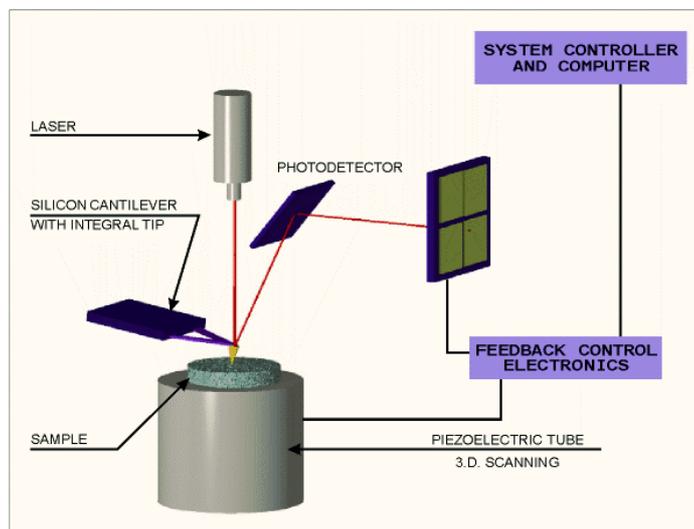


Fig.II.11 : Principe du fonctionnement du microscope à force atomique.

Afin de minimiser les dommages à l'échantillon induits par la sonde qui peuvent survenir lorsque l'extrémité touche des structures supérieures latérales, différents modes ont été introduits : le **mode contact**, le **mode contact intermittent (ou mode tapping)**, et le **mode non-contact**.

Le mode contact : La pointe appuie légèrement et lorsqu'elle se rapproche de la surface, les nuages électroniques des atomes composant la pointe appuient progressivement sur les nuages électroniques des atomes situés en surface de la zone analysée : l'interaction entre ces nuages crée une force répulsive. Ces forces répulsives s'expriment pour de très faibles distances interatomiques, elles sont donc très sensibles aux variations de distance entre la pointe et l'échantillon. Les variations des forces de répulsion imposées par le relief sont alors exploitées pour enregistrer des images.

Le mode contact intermittent ou tapping : il s'agit de faire vibrer le levier à sa fréquence propre de résonance (de l'ordre de 50-100 kHz), avec une certaine amplitude. Lorsque la pointe interagit avec la surface, l'amplitude d'oscillation du levier diminue. L'appareil mesure cette différence d'amplitude, ce qui permet d'obtenir des informations sur l'échantillon à analyser comme sa hauteur locale.

Le mode non contact : utilise les forces attractives. La pointe ne touche pas l'échantillon et le levier oscille avec une fréquence proche ou égale à sa fréquence de résonance. La pointe est gardée à une distance fixe de l'échantillon et la déviation du levier n'est due qu'aux interactions attractives entre la pointe et l'échantillon.

A partir des images AFM on peut tirer un paramètre physique important : c'est la rugosité de la surface et plusieurs autres paramètres :

- RMS (Root Mean Square) : valeur quadratique moyenne des hauteurs mesurées (valeur moyenne géométrique des hauteurs de tous les points de la surface balayée par le microscope).
- Ra: moyenne des hauteurs mesurées.
- Rmax : différence de hauteur entre le point le plus haut et le point le plus bas de la section, soit la hauteur maximale d'un pic de la section.

En général, le paramètre de rugosité RMS est le plus utilisé et le plus cité dans la littérature puisqu'il décrit parfaitement l'état de la surface.

Les images AFM ont été obtenues à l'aide d'un microscope à force atomique MFP-3D Asylum Research en utilisant le mode contact, au niveau du laboratoire de Chimie-Ingénierie des Matériaux et Nanostructures (LCIMN), Faculté des sciences, Université Ferhat Abbas-Sétif 1.



Fig.II.12 : Microscopie à force atomique Asylum Research MFP-3D.

II-2-4-La spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie est une technique non destructive qui permet de déterminer les propriétés optiques du matériau déposé tel que la transmission, l'absorption, l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction, le gap d'énergie et l'épaisseur de la couche pour les films qui ont une épaisseur assez importante. Cette technique repose sur la transmission d'une onde électromagnétique à travers un système optique multicouches sous incidence normale, cette onde peut être réfléchié ou transmise à chaque interface, partiellement absorbée et retardée en volume par les différents matériaux constituant les couches [7]. Une partie seulement de cette onde sera transmise au capteur optique du spectrophotomètre. Des modèles théoriques ont été proposés et améliorés pour s'approcher le plus possible des spectres mesures. Le modèle le plus connu est celui de Swanepoel [8].

Les spectres de transmission de nos films ont été obtenus par un spectrophotomètre UV-visible double faisceau de marque UV-1800 PC SHIMADZU (Fig.II.13) dont la gamme spectrale varié entre 350 nm à 1000 nm, au niveau du laboratoire d'électrochimie des matériaux (LEM) du département de génie des procédés, Faculté de technologie (UFAS-

Sétif 1). Ce spectrophotomètre UV-Vis est relié à un microordinateur pour enregistrer les spectres qui permet de traiter les données par un logiciel dit UVProbe version 2.34.

La méthodologie d'analyse par ce dernier est comme suit :

1-Placer deux substrats vierges sur les deux fentes de l'appareil. Le spectre obtenu est enregistré comme un spectre de base. Cette étape sert à éliminer l'effet du substrat.

2-Enlever un substrat et le remplacer par l'échantillon mis à analyser, cependant le substrat de référence reste à la première fente. Le spectre enregistré représente seulement la transmission ou l'absorption de l'échantillon analysé.



Fig.II.13 : Spectrophotomètre UV-visible de type UV-1800 PC SHMADZU.

II-2-5-Le montage Effet Hall

Cette méthode est complémentaire à la méthode de Van Der Pauw qui permet de mesurer directement la concentration des porteurs de charge (N_H) et la mobilité (μ_H).

Le principe physique de base sur lequel repose l'effet Hall est la force de Lorentz. Quand un électron se déplace, sous l'effet d'un champ électrique, dans une direction perpendiculaire à un champ magnétique \vec{B} appliqué, il subit une force perpendiculaire au plan formé par sa trajectoire et \vec{B} . Pour un semi-conducteur de type n, les porteurs de charge sont principalement des électrons qui ont une densité N_H . Prenons un semi-conducteur de forme rectangulaire, comme illustré dans la figure II.14. Un courant I circule le long de l'axe x de droite à gauche, en la présence d'un champ magnétique \vec{B} orienté selon la direction z . Les électrons, subissant la force de Lorentz, s'écartent de la ligne de courant, selon la

direction y . Cette dérive des électrons provoque un excès de charges sur le côté de l'échantillon, induisant une chute de potentiel entre les deux côtés de l'échantillon. Cette chute de potentiel est appelée la tension de Hall (V_H), et son amplitude est donnée par l'équation (II.3) [9] :

$$V_H = \frac{IB}{eN_H d} \quad (\text{II.2})$$

e : charge de l'électron.

d : épaisseur de l'échantillon

En mesurant V_H et en connaissant les valeurs de I et B , on peut ainsi déterminer N_H .

Ensuite, connaissant ρ , on peut déduire μ_H , à l'aide de l'équation (II.4).

$$\rho = \frac{1}{e\mu_H N_H} \quad (\text{II.3})$$

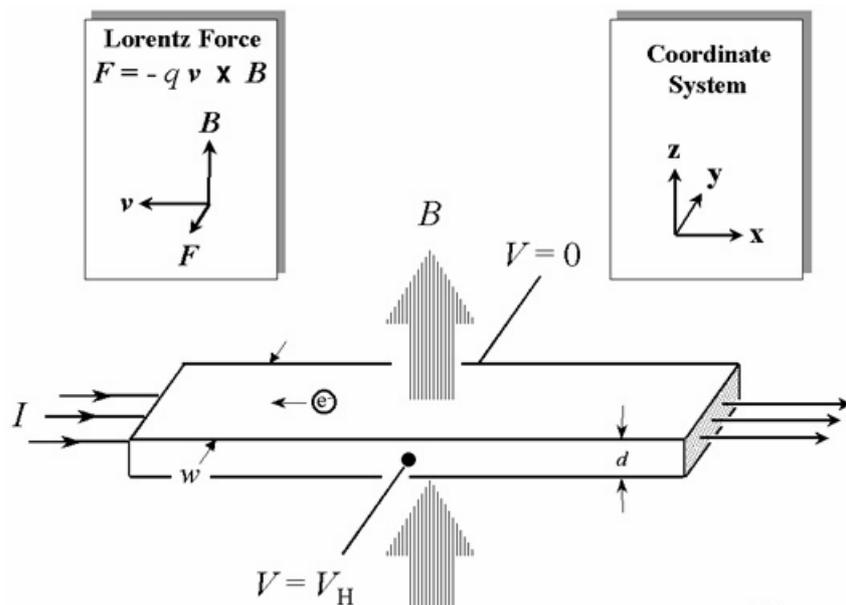


Fig.II.14 : Principe de l'effet Hall.

Les mesures par le montage Effet Hall de nos films ont été réalisés au niveau du laboratoire d'électrochimie des matériaux (LEM) du département de génie des procédés, Faculté de technologie (UFAS-Sétif1), par un système de mesure à Effet Hall ECOPIA de type HMS-5300 Ver5.8.0.7 (Fig.II.15).



Fig.II.15 : Système de mesure Effet Hall ECOPIA HMS-5300 Ver5.8.0.7.

Conclusion

Nous avons décrit dans ce chapitre les dispositifs, les protocoles et les conditions d'élaboration des films ITO/Si, ZnO/Verre, AZO/Verre et AZO/Si. Nous avons présenté aussi les différentes techniques mise en œuvre pour leurs caractérisations, à savoir, la diffraction des rayons X, le microscope électronique à balayage (MEB), le microscope à force atomique (AFM), la spectrophotométrie UV-Visible et la technique de l'Effet Hall.

Références Bibliographiques

- [1] Kerkache L, Layadi A, Dogheche E, Rémiens D (2006) *J. Phys. D : Appl. Phys.* **39** 184
- [2] Kerkache L, Layadi A, Dogheche E, Rémiens D (2007) *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **39** 1
- [3] Hadi Ali A, Zainuriah H, Shuhaimi A (2018) *Appl. Surf. Sci.* **443** 544
- [4] Manavizadeh N, Khodayari A, Asl Soleimani E, Bagherzadeh S, Maleki M H (2009) *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* **28** 57
- [5] Guinebretière R (2002) *Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins*. Lavoisier (Paris)
- [6] Brisset F, Repoux M, Ruste J, Grillon F et Robaut F (2008) *Microscope électronique à balayage et microstructure*. EDP Sciences (France)
- [7] Singh J (2006) *Optical Properties of Condensed Matter and Applications*. John Wiley & Sons Ltd (England)
- [8] Swanepoel R (1983) *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **16** 1214
- [9] Fay S (2003) Thèse de doctorat, école polytechnique fédérale de Lausanne

Chapitre III :
Etudes des propriétés
physiques des films ITO

Chapitre III :
Etude des propriétés physiques des films ITO

Introduction	54
III-1-Caractérisation structurale	54
III-1-1-Structure cristalline.....	54
III-1-2-Texture.....	57
III-1-3-Paramètre de maille.....	57
III-1-4-Taille des grains.....	59
III-2- Morphologie de la surface	60
III-3- Caractérisation électrique	66
Conclusion	69
Références bibliographiques	71

Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude des propriétés structurales, microstructurales et électriques des films ITO déposés sur silicium (100) par pulvérisation cathodique RF avant et après recuit à 400 °C pendant 60 min. L'effet du recuit ainsi que l'effet de l'épaisseur sont les deux paramètres étudiés dans ce chapitre.

III-1-Caractérisation structurale

La caractérisation structurale par diffraction des rayons X des couches minces permet d'obtenir des renseignements à la fois structurales et microstructurales tels que le paramètre de maille, l'orientation préférentielle ou la texture, et la taille des grains. Elle nous donne aussi des renseignements sur le mode de croissance et sur l'existence des défauts dans la structure cristallographique ainsi que sur l'existence et le type des contraintes. Notons que les caractéristiques structurales sont énormément liées au mode et aux conditions d'élaboration [1,2]. L'étude des propriétés structurales et leurs améliorations en fonction de la température du recuit, ainsi que l'influence des paramètres et des conditions d'élaboration sur ces propriétés font l'objet de plusieurs travaux de recherche [3-6].

III-1-1-Structure cristalline

L'identification des spectres de diffraction des rayons X se fait par comparaison avec des fiches internationales dite JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction standard) N° 00-006-0416. Ces fichiers comportent pour chaque raie caractéristique les positions angulaires ou les valeurs des distances interréticulaires, des intensités intégrées et des indices de Miller (hkl), le système cristallin et les paramètres de maille.

Les spectres de DRX des films avant recuit sont illustrés sur la figure III.1. Ces spectres montrent que tous les films sont polycristallins avec différents plans de diffraction : (222), (400) et (521), notons l'apparition de nouveaux plans de diffraction quand l'épaisseur augmente : (310), (321). On remarque qu'il n'y a aucun pic caractéristique de Sn, SnO ou SnO₂, ceci signifie que l'étain a remplacé l'indium dans le réseau cubique en position substitutionnelle [3,7].

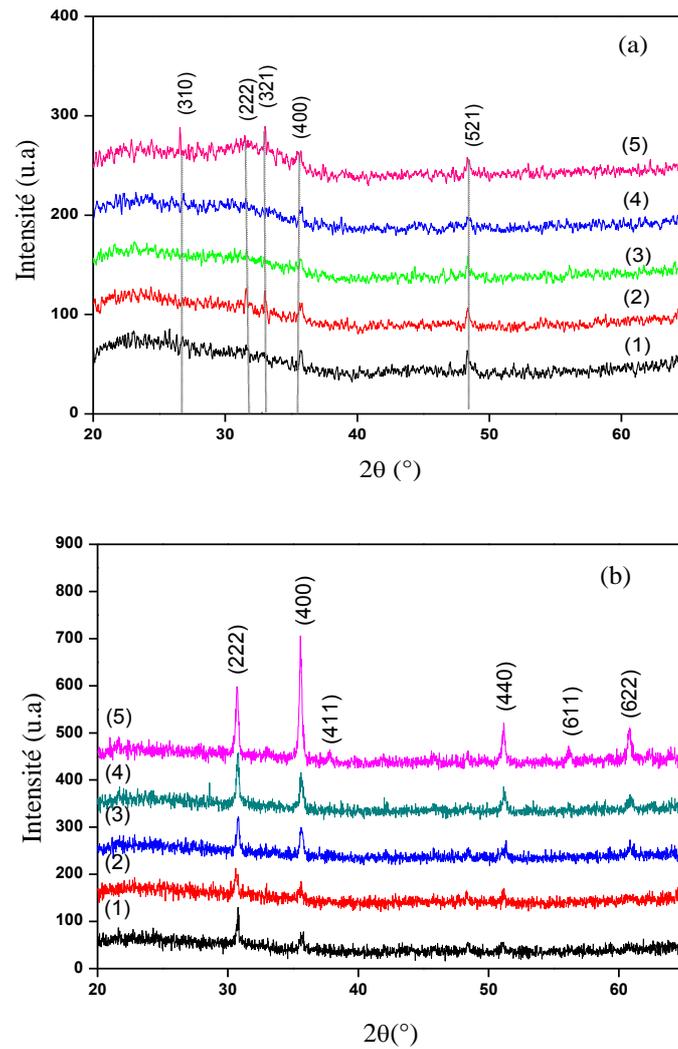


Fig.III.1 : Spectres de DRX des films ITO : (a) non recuits, (b) recuits à $T=400$ °C pendant 60 min, déposés à différentes épaisseurs : (1) 61 nm, (2) 128 nm, (3) 182 nm, (4) 264 nm, (5) 768 nm.

Une forte amélioration des propriétés structurales a été observée après recuit, où les pics sont devenus plus intenses comparés aux films avant recuit. Nous constatons aussi l'apparition de nouveaux pics (440) et (622) avec une intensité assez importante après recuit. De même, il n'y a pas de pics correspondants à Sn, SnO ou SnO₂, ou à une nouvelle phase (comme une phase possible à l'interface), donc le recuit n'a pas modifié la structure, mais il l'a amélioré (augmentation des intensités des pics et apparition de nouveau plan).

Afin de bien montrer l'effet de recuit sur la structure cristalline des films ITO, nous présentons dans la figure III.2 l'évolution de la structure cristalline avant et après recuit pour chaque épaisseur.

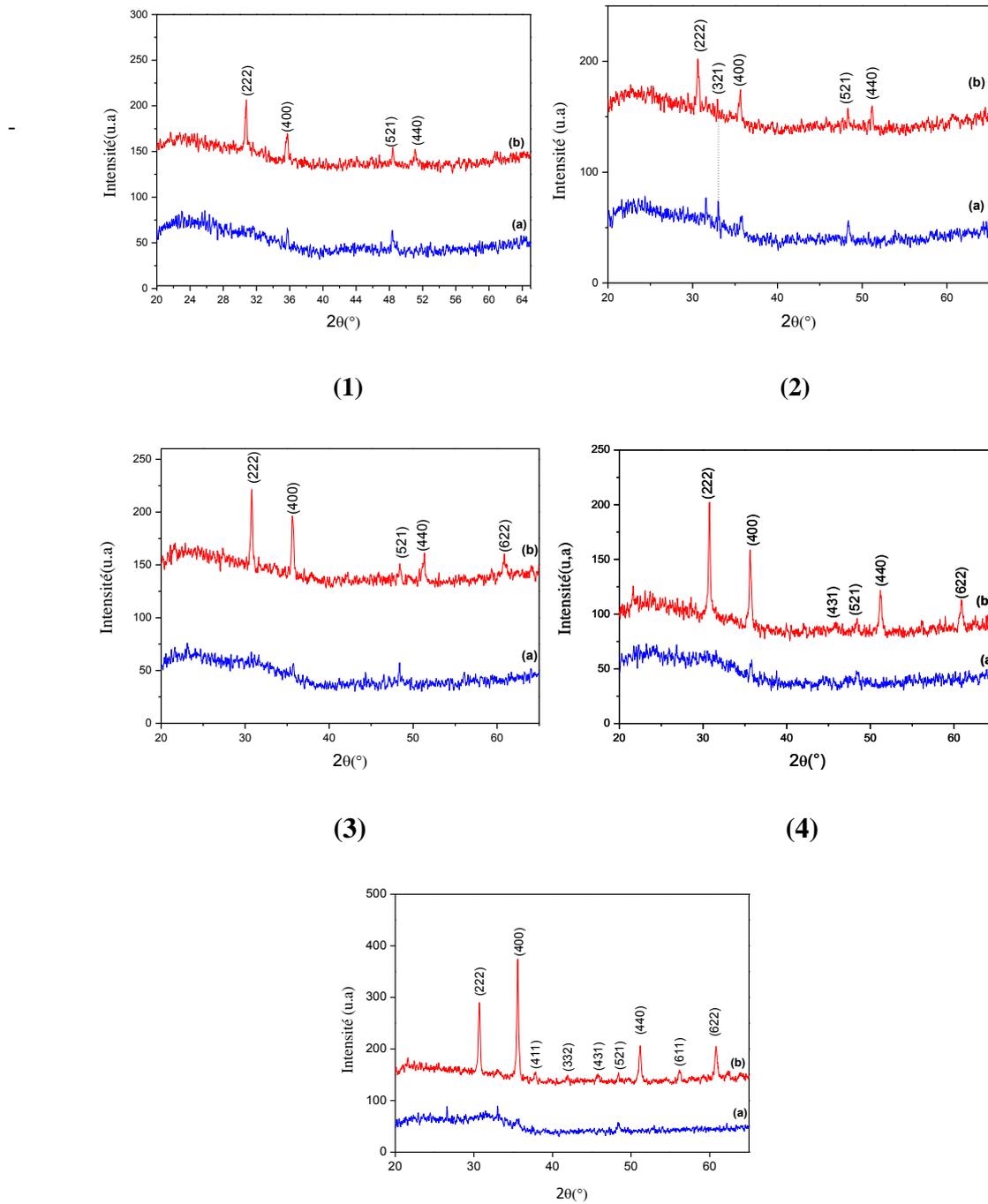


Fig.III.2 : Spectres de DRX des films ITO/Si (a) non recuits et (b) recuits pour différentes épaisseurs : (1) 61, (2) 128, (3) 182, (4) 264, (5) 768 nm.

III-1-2-Texture

Dans certains matériaux polycristallins, l'orientation n'est pas aléatoire et quelques orientations prédominent. Cette orientation préférentielle ou texture est due aux caractéristiques géométriques des cristaux ou des traitements thermiques effectués. La connaissance de la texture est importante, car elle influe sur les propriétés physiques du matériau. Dans les couches minces la texture dépend de la méthode et des conditions d'élaboration [8].

Les intensités des pics montrent que la plupart des films s'orientent suivant la direction $\langle 100 \rangle$. Notons qu'avant recuit les pics ont de faibles intensités, ceci ne facilite pas de déterminer la texture de tous les films. Il est intéressant de noter que dans des travaux antécédents sur l'ITO élaboré par pulvérisation RF sur des substrat de verre ont observé un changement de texture en fonction de l'épaisseur, et que la texture change de $\langle 100 \rangle$ à $\langle 111 \rangle$ pour des épaisseurs supérieures à 582 nm [1]. Pour nos films déposés sur substrats de silicium [9], la texture est suivant la direction $\langle 100 \rangle$ sur toute la plage d'épaisseur même pour le film épais (768 nm), ceci peut être attribué à la structure cristallographique du substrat : le Si avec l'orientation $\langle 100 \rangle$ dans le présent travail et le verre amorphe dans le travail sus-cité [1].

La figure III.1 (b), montre que l'intensité du plan (222) des films d'épaisseur allant de 61 nm à 265 nm est plus importante que celle suivant le plan (400). Un changement dans le rapport des intensités est remarquable pour le film d'épaisseur 768 nm, cependant le rapport I_{222} / I_{400} est inférieur à celui donné par les fichiers JCPDS, ce qui montre que l'orientation préférentielle est toujours suivant le plan (400). Donc nous concluons que le recuit ne conduit pas à un changement de texture, en effet il conduit à une forte orientation préférentielle suivant la direction $\langle 100 \rangle$.

III-1-3-Paramètre de maille

Le paramètre de maille est un facteur important, il permet de déduire des renseignements sur l'état des contraintes exercées sur la couche mince. La différence entre la valeur du paramètre de maille naturel (massif) et la valeur mesurée par la diffraction des rayons X nous donne des renseignements sur l'absence ou l'existence des contraintes, ainsi que le type de ces contraintes : compression si le paramètre de maille est inférieur à celui du massif, ou une dilatation si le paramètre est supérieur à ce dernier.

On déduit le paramètre de maille à partir des spectres de DRX en utilisant l'équation III-1 déduite à partir de la relation de Bragg, ainsi que la relation liant la distance interréticulaire aux indices de Miller (hkl) qui est donnée pour un système cubique par l'équation suivante :

$$a = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (\text{III.1})$$

Où : (h, k, l) sont les indices de Miller, θ est l'angle d'incidence et λ est la longueur d'onde des photons X incidents.

Les résultats du calcul du paramètre de maille pour les pics les plus intenses des différents spectres sont présentés dans la figure III.3. Nous constatons que le paramètre de maille pour le plan (400) qui correspond à l'orientation préférentielle est inférieur à celui de la poudre pour tous les films (le paramètre de maille du In_2O_3 poudre égale à 10.118 Å [10]). Nous concluons donc que nos films sont soumis à des contraintes de type compression pendant le dépôt. On remarque que d'une façon générale, le paramètre de maille augmente en fonction de l'épaisseur et il est devenu plus proche à celui du massif pour les épaisseurs élevées (voir Fig.III.3). Un résultat similaire a été signalé par Manavizadeh et al [3] où le paramètre de maille des films ITO préparés par pulvérisation RF sur des substrats de Si-p (100), est inférieur à celui de la poudre.

Un autre paramètre utilisé pour étudier les contraintes internes du film est la déformation définie par $\varepsilon = \frac{a - a_{\text{massif}}}{a_{\text{massif}}} \times 100\%$ où a et a_{massif} désignent les valeurs des paramètres de maille mesurés et celui du massif. Les valeurs de ε sont indiquées dans le Tableau III.1. Les valeurs ε sont toutes négatives et faibles (en valeurs absolues), inférieures à 1% pour tous les échantillons. Notons qu'avant recuit, les contraintes de compression sont faibles, après recuit elles décroissent en fonction de l'épaisseur, ce qui montre une relaxation et une diminution des contraintes.

Epaisseur (nm)	Stress ε (%)		Rugosité RMS (nm)	
	RT	T=400 °C	RT	T=400 °C
61	-0.87	-0.67	5.6	4.98
128	-0.67	-0.37	0.82	1.36
182	-0.77	-0.37	1.62	1.92
264	-0.77	-0.47	2.40	2.66
768	-0.47	-0.28	2.89	4.32

Tableau III.1 : les valeurs du stress ε (%) et de la rugosité RMS (nm) des films ITO/Si avant et après recuit.

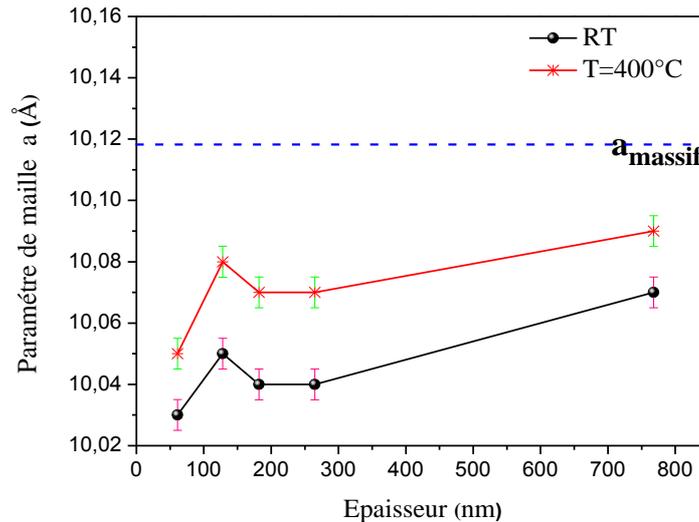


Fig.III.3 : Évolution du paramètre de maille en fonction de l'épaisseur des films ITO avant et après recuit à T= 400 °C pendant 60 min.

III-1-4- Taille des grains

L'analyse par DRX est un outil important pour étudier la croissance cristalline d'une couche mince, il nous permet de calculer la taille des grains qui peut avoir un rôle important dans l'étude des propriétés physiques des matériaux. La taille des grains est déterminée à partir de la relation de D. Scherrer [11] :

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

λ est la longueur d'onde des RX égale à 1.54056 Å dans notre cas. θ est l'angle de diffraction des RX. $\Delta 2\theta$ est la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction qui s'exprime en radians. Nous avons calculé la taille des grains pour l'orientation (400) vue son apparition dans tous les spectres et qui représente l'orientation préférentielle de nos échantillons. La figure III.4 représente l'évolution de la taille des grains en fonction de l'épaisseur. Nous observons une diminution importante de D= 42,5 nm à D= 16,7 nm pour les deux premières épaisseurs, ensuite D semble se stabiliser pour les autres épaisseurs. Le recuit a entraîné une augmentation de D pour la plupart des échantillons.

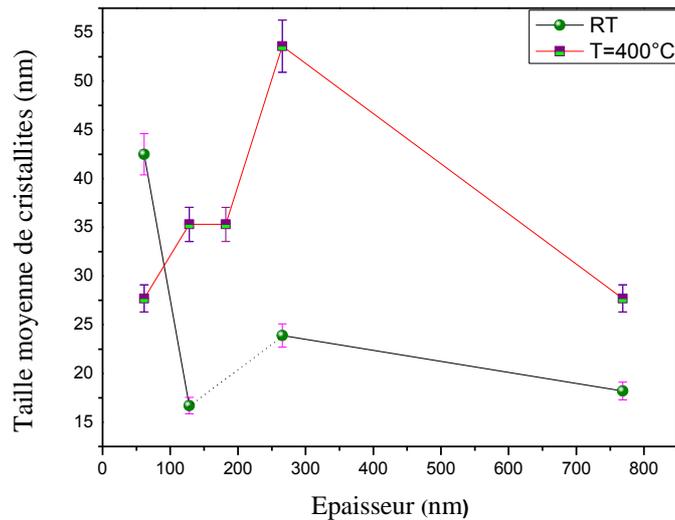


Fig.III.4 : Évolution de la taille des grains en fonction de l'épaisseur des films ITO avant et après recuit à T= 400 °C pendant 60 min.

En conclusion, l'étude des propriétés structurales des films ITO déposés sur des substrats de silicium, montre que tous les échantillons sont polycristallins et s'orientent suivant la direction $\langle 100 \rangle$, nous constatons une amélioration de la structure en fonction de l'épaisseur où il y a de nouveaux pics qui apparaissent. Le paramètre de maille est inférieur à celui de la poudre, et sa valeur augmente en fonction de l'épaisseur.

Une forte amélioration de la structure cristalline après recuit pour tous les échantillons où on note une augmentation des intensités de tous les pics sans changement de texture. Le paramètre de maille augmente pour la plupart des échantillons pour s'approcher de la valeur du massif, les contraintes ont donc diminué. La taille des grains devient plus grande après traitement thermique.

III-2-Morphologie de la surface

Les figures 5 et 6 illustrent la morphologie de surface des films ITO/Si à différentes épaisseurs avant et après recuit (à T = 400 °C pendant 1 h). Des exemples d'images MEB de surface sont présentés avec la micrographie MEB en coupe transversale pour le film ITO d'épaisseur 264 nm. La micrographie de la section transversale est montrée dans la première image où des grains de structure colonnaire sont visibles.

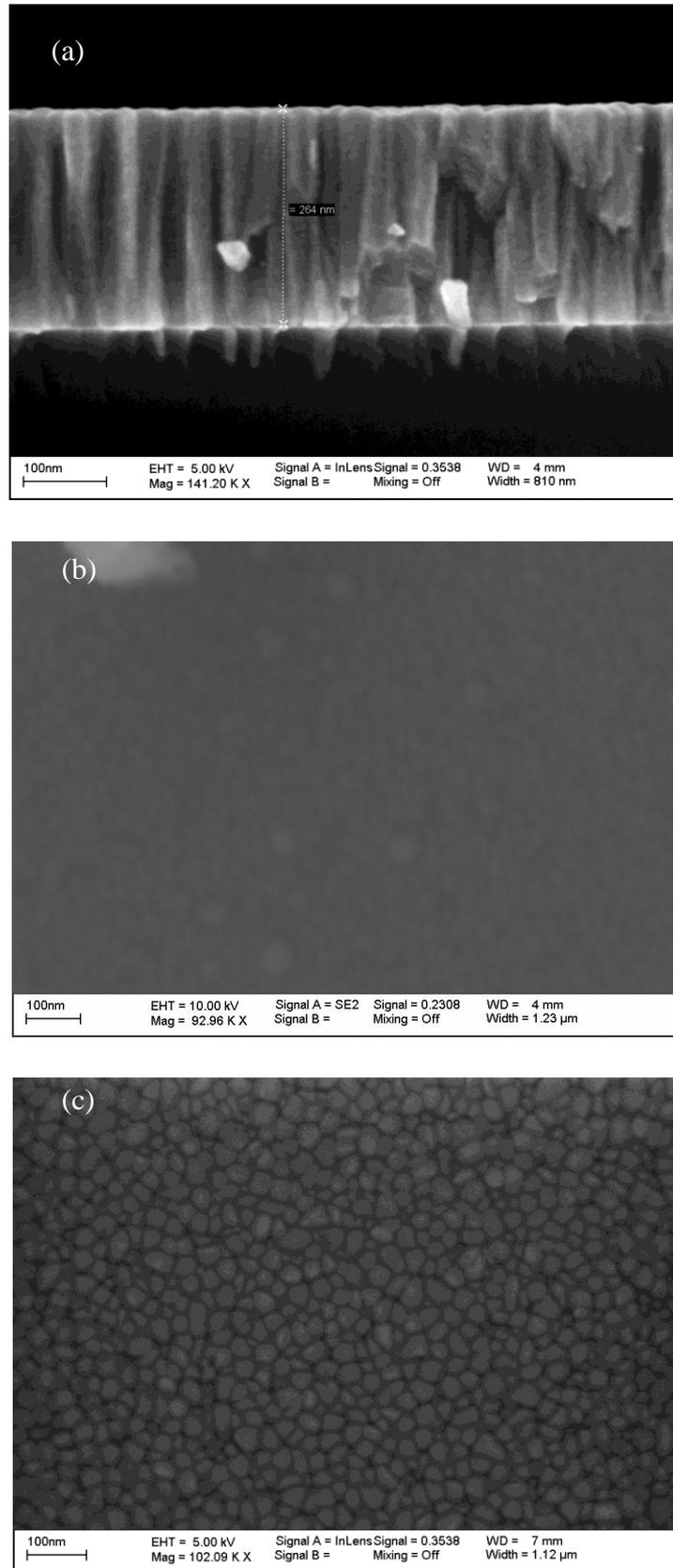


Fig.III.5 : Images MEB du film ITO/Si d'épaisseur 264 nm : (a) section- transversale (b) avant recuit (c) après recuit.

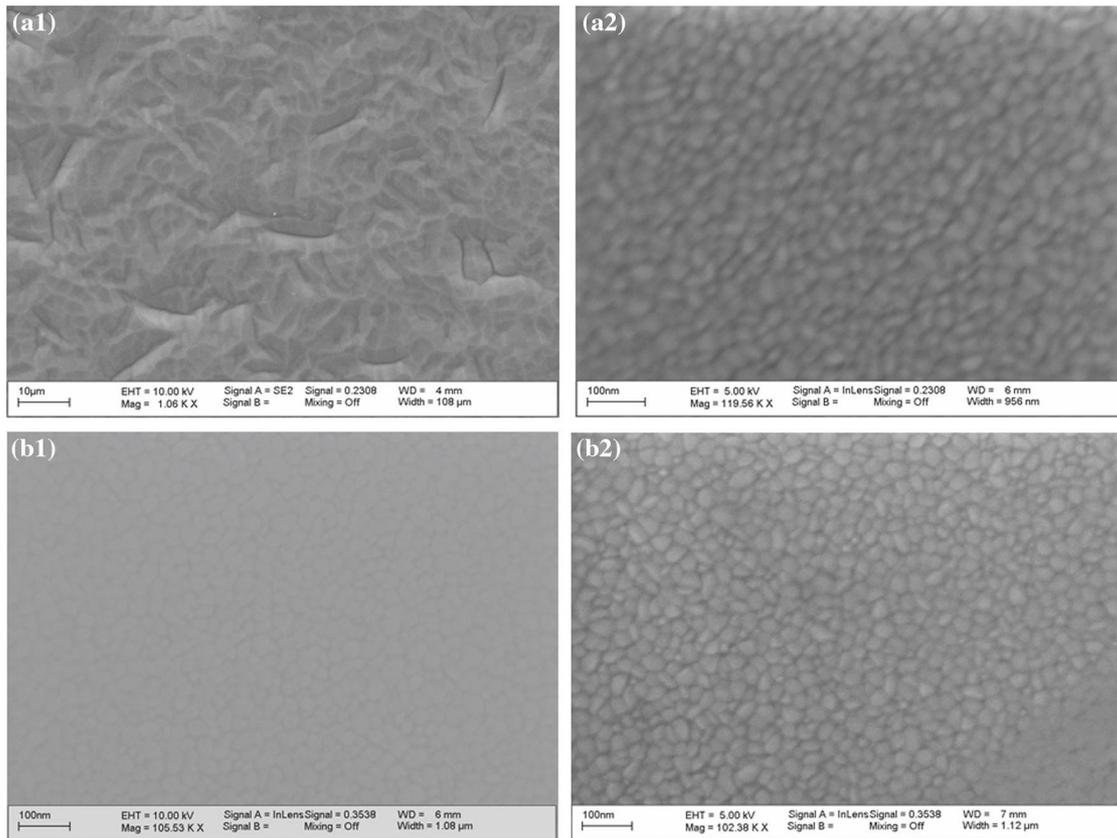


Fig.III.6 : Images MEB des films ITO/Si pour des épaisseurs : (a) 182 et (b) 768 nm : (1) avant et (2) après recuit.

L'étude de la morphologie par MEB confirme la nature polycristalline des films ITO et montre que la structure est lisse avec l'existence de petits grains (Fig.III.5b). Après recuit, l'image MEB montre que la structure est également lisse avec des grains plus gros (Fig.III.5c), confirmant le comportement des valeurs D déduites à partir des spectres de DRX.

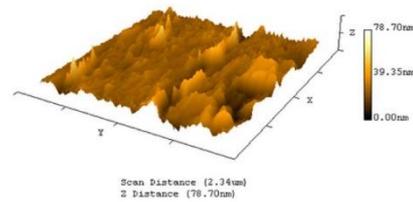
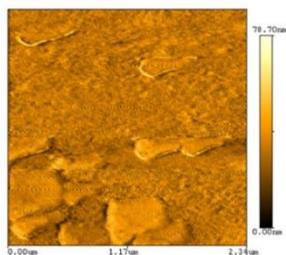
Des images typiques AFM des films ITO/Si avant et après recuit sont présentées sur la figure III.7 et la figure III.8 respectivement. La figure illustre les images 2D et 3D AFM des films ITO à différentes épaisseurs. L'analyse par le microscope à force atomique donne des informations sur la morphologie des films ITO où la surface apparaît lisse avec l'existence des grains de forme pyramidale. Les valeurs de la rugosité RMS des films ITO avant recuit sont mentionnées dans le tableau III.1. On remarque que l'échantillon de faible épaisseur ($e = 61$ nm) a une valeur relativement élevée (5,6 nm), notons aussi une augmentation monotone de la rugosité de 0,82 nm à 2,89 nm lorsque l'épaisseur croît de 128 à 768 nm. La valeur de RMS de l'échantillon d'épaisseur 128 nm (ayant la plus faible valeur de la rugosité RMS égale à 0,82

nm) est comparable à celle (RMS=0,71 nm) obtenue par pulvérisation cathodique magnétron DC rapportée par Song et al [5]. Cependant, notre valeur (0,82 nm) [9] est très faible comparée à celle rapportée par Kim et Gulmor [12] égale à 3,90 nm pour des films ITO/Verre préparés par pulvérisation cathodique RF. Pour l'ITO/verre pulvérisé RF [1], la valeur de RMS est 3,90 nm pour $e = 699$ nm comparée à 2,90 nm trouvée dans le présent travail [9] pour le film d'épaisseur 768 nm ; Par conséquent, la rugosité de surface est plus petite pour un substrat en Si que pour un substrat en verre, ceci est peut-être dû aux différents modes de croissance sur verre et sur Si.

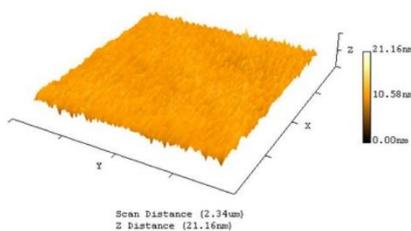
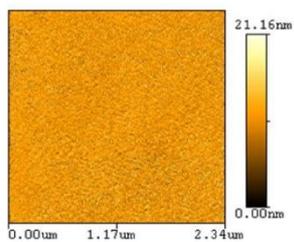
La rugosité RMS des films augmente après recuit, où ces valeurs pour les films non recuits sont comprises entre 0,82 et 2,89 nm (à l'exclusion de l'échantillon le plus mince), tandis qu'après recuit, les valeurs sont variées entre 1,36 nm et 4,32 nm (voir le tableau III.1).

Il convient de noter le comportement du film le plus mince (61 nm), qui semble être différent de celui des autres échantillons. Il se caractérise par une valeur très élevée (5,6 nm) par rapport aux autres échantillons où les valeurs de RMS augmentent de façon monotone de 0,82 (pour $e = 128$ nm) à 2,89 nm ($e = 768$ nm). De plus, l'échantillon d'épaisseur 61 nm a une valeur de D assez élevée (42,5 nm) par rapport aux autres échantillons, où D est compris entre 16,7 et 23,9 nm. Rappelons que cet échantillon a été fabriqué à la puissance la plus faible (75 W) et à la vitesse de dépôt la plus faible (6,1 nm/min). Ainsi que, nous pensons que cette différence par rapport à la tendance d'autres échantillons n'est probablement pas due à l'épaisseur, mais à la puissance et à la vitesse de dépôt. Par ailleurs, même si l'échantillon d'épaisseur 128 nm a été créé à une puissance de 100 W, inférieure à celle des trois autres échantillons (125 W), son comportement s'intègre bien dans la tendance des autres échantillons, c'est-à-dire qu'aucun effet de puissance n'est observé entre les échantillons réalisés à 125 et 100 W, contrairement à celui réalisé à 75 W.

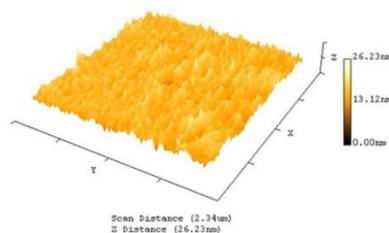
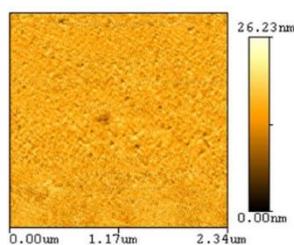
(a)



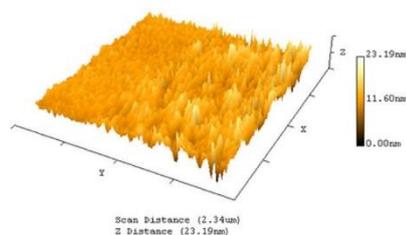
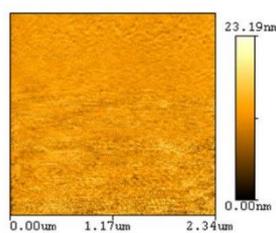
(1)



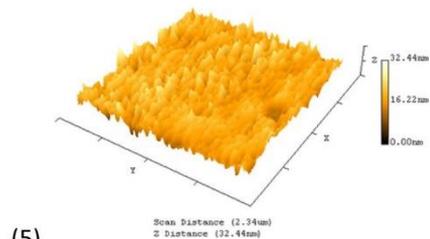
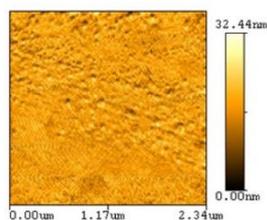
(2)



(3)



(4)



(5)

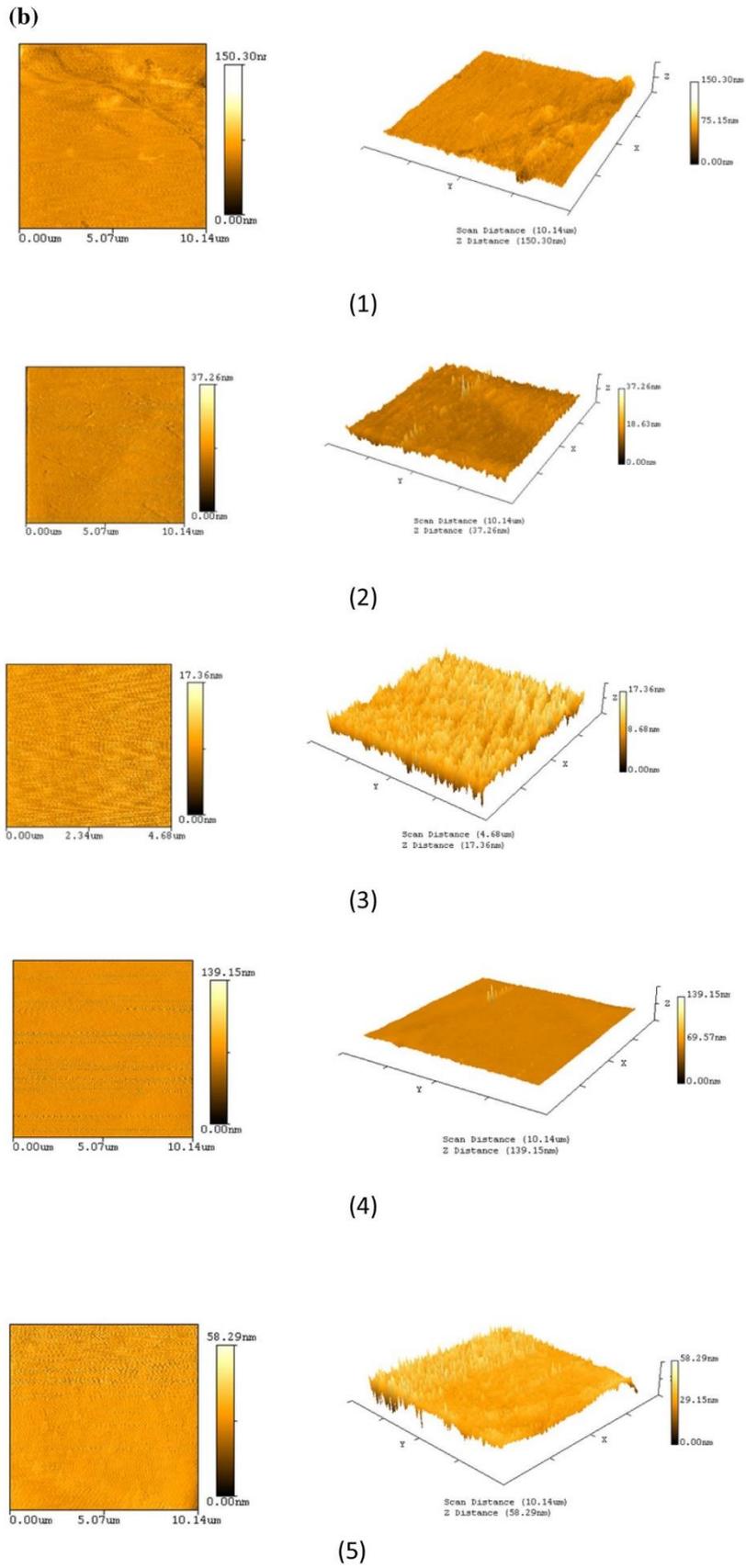


Fig.III.7 : Images AFM (2D et 3D) des films ITO/Si (a) avant recuit (b) après recuit à différentes épaisseurs : (1) 61, (2) 128, (3) 182, (4) 264 et (5) 768 nm.

III-3-Caractérisation électrique

Nous avons regroupé dans le tableau III.2 les propriétés électriques (la concentration en surface et en volume, la résistivité, la magnétorésistance et la mobilité) des films ITO avant et après recuit, mesurées par un montage à effet Hall. L'évolution de la résistivité électrique ρ en fonction de l'épaisseur est représentée dans la figure III.8.

Epaisseur (nm)	Concentration $\times 10^{19}$ (/cm ³)		Concentration $\times 10^{15}$ (/cm ²)		Résistivité $\times 10^{-4}$ (Ω .cm)		Magnétorésistance (Ω)		Mobilité (cm ² /V)	
	RT	T=400 °C	RT	T=400 °C	RT	T=400 °C	RT	T=400 °C	RT	T=400 °C
61	18.11	36.94	1.11	2.27	37.54	5.52	0.37	0.15	9.18	30.72
128	3.31	44.93	0.42	5.76	42.04	5.53	0.82	0.01	44.81	27.44
182	1.56	69.28	0.28	12.61	58.29	5.61	1.23	0.03	68.56	16.07
264	1.21	76.44	0.32	20.29	85.43	6.93	1.09	0.02	60.48	11.79

Tableau III.2 : Propriétés électriques : la concentration en volume n , la concentration en surface n_s , la résistivité électrique ρ , la magnétorésistance et la mobilité μ en fonction de l'épaisseur des films ITO/Si avant et après recuit à $T = 400$ ° C pendant 1 heure.

On note que pour les films non recuits la résistivité électrique ρ augmente avec l'augmentation de l'épaisseur (voir Fig.III.8). Cette tendance est opposée à celle que l'on pourrait attendre pour les couches minces à cause de la diffusion à la surface. De plus, la diffusion à la surface n'est pas le facteur le plus important pour les valeurs ρ dans cette gamme d'épaisseur. D'autre part, nous voyons une corrélation entre ρ et la taille des grains D . En effet, lorsque D diminue, ρ augmente pour la plupart des échantillons. Ceci indique que la diffusion aux joints de grains est l'origine majeure du comportement de ρ . Cependant pour l'échantillon d'épaisseur 264 nm, on observe une augmentation de D (par rapport à l'échantillon d'épaisseur 128 nm) ainsi qu'une augmentation de la résistivité électrique ; pour ce cas particulier, la diffusion des joints de grains ne peut pas expliquer ce comportement. D'autres mécanismes tels que les défauts ou les impuretés pourraient être responsables de l'augmentation de ρ pour cet échantillon.

Après recuit, on observe une forte diminution de ρ (voir Fig.III.8), jusqu'à une valeur qui est de l'ordre de $5.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$; nous voyons une petite augmentation de 5,52 à $6,93 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ lorsque e augmente de 61 à 264 nm, si on tient compte les incertitudes de mesure, la

valeur de ρ semble être indépendante de l'épaisseur. Le recuit a conduit à une augmentation de D et à une diminution de ρ , confirmant que la diffusion aux joints de grains affecte les valeurs de ρ . Notons que si la diffusion aux joints de grains peut expliquer la variation de la résistivité électrique avant et après recuit, elle n'est pas suffisante pour expliquer le comportement électrique en fonction de l'épaisseur, d'autres mécanismes doivent également être considérés tels que les défauts et les impuretés. La texture plus forte après le recuit pourrait contribuer à la diminution de ρ , ceci a été étudié précédemment pour les couches minces ITO/verre élaborées par pulvérisation cathodique RF [1].

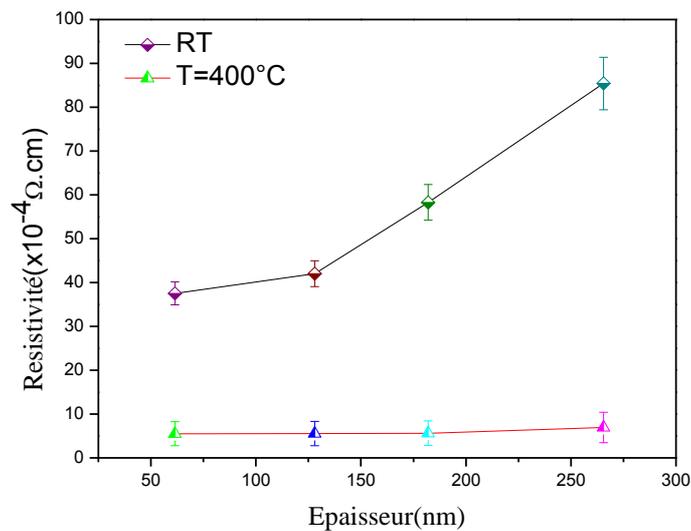


Fig.III.8 : Résistivité électrique en fonction de l'épaisseur des films ITO/Si avant et après recuit à $T=400^\circ\text{C}$ pendant une heure.

A titre de comparaison, on cite le travail de Manavizadeh et al [7] qui ont montré que la résistivité diminue de $19 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ à $1 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ après recuit dans l'air à $T = 400^\circ\text{C}$ pour les films ITO déposés par pulvérisation cathodique RF sur substrat de verre. Song et al [5] ont élaboré l'ITO/verre (d'épaisseur 200nm) par pulvérisation magnétron, ils ont trouvé que les films ITO recuits à 600°C ont une résistivité de $1,6 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$. Balasundarabhu et al [4] ont étudié l'effet du recuit des films ITO/Si pulvérisés par magnétron DC, ils ont montré que le recuit à une température allant jusqu'à 300°C améliorait les propriétés du film, tel qu'une diminution de la résistivité électrique ρ . Cependant, ils affirment que le recuit à 400°C conduit à une augmentation de ρ à environ $7,5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ pour un échantillon d'épaisseur 300 nm, cette augmentation est attribuée par les auteurs à une compensation de lacune d'oxygène [4].

Remarquons que pour des épaisseurs proches à 300 nm, nos échantillons présentent une résistivité comparable à celle rapportée [9].

La magnétorésistance est le changement de la résistance électrique ΔR lors de l'application d'un champ magnétique, c'est-à-dire $\Delta R = R(H) - R(0)$. La magnétorésistance est généralement plus importante pour les matériaux ferromagnétiques. Des travaux récents ont été effectués sur l'ITO dopé avec un élément ferromagnétique [13]. Les valeurs de ΔR sont indiquées dans le tableau III.2. Il y a une augmentation globale de la magnétorésistance avec e pour les échantillons non recuits dans la plage de 0,37 à 1,23 Ω . Cette tendance est identique à celle de ρ avec e . Après recuit, il y a une diminution de la magnétorésistance pour tous les échantillons.

La concentration des porteurs de charge n a été déduite en mesurant la tension de Hall V_H donnée par [14] :

$$V_H = R_H \frac{I}{e} B \quad (\text{III.3})$$

Où I est le courant (égal à 1 mA dans la présente travail), e l'épaisseur du film et B l'induction magnétique appliquée perpendiculairement au plan du film, $B = 0,56$ T ; la constante de Hall R_H est donnée par :

$$R_H = \frac{1}{nq} \quad (\text{III.4})$$

q c'est la charge, n est la concentration.

La concentration des porteurs de charge passe de 18,11 à $1,21 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ lorsque e augmente de 61 à 264 nm dans les échantillons non recuits (voir le tableau III.2).

Après recuit on note une augmentation de n pour toutes les épaisseurs et nous remarquons qu'il y a une augmentation monotone de n avec e ; cette variation de n avec e pour les échantillons recuits est opposée à celle des échantillons non recuits. De plus on observe que l'augmentation de n après recuit est suivie par une diminution de ρ . La variation de n semble être due à celle de la résistivité électrique, comme cela a été souligné dans certaines études, montrant que plus la résistivité est faible, plus la concentration n est élevée. Cependant, cette tendance n'est pas valable pour la variation de n et ρ avec e pour les films recuits. En effet,

lorsque e augmente de 61 à 264 nm, on observe une forte augmentation de n et une légère augmentation de ρ .

Les valeurs de la concentration en surface n_s sont indiquées dans le tableau III.2 montrent qu'en fonction de l'épaisseur, n_s diminue pour les films non recuits mais elle augmente de façon monotone pour les films recuits. Ce comportement est similaire à celui de n avec e . Le recuit a conduit à une augmentation de n_s pour tous les échantillons. Il y a une diminution globale de n_s de 1.11 à $0.32 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ pour les films non recuits et une augmentation monotone de 2.27 à $20.29 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ pour les films recuits lorsque e croit de 61 à 264 nm.

La mobilité du porteur μ est donnée par la relation suivante [15] :

$$\mu = \frac{R_H}{\rho} \quad (\text{III.5})$$

Le tableau III.2 montre que lorsque e augmente, il y a une augmentation de la mobilité μ des films non recuits et une diminution (de $30,72$ à $11,79 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) pour les films recuits. Le recuit a conduit à une diminution de μ pour tous les échantillons, à l'exception du film le plus mince réalisé à la puissance la plus faible. De plus, nous notons une relation inverse entre n et μ . Pour les échantillons non recuits, lorsque e augmente, n diminue et μ augmente, mais pour les échantillons recuits, la tendance s'inverse, e augmente, n augmente et μ diminue. Alors que l'effet du recuit a conduit à une augmentation de n et une diminution de μ . Ainsi que, les valeurs de la mobilité semblent être dictées par celles de la concentration des porteurs de charge. L'origine de la dépendance de n et μ avec l'épaisseur peut dépendre de plusieurs facteurs tels que la texture ; des travaux indiquent que n et μ des couches minces ITO peuvent augmenter avec l'épaisseur pour une texture et diminuer pour une autre [14], c'est-à-dire qu'un changement de texture peut avoir un effet sur ces paramètres, comme indiqué par Agashe et al [16]. Dans le présent travail [9], nous avons noté que le recuit a affecté la texture (la texture $\langle 100 \rangle$ devient plus forte). Cela peut être a changé la dépendance de n et μ avec l'épaisseur.

Conclusion

Les films ITO ont été étudiés dans la gamme d'épaisseur de 61 à 768 nm. Tous ces films sont polycristallins avec la texture $\langle 100 \rangle$, et ils ont subi une compression qui diminue avec la croissance de e . On note une diminution globale de la taille des grains D lorsque e augmente, à

l'exception de l'échantillon de 264 nm d'épaisseur qui présente une légère augmentation de D . La surface de ces films apparaît lisse avec des grains de forme pyramidale où les valeurs de la rugosité RMS augmentent avec e . La résistivité électrique ρ augmente avec la croissance de e , ceci indique que la diffusion à la surface peut ne pas être l'origine majeure du comportement de ρ dans cette gamme d'épaisseur. Lorsque e augmente, la concentration des porteurs de charge n diminue, tandis que la mobilité μ et la magnéto-résistance augmentent. Le recuit à 400 °C dans l'air libre améliore la structure cristalline et conduit à une texture $\langle 100 \rangle$ plus forte. Une diminution des contraintes et une augmentation de la taille des grains et des valeurs de RMS après recuit. Ces changements structuraux ont affecté les propriétés électriques, avec une diminution de ρ , μ et de la magnéto-résistance, et une augmentation de n . La diminution de ρ pourrait être attribuée à l'augmentation de la taille des grains (diffusion aux joints de grains) et à une forte texture, alors que la diminution de μ est probablement due à l'augmentation de n plutôt qu'à la diminution de ρ . Les variations de n et μ avec e sont différentes, avant et après recuit. Avant recuit, lorsque e augmente, n diminue et μ augmente, cependant après recuit, la tendance s'inverse.

Références bibliographiques

- [1] Kerkache L, Layadi A, Doghache H and Riemens R (2006) *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39** 184
- [2] Kerkache L, Layadi A and Mosser A (2009) *J. Alloys Compd.* **485** 46
- [3] Manavizadeh N, Boroumand F A, Asl-Soleimani E, Raissi F, Bagherzadeh S, Khodayari A, Rasouli M A (2009) *Thin Solid Films* **517** 2324
- [4] Balasundaraprabhu R, Monakhov E V, Muthukumarasamy N, Nilsen O, Svenss B G (2009) *Mater. Chem. Phys.* **114** 425
- [5] Song S, Yang T, Liu J, Xin Y, Li Y and S Han S (2011) *Appl. Surf. Sci.* **257** 7061
- [6] Mohammadi Gheidari A, Behafarid F, Kavei G, Kazemzad M (2007) *Mater. Sci. Eng. B* **136** 37
- [7] Manavizadeh N, Khodayari A, Asl Soleimani E, Bagherzadeh S and Maleki M H (2009) *Iranian J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)* **28** 57
- [8] Rousseau J-J and Gibaud A (2007) *Cristallographie géométrique et radiocristallographie*. Dunod (Paris)
- [9] Lebbad A, Kerkache L, Layadi A, LEROY F, Alshehri B and Dogheche E (2018) *Bull. Mater. Sci.* **41** 74
- [10] Sandoval-Paz M G and Ramirez-Bon R (2009) *Thin Solid Films* **517** 2596
- [11] Eberhart J P (1989) *Analyse structural et chimique des matériaux*. Bordas (Paris)
- [12] Kim H and Gilmore C M (1999) *J. Appl. Phys.* **86** 6451
- [13] Shen L, Ren Y, Yang D, Xing Y, Sun G, Liu J et al (2015) *J. Alloys Compd.* **632** 218
- [14] Guittoum A, Kerkache L and Layadi A (1999) *Euro. Phys. J. Appl. Phys.* **7** 201
- [15] Zheng H, Li L, Sun Z, Yu S and Luo W (2016) *Appl. Surf. Sci.* **362** 230
- [16] Agashe C and Mahamuni S (1995) *Semicond. Sci. Technol.* **10** 172

Chapitre IV :
Etude des propriétés
physiques des films
ZnO/Verre, AZO/Verre et
AZO/Si (111)

Chapitre IV :

Etude des propriétés physiques des films ZnO/Verre, AZO/Verre et AZO/Si (111)

Introduction	73
IV-1-Propriétés physiques des films ZnO/Verre	73
IV-1-1-Caractérisation structurale	73
IV-1-1-1-Structure cristalline.....	73
IV-1-1-2-Texture.....	74
IV-1-1-3-Paramètres de maille.....	75
IV-1-1-4-Taille des grains.....	76
IV-1-2- Morphologie de la surface	76
IV-1-3-Caractérisation optique	78
IV-1-4-Caractérisation électrique	82
IV-2-Propriétés physiques des films AZO/Verre	83
IV-2-1-Caractérisation structurale	83
IV-2-1-1-Structure cristalline.....	83
IV-2-1-2-Texture.....	85
IV-2-1-3-Paramètres de maille.....	86
IV-2-1-4-Taille des grains.....	88
IV-2-2- Morphologie de la surface	89
IV-2-3-Caractérisation optique	91
IV-2-4-Caractérisation électrique	95
IV-3-Propriétés physiques des films AZO/Si	97
IV-3-1-Caractérisation structurale	97
IV-3-1-1-Structure cristalline.....	97
IV-3-1-2-Texture.....	99
IV-3-1-3-Paramètres de maille.....	100
IV-3-1-4-Taille des grains.....	101
IV-1-2- Morphologie de la surface	102
IV-1-4-Caractérisation électrique	106
Conclusion	107
Références bibliographiques	109

Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude des propriétés physiques des films ZnO/Verre, AZO/Verre et AZO/Si (111) déposés par la méthode sol-gel (dip-coating) à différentes couches. L'effet de l'épaisseur, l'effet du dopage en Aluminium (1,5%), ainsi que l'effet du substrat sur ces propriétés sont les trois paramètres étudiés. Ce chapitre est composé de trois parties essentielles :

La première partie concerne l'étude des propriétés physiques (structurales, morphologiques, optiques et électriques) des films ZnO déposés sur substrat de verre en fonction de l'épaisseur.

La deuxième partie aborde l'étude des propriétés physiques (structurales, morphologiques, optiques et électriques) des films ZnO dopés en Al déposés sur verre en fonction de l'épaisseur et du dopage.

La dernière partie est réservée à l'étude des propriétés physiques (structurales, morphologiques et électriques) des films ZnO dopés Al déposés sur silicium (111) en fonction de l'épaisseur, ainsi que l'effet du substrat.

IV-1-Propriétés physiques des films ZnO/Verre

IV-1-1-Characterisation structurale

IV-1-1-1-Structure cristalline

Les spectres de diffraction des Rayons X des films ZnO élaborés sont représentés sur la Figure IV.1.1. L'identification des pics sur les diagrammes de DRX se fait par comparaison aux données de la fiche JCPDS de code de référence 00-005-0664. Notons que la numérotation des échantillons est la suivante : 5,7,9,11 et 13, qui correspond aux nombres de couches élaborés.

Ces diagrammes montrent l'existence de différents pics avec des intensités variables correspondants aux plans de diffractions suivants : (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) et (201). Ceci indique que nos films sont polycristallins avec une structure hexagonale Wurtzite. Cette structure a été signalée par plusieurs auteurs [1,2]. Nous remarquons que le plans (101) dont l'intensité domine pour tous les films à l'exception de l'échantillon 11 où l'intensité de ce dernier diminue.

AZO/Si (111)

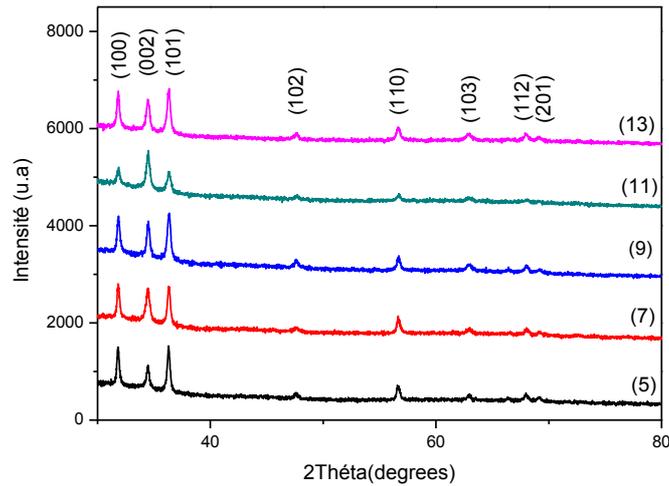


Fig.IV.1.1 : Spectres de DRX des films ZnO/Verre déposés à différentes épaisseurs : (5) 523, (7) 699, (9) 810, (11) 1042, et (13) 1180 nm.

IV-1-1-2-Texture

Pour certains matériaux polycristallins, la croissance des cristallites se fait suivant une direction cristallographique appelée orientation préférentielle ou texture. Cette texture se traduit par une intensité plus importante d'un plan de diffraction par rapport à celle de la fiche JCPDS. Elle influe sur les propriétés physiques du matériau. Pour les couches minces la texture dépend de la méthode et des conditions d'élaboration [3].

Le tableau IV.1 présente les rapports des intensités $I(100)/I(101)$ et $I(002)/I(101)$ en fonction de l'épaisseur des films. Les épaisseurs sont calculées à partir des spectres de transmission en utilisant la méthode des enveloppes qui sera détaillée par la suite.

Echantillon (Nombre de couches)	Epaisseur (nm)	Nos films	Massif	Nos films	Massif	Texture
		$I_{(100)} / I_{(101)}$	$I_{(100)} / I_{(101)}$	$I_{(002)} / I_{(101)}$	$I_{(002)} / I_{(101)}$	
5	523	0.78	0.71	0.44	0.56	<101>
7	699	0.93		0.91		<002>
9	810	0.73		0.7		<002>
11	1042	0.76		1.69		<002>
13	1180	0.74		0.67		<002>

Tableau IV.1.1: Variation des rapports des intensités des pics dominants en fonction de l'épaisseur des films ZnO/Verre.

On remarque que l'échantillon cinq de faible épaisseur a une texture suivant le plan (101), cette texture est la même que celle du ZnO massif. Cependant pour les échantillons 7, 9,11 et 13, un changement de l'orientation préférentielle est signalé où elle devient suivant le plan (002), ceci indique clairement que ces films ZnO sont orientées selon l'axe c qui est perpendiculaire au substrat, donc la croissance de ces couches se fait perpendiculairement au substrat. Nous constatons qu'il n'y a pas une évolution claire de la texture en fonction de l'épaisseur. Notons que la plus grande valeur du rapport $I_{(002)} / I_{(101)}$ correspond à l'échantillon 11 d'épaisseur 1042 nm , ce qui montre que ce film s'oriente fortement suivant le plan (002).

A titre de comparaison Musat et al [4] ont trouvé que les films ZnO préparé par dip-coating à différentes vitesses ont une orientation préférentielle suivant le plan (002) pour des épaisseurs variantes entre 140 et 190 nm.

Ohyama et al [5] ont élaborés des films ZnO par dip-coating, ces films sont fortement orientés suivant le plan (002). De même Alfaro et al [6], ont préparé une série de quatre échantillons ZnO/Verre (1,2,3 et 4couches) pour des épaisseurs allant de 500 à 900 nm (épaisseurs comparables à nos films) par dip-coating. Ils montrent que les films de couches 2et 4 couches présentent une orientation préférentielle suivant l'axe c.

L'orientation suivant l'axe c des cristallites ZnO est souhaitable pour différentes applications où l'anisotropie cristallographique est une condition préalable, par exemple pour les diodes lasers à semi-conducteurs à courte longueur d'onde et les dispositifs acousto-optiques ou acoustiques de surface piézoélectriques [7].

IV-1-1-3-Paramètres de maille

Le tableau IV.1.2 regroupe les valeurs des paramètres de maille a et c, le stress ϵ_a et ϵ_c , la taille des grains (D) déterminées pour les pics les plus intenses et la rugosité RMS des films ZnO déposés sur verre, où les paramètres de maille a et c, le stress et la taille des grains sont calculés de la même manière que les films ITO (chapitre précédant), rappelons que le ZnO à une structure hexagonale, les paramètres de maille sont donnés par [3] :

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

Epaisseur (nm)	a (Å)	c (Å)	ϵ_a (%)	ϵ_c (%)	D(nm)			RMS (nm)
					(100)	(002)	(101)	
523	3,251	5,205	0.06	0	92	36	131	9.4
699	3,246	5,205	-0,09	0	129	46	36	17.8
810	3,245	5,202	-0,12	-0,06	36	41	59	43.75
1042	3,240	5,198	-0,28	-0,13	81	36	65	20.37
1180	3,247	5,203	-0,06	-0,04	108	93	179	52

Tableau IV.1.2: Paramètres structuraux des films ZnO/Verre pour différentes épaisseurs.

Les valeurs des paramètres de maille a et c calculées en utilisant les spectres de DRX, sont légèrement inférieures à ceux du massif (a = 3.249 Å et c = 5.205 Å), sauf le premier film qui présente une valeur de a légèrement supérieur à celui du massif. Ce qui montre que nos films sont soumis à des contraintes pendant le dépôt. Le type de ces contraintes est déterminé par les valeurs de stress mentionnés sur le tableau IV.1.2, ces valeurs montrent que le premier a subi une dilatation sur le paramètre a. Cependant les autres films ont subi pratiquement une compression sur les deux paramètres.

IV-1-1-4-Taille des grains

Les valeurs de la taille des grains D(nm) des films ZnO/Verre reportées sur le tableau IV.1.2 montrent que D varie entre 36 et 93 nm pour le plan (002) où la plus grande valeur égale à 93 nm correspondant à l'échantillon d'épaisseur la plus élevée (1180 nm). Pour les plans (100) et (101) D est comprise entre 36 et 179 nm, ces valeurs sont plus grandes que celles trouvées pour le plan (002). En comparaison avec d'autres auteurs, nous remarquons que nos échantillons présentent des tailles des grains plus importantes que celles obtenues par Alfaro et al [6] qui ont trouvé une taille des grains égale à 3,17 nm pour le film d'épaisseur 900 nm, alors que Shivaraj et al [2] ont trouvé des valeurs de la taille des grains plus importantes à nos valeurs allant jusqu'à 312 nm pour l'échantillon recuit à 500 °C.

IV-1-2-Morphologie de la surface

Les images typiques des films ZnO/Verre obtenues par AFM sont présentées sur la figure IV.1.2. Cette figure illustre les images 2D et 3D AFM des films ZnO déposés à différentes épaisseurs.

AZO/Si (111)

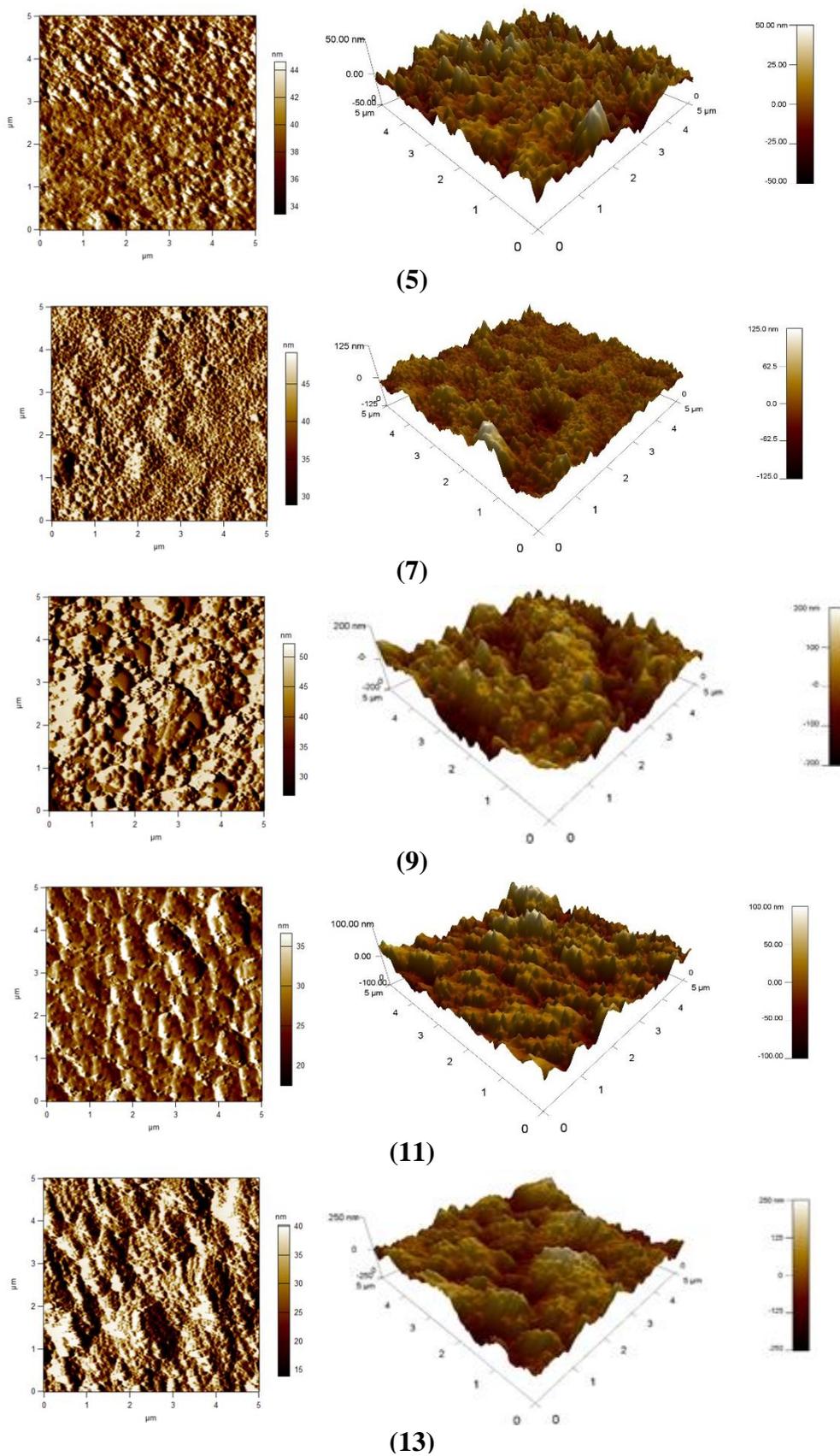


Fig.IV.1.2 : Images AFM 2D et 3D des films ZnO/Verre à différentes épaisseurs : (5) 523, (7) 699, (9) 810, (11) 1042, (13) 1180 nm.

Nous constatons que tous les films présentent une morphologie de surface dense, compacte et granulaires, composée de grains de forme pyramidale. D'après les valeurs de la rugosité (RMS) (tableau IV.1.2), nous remarquons que la plus faible valeur correspond au film de plus faible épaisseur, et la plus grande valeur correspond au film de plus grande épaisseur. Ces valeurs montrent que lorsque l'épaisseur augmente la rugosité (RMS) augmente pour tous les films sauf le film d'épaisseur 1042 nm où la rugosité (RMS) diminue. Les valeurs de la rugosité (RMS) sont situées entre 9,4 et 52 nm. Ces résultats sont comparables avec d'autres résultats, Shivaraj et al [2] ont trouvé une valeur de la rugosité pour le film préparé par dip-coating égale à 21,43 nm, cette valeur est proche à celle trouvée dans notre travail pour film 11 d'épaisseur 1042 nm qui est égale à 20,37 nm, d'autre part, Musat et al [4] ont trouvé que les films ZnO préparé par dip-coating à différentes vitesses ont une rugosité (RMS) qui varie entre 15 nm et 30 nm lorsque la vitesse varie entre 10 et 20 cm/min.

IV-1-3-Caractérisation optique

Dans cette partie nous allons étudier les propriétés optiques des films ZnO/Verre. La figure IV.1.3 illustre les spectres de transmission de ces films déposés à différentes épaisseurs.

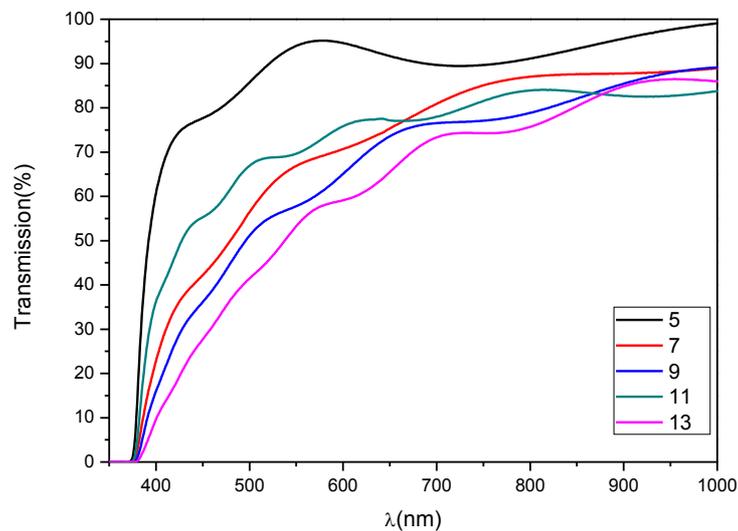


Fig.IV.1.3 : Spectres de transmission des films ZO/Verre en fonction de l'épaisseur : (5) 523, (7) 699, (9) 810, (11) 1042, (13) 1180 nm.

Les spectres de transmission sont composés de deux régions :

- Une région de forte absorption qui correspond à l'absorption fondamentale ($\lambda < 400$ nm), cette forte absorption est due à la transition électronique interbande, ce qui justifie son utilisation pour la détermination du gap optique des films [8].
- Une région de forte transmission située dans une large gamme de longueur d'onde (400 à 1000 nm). Les valeurs de la transmission des films ZnO/Verre sont comprises entre 75 % et 95 %. Cette transparence élevée est l'une des propriétés qui explique l'intérêt porté aux couches minces de ZnO. Nous remarquons que la transmittance diminue lorsque l'épaisseur augmente où la plus grande valeur de la transmission (95%) correspond au film le plus mince (523 nm), et la plus faible valeur (75%) correspond au film le plus épais (1180 nm), notons que l'échantillon 11 présente une transmission plus élevée que celle déterminée pour l'échantillon 9. Les spectres de transmission présentent des franges d'interférences, ces franges sont dues aux réflexions multiples sur les deux interfaces du film. Ceci indique que les films préparés dans ces conditions sont lisses et uniformes [8,9].

A partir de ces spectres on peut déterminer plusieurs paramètres optiques : l'indice de réfraction n et l'épaisseur de ces films en utilisant la méthode des enveloppes développée par Manifacier et al [10]. Cette méthode consiste à considérer T_{\min} et T_{\max} comme des fonctions continues de λ . Ces fonctions sont les enveloppes des maximas $T_{\max}(\lambda)$ et des minimas $T_{\min}(\lambda)$. L'épaisseur e de la couche peut être calculer à partir de deux maximums ou minima en utilisant l'équation suivante :

$$e = \frac{M\lambda_1\lambda_2}{2|n(\lambda_1)\lambda_2 - n(\lambda_2)\lambda_1|} \quad (\text{IV.2})$$

Où : M c'est le nombre des oscillations entre les deux extrêmes ($M=1$ entre deux maxima ou minima consécutifs) ; $\lambda_1, n(\lambda_1)$ et $\lambda_2, n(\lambda_2)$ sont les longueurs d'onde et les indices de réfraction correspondants [10]. Les indices de réfractions peuvent être tirer de la relation suivante :

$$n = \left[N + (N^2 - n_0^2 n_1^2)^{\frac{1}{2}} \right]^{1/2} \quad (\text{IV.3})$$

Avec :

$$N = \frac{n_0^2 + n_1^2}{2} + 2n_0 n_1 \frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\max} T_{\min}} \quad (\text{IV.4})$$

Où : n_0 c'est l'indice de réfraction de l'air égale 1, n_1 c'est l'indice de réfraction du substrat qui est égale 1,5.

Les valeurs de l'indice de réfraction et de l'épaisseur des films calculées en utilisant ces équations sont mentionnées dans le tableau IV.3.

Echantillon	Indice de réfraction	Epaisseur(nm)	Gap optique(eV)
5	1,78	523	3,27
7	1,6	699	3,26
9	1,73	810	3,25
11	1,63	1042	3,28
13	1,66	1180	3,26

Tableau IV.I.3 : Valeurs de l'épaisseur et du gap d'énergie pour les différents échantillons.

L'indice de réfraction des films ZnO/Verre varie entre 1,6 et 1,78. Ce paramètre ne dépend pas de l'épaisseur.

A partir de la région de forte absorption, on peut déduire le gap optique des films en traçant les courbes caractéristiques de $T_{auc} (\alpha hv)^2$ en fonction de hv [11], où α est le coefficient d'absorption et hv est l'énergie de photon. Pour un gap direct tel que celui du ZnO, α s'exprime en fonction du gap (E_g) selon l'équation :

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (IV.I.5)$$

Où : A est une constante., E_g (eV) est le gap optique et hv (eV) est l'énergie d'un photon.

Sachant que :

$$\left\{ \begin{array}{l} hv \text{ (eV)} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda \text{ (nm)}} \end{array} \right. \quad (IV.I.6)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{100}{T(\%)} \right) \end{array} \right. \quad (IV.I.7)$$

La valeur du gap optique E_g est déterminée en extrapolant la partie linéaire de la courbe de $(\alpha hv)^2$ vers l'axe (x) jusqu'à $(\alpha hv)^2=0$. Les valeurs du gap d'énergie des films ZnO déduites

sont données dans le tableau IV.I.3. Le gap optique varie entre 3,25 eV et 3,28 eV. Ces valeurs sont légèrement inférieures à celle de ZnO massif (3.37eV) [7].

La figure IV.1.4 illustre les graphes du $(\alpha hv)^2$ en fonction de hv à différentes épaisseurs, ainsi que la variation de l'énergie du gap optique E_g en fonction de l'épaisseur. Cette figure montre que l'énergie du gap diminue de lorsque l'épaisseur croit de 523 à 810 nm. Puis elle augmente pour l'échantillon 11 ($e=1042$ nm) et atteint la valeur la plus grande, puis elle diminue encore pour le film le plus épais.

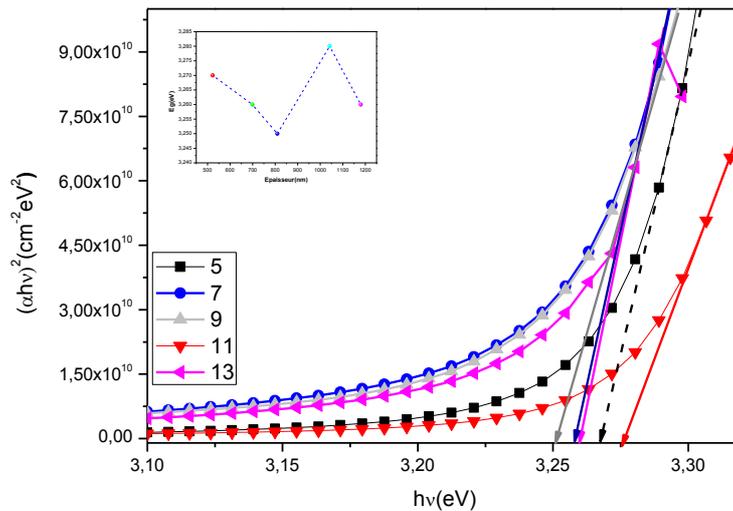


Fig.IV.1.4 : Gap optique des films ZnO pour différentes épaisseurs : (5) 523, (7) 699, (9) 810, (11) 1042, (13) 1180 nm.

Kayani et al [12], ont trouvé que l'énergie du gap optique diminue lorsque l'épaisseur augmente pour des films ZnO déposés sur substrat de verre par la méthode dip-coating à différente vitesse de tirage. Dutta et al [13], montrent que les films ZnO préparés par la méthode sol gel en utilisant la technique dip-coating présentent une énergie du gap varie entre 3,27 et 3,3 eV.

L'étude des propriétés optiques des films ZnO/Verre élaborés par dip-coating montrent que tous les films ont une transparence élevée (~75%- ~95%) qui diminue lorsque l'épaisseur augmente sauf pour l'échantillon 11 où la transmission augmente. La valeur du gap d'énergie diminue en fonction de l'épaisseur lorsque ce dernier croit de 523 et 810 nm, puis elle augmente et atteint la valeur maximale pour l'échantillon 11, ensuite elle diminue à nouveau pour le dernier film. Ceci indique que le film 11 d'épaisseur 1042 nm présente les meilleures propriétés optiques.

IV-I-4- Caractérisation électrique

Les propriétés électriques (la concentration en surface, la concentration en volume, la résistivité, la magnétorésistance et la mobilité) des films ZnO/Verre en fonction de l'épaisseur sont montrées dans le tableau IV.2.4.

Nous remarquons que nos films sont résistifs et présentent une résistivité comprise entre 10,1 et 88,38 $\times 10^{+2}$ ($\Omega \cdot \text{cm}$). Lorsque l'épaisseur croit de 523 nm à 1042 nm ρ diminue, ceci peut être expliquée par la diffusion à la surface et par l'augmentation de la mobilité des porteurs de charges en fonction de l'épaisseur. Quand e atteint la valeur 1180 nm ρ augmente, cette augmentation est due à la diminution de la mobilité. Le comportement de la mobilité est l'inverse de celui de la résistivité où μ croit quand e croit de 523 nm à 1042 nm, puis elle diminue pour e égale à 1180 nm. La plus grande valeur de μ est trouvée pour l'échantillon 11 d'épaisseur 1042 nm. La figure IV.1.5 montre bien le comportement de ρ et de μ en fonction de l'épaisseur.

Nous remarquons que les deux concentrations en volume et en surface augmente lorsque e augmente pour tous les films sauf l'échantillon 11. Cette augmentation peut être expliquer par l'incorporation des atomes Zn en excès, c'est-à-dire lorsque l'épaisseur augmente il y a un excès de matière, ce qui donne un excès des porteurs de charge en surface ou en volume.

La magnétorésistance est plus intéressante pour les matériaux ferromagnétiques. Pour nos films, la plus grande valeur correspond à l'échantillon 11 d'épaisseur 1042 nm.

Epaisseur (nm)	Concentration $\times 10^{13}$ (/cm ³)	Concentration $\times 10^9$ (/cm ²)	Résistivité $\times 10^{+2}$ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Magnétorésistance $\times 10^{+4}$ (Ω)	Mobilité (cm ² /V)
523	3,11	1,63	88,38	74,35	22,68
699	7,91	5,53	24,24	30,94	32,53
810	8,41	6,81	10,10	20,48	73,51
1042	1,14	1,23	7,14	81,45	76,59
1180	9,78	11,54	67,24	34,69	9,49

Tableau IV.I.4: Propriétés électriques (concentration en surface, concentration en volume, résistivité, magnétorésistance et la mobilité) des films ZnO/Verre en fonction de l'épaisseur.

L'étude des propriétés électriques montre que l'échantillon 11 présente les meilleures propriétés notamment la résistivité et la mobilité, notons que ce film a une transmission de 83% et un gap optique le plus élevé égale à 3,28 eV.

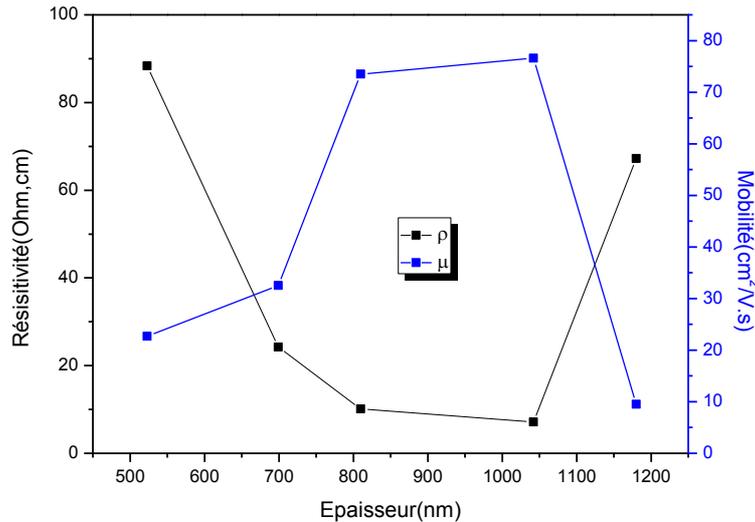


Fig.IV.1.5 : Variation de la résistivité et de la mobilité des porteurs de charges en fonction de l'épaisseurs des films ZnO/Verre.

L'étude des propriétés physiques des films ZnO/Verre montre que l'échantillon 13 d'épaisseur 1180 nm présente les meilleurs propriétés structurales (paramètres de mailles, taille de grains), cependant il est rugueux où la valeur de RMS est la plus grande, de plus il présente une transmission plus faible que les autres films (75%) et une résistivité élevée. D'autre part, l'échantillon 11 d'épaisseur 1042 nm présente la plus faible valeur de la résistivité et la plus grande valeur de la mobilité des porteurs de charge et une transmission de 83% avec un gap optique le plus élevé (3,28 eV).

IV-2-Propriétés physiques des films AZO/Verre

IV-2-1-Caractérisation structurale

IV-2-1-1-Structure cristalline

La Fig.IV.2.1 présente les spectres de DRX des films AZO/Verre. On constate que tous les films sont polycristallins où plusieurs plans de diffraction existent notamment : (100), (002), (101), (102), (110), (103) et (112). L'identification de ces plans montre que nos films se cristallisent dans la structure hexagonale wurtzite, cette structure a été signalée par plusieurs auteurs [14,15]. Nous remarquons que le plan (002) domine pour les quatre premiers films. Aucun pic relatif à l'Al ou l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) n'a été observé, ceci indique la substitution des ions Zn^{2+} par les ions Al^{3+} dans la structure hexagonale. Ce qui permet de

conclure que l'incorporation de l'Al comme dopant n'affecte pas la structure cristalline du ZnO [14].

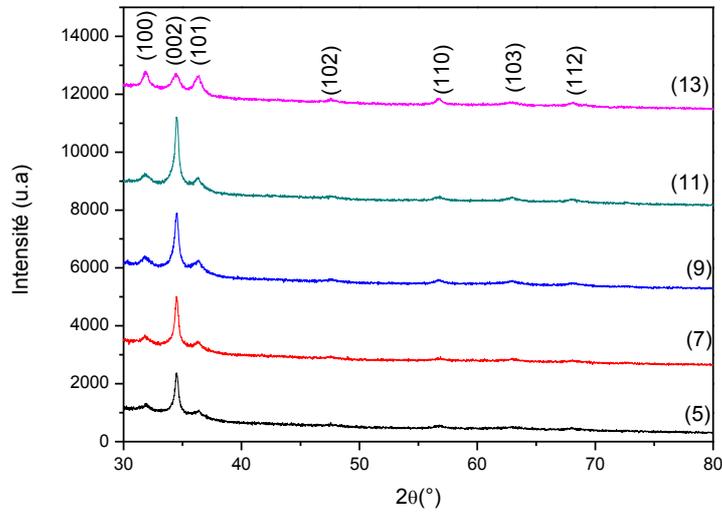
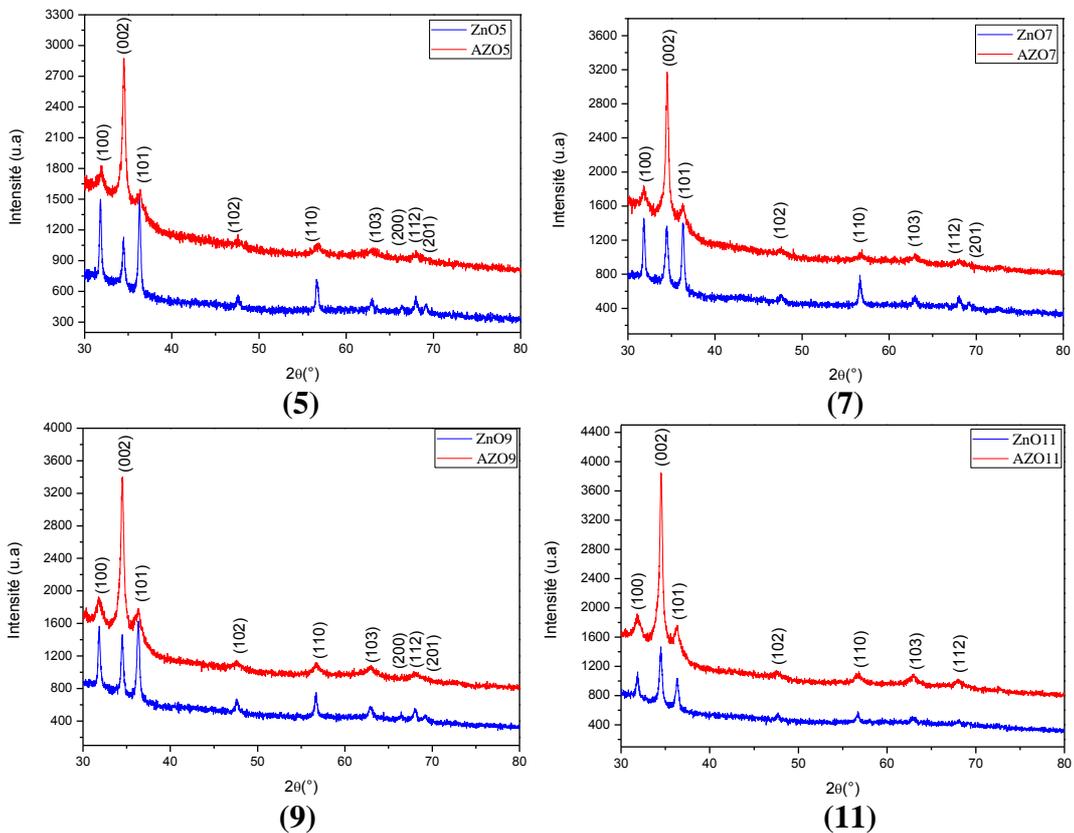


Fig.IV.2.1 : Spectres de DRX des films AZO/Verre déposés à différentes épaisseurs : (5) 523, (7) 699, (9) 810, (11) 1042, (13) 1180 nm.

Afin de bien montrer l'effet de dopage en Al à 1,5% nous avons présenté dans la figure IV.2.1 les spectres de DRX des films ZnO/Verre et des films AZO/Verre pour chaque épaisseur.



AZO/Si (111)

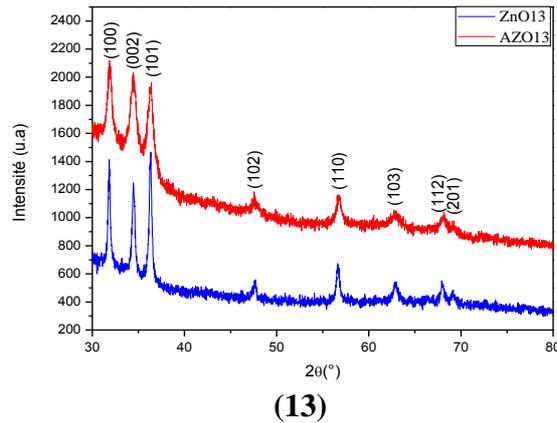


Fig.IV.2.2 : Spectres de DRX des films ZnO et AZO déposés sur verre à différentes épaisseurs : (5) 523, (7) 699, (9) 810, (11) 1042, (13) 1180 nm.

Les spectres présentent les mêmes plans de diffraction que les films ZnO purs. Nous remarquons que l'intensité du plan (002) est plus élevée pour les quatre premiers films AZO en comparaison avec les films non dopés, cependant elle est faible pour le dernier film dopé par rapport au film non dopé. D'autre part le plan (100) et le plan (101) sont plus intenses pour tous les films purs en comparaison avec les films AZO/Verre.

IV-2-1-2-Texture

Le tableau IV.2.1 présentent les rapports des intensités $I(100)/I(101)$ et $I(002)/I(101)$ en fonction de l'épaisseur des films AZO/Verre.

Echantillon	Epaisseur	Nos films	Massif	Nos films	Massif	Texture
		$I(100) / I(101)$	$I(100) / I(101)$	$I(002) / I(101)$	$I(002) / I(101)$	
5	523	0.72	0.71	6.51	0.56	<002>
7	699	1.09		7.48		<002>
9	810	0.78		5.72		<002>
11	1042	0.7		6.23		<002>
13	1180	0.92		0.94		<002>

Tableau IV.2.1: Variation des rapports des intensités des pics dominants en fonction de l'épaisseur des films AZO/Verre.

Le tableau ci-dessus montre que les deux rapports I(100)/I(101) et I(002)/I(101) sont supérieures à ceux du massif, et nous constatons que le deuxième rapport est très élevé par rapport au premier rapport, ce qui indique clairement que la texture de ces films est suivant le plan (002), donc nos films AZO/Verre sont fortement orientés suivant l'axe c, c'est-à-dire l'évolution de la structure se fait perpendiculairement au substrat. Nous remarquons que le rapport I(002)/I(101) diminue pour l'échantillon 13 de plus grande épaisseur mais il reste toujours supérieur à celui du massif. Cette forte orientation suivant l'axe c a été trouvée par plusieurs auteurs [16-18].

La comparaison entre cette étude et l'étude de la texture des films ZnO non dopé montre qu'il y a un changement de l'orientation préférentielle pour le film de faible épaisseur et s'oriente suivant le plan (002) après dopage. Les films dopés et non dopés sont tous orientés selon l'axe c, avec des rapports I(002)/I(101) plus grand pour les films AZO et particulièrement pour les quatre premiers films. Ce qui nous a permis de conclure qu'il y a une forte orientation suivant ce plan (002). Également, les films dopés présentent un angle de diffraction correspondant au plan (002) plus grand que celui des films non dopés. Ce décalage est en accord avec celui reporté par Kim et al [19] qui ont observé un décalage de l'angle de diffraction correspondant au plan (002) des films AZO à une valeur plus élevée par rapport aux films ZnO, lorsqu'ils ont préparé des couches de ZnO dopées avec l'Al par pulvérisation magnétron RF. Ils ont conclu que le rayon ionique de Al^{3+} (53 pm) était inférieur à Zn^{2+} (72pm), de sorte que le remplacement par substitution de Al provoquait une augmentation de l'angle de diffraction (002).

IV-2-1-3-Paramètres de maille

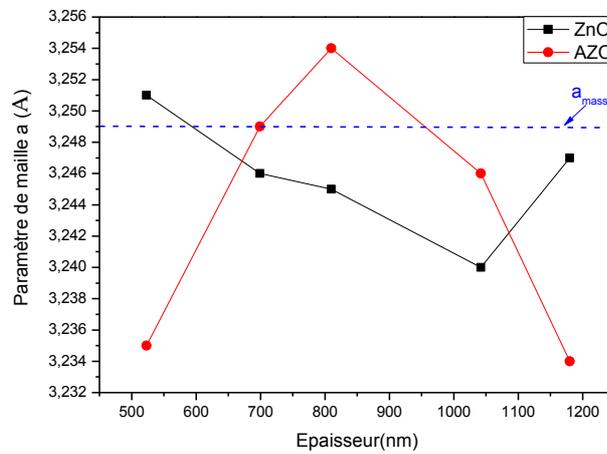
Les valeurs des paramètres a et c, le stress ϵ_a et ϵ_c , la taille des grains D (déterminées pour les pics les plus intenses) et la rugosité RMS des films AZO déposés sur verre, sont mentionnées dans le tableau IV.2.2

Epaisseur (nm)	a (Å)	c (Å)	ϵ_a (%)	ϵ_c (%)	D(nm)			RMS (nm)
					(100)	(002)	(101)	
523	3,235	5,203	-0,43	-0,04	20	36	41	2.7
699	3,249	5,204	0	-0,02	40	108	27	9.74
810	3,254	5,197	0,15	-0,15	40	32	36	3.55
1042	3,246	5,190	-0,09	-0,28	40	93	54	4
1180	3,234	5,212	-0,46	0,13	20	13	82	9.54

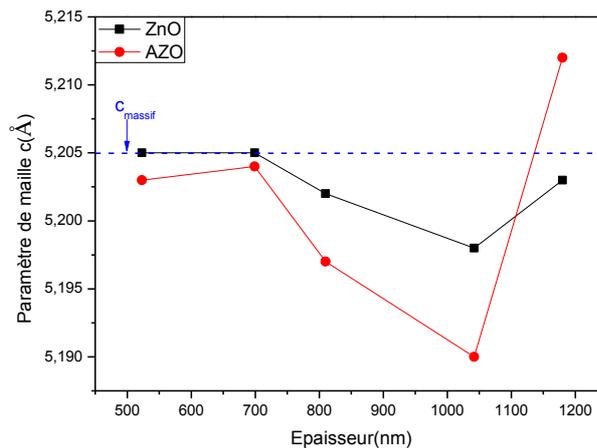
Tableau IV.2.2: Paramètres structuraux des films AZO/Verre.

Les paramètres de maille a et c sont en général inférieur à ceux du ZnO massif ($a=3,249\text{\AA}$ et $c=5,205\text{\AA}$) sauf l'échantillon 9 d'épaisseur 810 nm qui présente une valeur de a supérieure à celle du massif, et l'échantillon 13 qui présente une valeur de c supérieur à celle du massif. Nous concluons que ces films sont soumis à des contraintes. Les valeurs de ε montrent que les films 5, 11 et 13 ont subi des contraintes de type compression sur a , les échantillons 5,7,9 et 11 ont subi des contraintes de type compression sur c . Le film 9 a subi des contraintes de type dilatation sur a , ainsi que le film 13 qui a subi des contraintes de type dilatation sur c .

La figure IV.2.3 présente l'évolution des paramètres de maille a et c des films ZnO/Verre et des films AZO/Verre.



(a)



(b)

Fig.IV.2.3 : Evolution des paramètres de mailles des films ZnO et AZO/Verre en fonction de l'épaisseur : (a) : paramètre de maille a , (b) paramètre de maille c .

Cette figure montre qu'en générale l'évolution de a pour les films dopés est l'inverse que pour les films non dopés, et l'évolution de c est similaire pour les films ZnO et AZO. Les films 5, 9 et 13 du ZnO pur présentent des valeurs de a proches à celle du massif.

IV-2-1-4-Taille des grains

Les valeurs de la taille des grains (D) (voir Tableau IV.2.2) sont comprises entre 13 et 108 nm. La plus faible valeur correspond au film le plus épais, la plus grande valeur de D correspond à l'échantillon 7 d'épaisseur 699 nm.

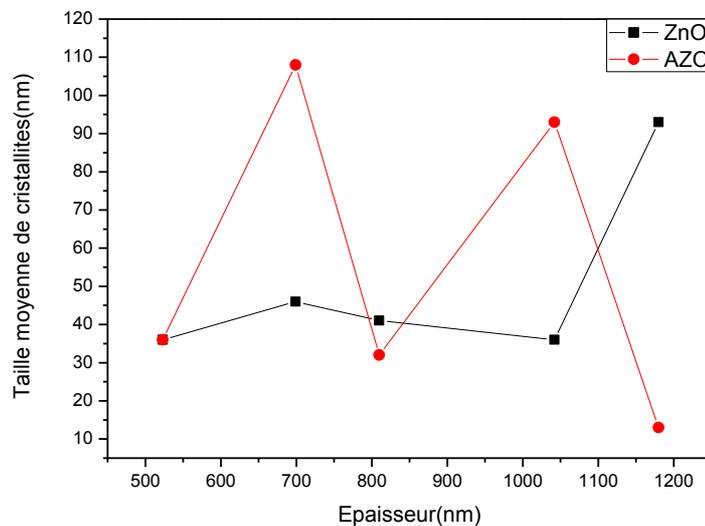


Fig.IV.2.4 : Evolution de la taille des grains (D) en fonction de l'épaisseur des films ZnO et AZO.

La figure IV.2.4 montre l'évolution de la taille des grains (D) en fonction de l'épaisseur des films ZnO/verre et AZO/Verre pour le plan (002). Il est clair que l'évolution est différente pour les deux films.

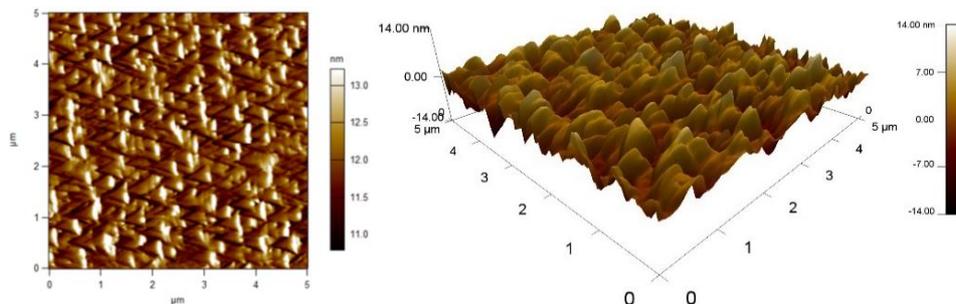
L'étude de l'effet du dopage à l'aluminium (1,5 %) sur la propriété structurale montre un changement de la texture pour l'échantillon de faible épaisseur (523 nm) où le film non dopé s'oriente suivant le plan (101), par contre le film dopé s'oriente suivant le plan (002). Pour les autres films il n'y a pas un changement de texture mais il y a une forte orientation suivant l'axe c pour les films dopés. Les films dopés sont plus stressés que les films non dopés et la majorité des films dopés présentent une diminution de la taille des grains, ceci permet de conclure que

l'incorporation d'Al en substituant le Zn dans la matrice de ZnO n'affecte pas la structure cristalline.

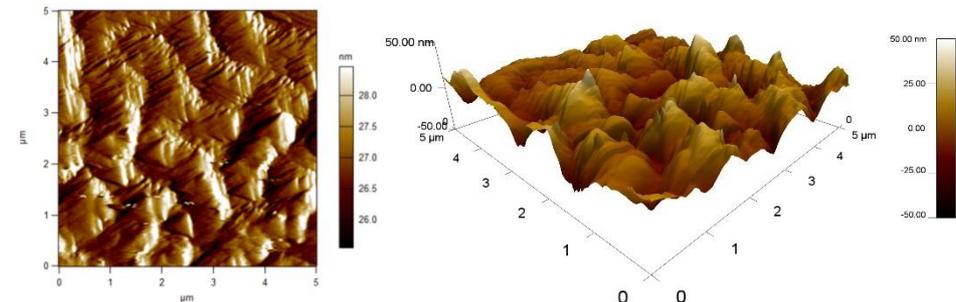
Sabeeh et al [14], ont étudié l'effet de la température de recuit et l'effet du dopage en Al sur les caractéristiques des films ZnO préparés par dip-coating, ils ont montré que le dopage du ZnO avec l'Al ne change pas de structure mais influe sur la cristallinité et la taille des grains.

IV-2-2-Morphologie de la surface

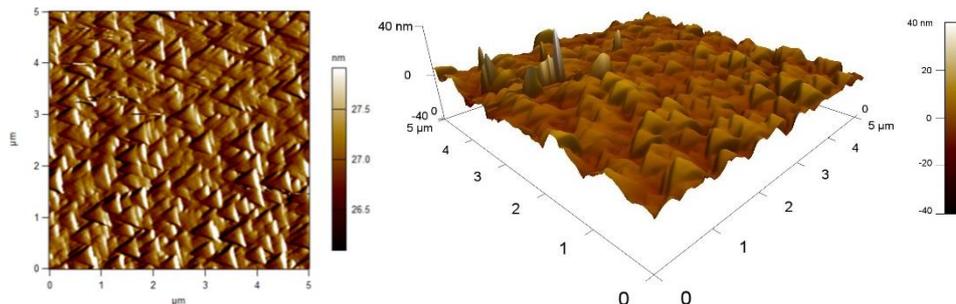
La figure IV.2.5 regroupe les images 2D et 3D des films AZO/Verre obtenues par AFM à différentes épaisseurs. Les valeurs de la rugosité RMS de ces films sont présentées dans le tableau IV.2.2. Les films présentent une morphologie de surface compacte dense et granulaire composée de grains de forme pyramidale avec une rugosité RMS comprise entre 2,7 et 9,74 nm. Nous constatons que lorsque l'épaisseur croît la rugosité RMS croît à l'exception de l'échantillon d'épaisseur 699 nm qui présente la valeur la plus élevée de RMS.



(5)



(7)



(9)

AZO/Si (111)

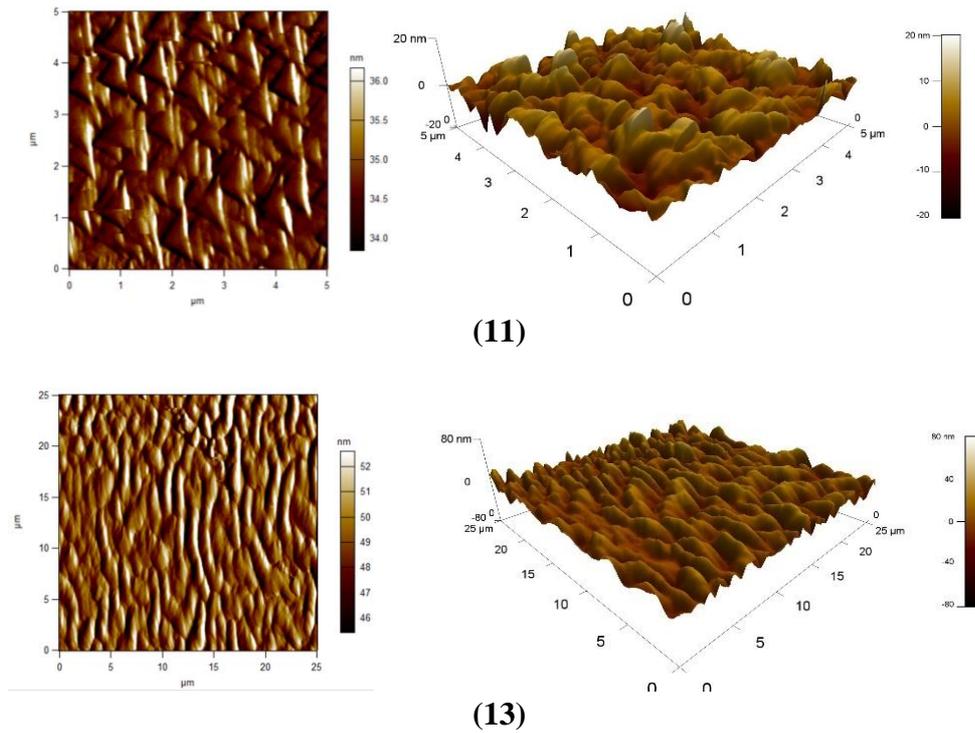


Fig.IV.2.5 : Images AFM 3D des films AZO/Verre à différentes épaisseurs : (5) 523, (7) 699, (9) 810, (11) 1042, (13) 1180 nm.

Les valeurs de RMS sont plus faibles que ceux trouvés par Aydemir [20], qui montre l'effet de la vitesse sur les propriétés microstructurales et optiques des films AZO déposés par dip-coating, ces valeurs se situent entre 25,47 et 56 nm.

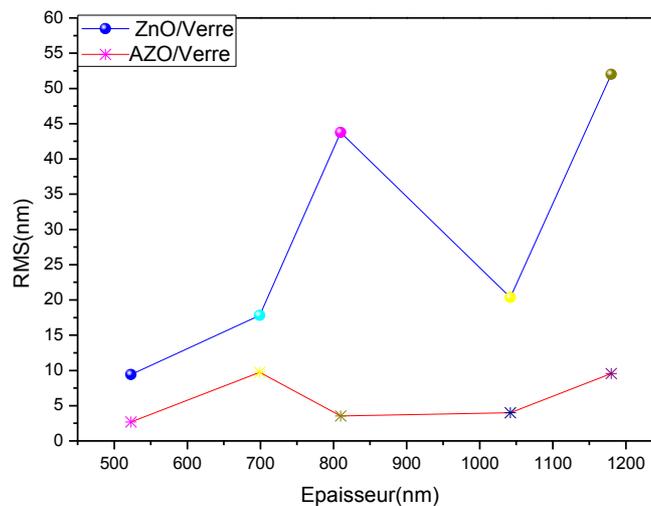


Fig.IV.2.6 : Evolution de RMS en fonction de l'épaisseur des films ZnO/Verre et AZO/Verre.

La figure IV.2.6 présente l'évolution de RMS en fonction de l'épaisseur des films ZnO/Verre et AZO/Verre. Les valeurs de RMS des films AZO sont inférieures à ceux des films ZnO. Ceci indique que les films dopés sont moins rugueux que les films non dopés. Nous concluons que le dopage avec l'Al améliore la topographie de la surface.

IV-2-3-Caractérisation optique

La figure IV.2.7 illustre les spectres de transmission des films AZO/Verre à différentes épaisseurs sur le domaine de longueur d'onde [350-1000 nm]. Nous remarquons que tous les spectres sont composés de deux régions essentielles :

- Une région de forte absorption correspond à l'absorption fondamentale ($\lambda < 400$ nm), cette absorption est due à la transition électronique inter bande.
- Une région de forte transmission (~ 400 à ~ 1000 nm), montre que la transmission des films AZO/Verre variée entre $\sim 88\%$ à $\sim 99\%$. On remarque bien que quand l'épaisseur croît la transmission de ces films diminue où la plus grande valeur de T (99%) correspond à l'échantillon le plus mince (523 nm), cependant la plus faible valeur (88%) correspond à l'échantillon le plus épais (1180 nm). Également tous les spectres montrent des franges d'interférences. Ces franges sont dues aux réflexions multiples sur les deux interfaces du film. Ceci indique que ces films sont lisses et uniformes [8].

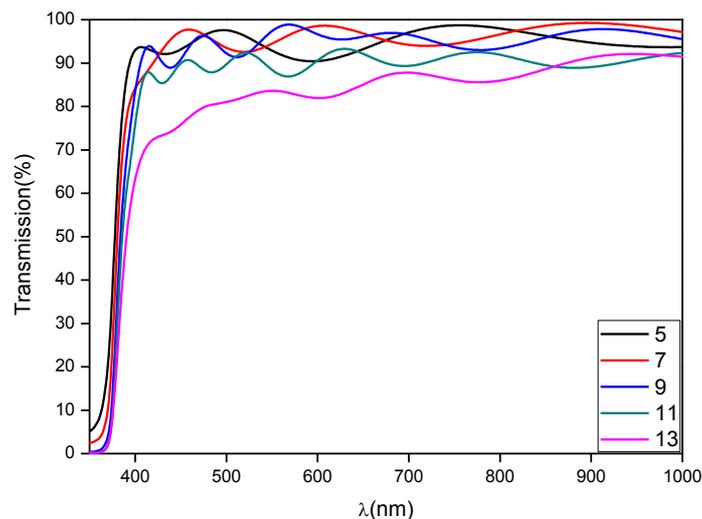


Fig.IV.2.7 : Spectres de transmission des films AZO/Verre en fonction de l'épaisseurs : (5)523, (7) 699, (9) 810, (11) 1042, (13) 1180 nm.

La figure IV.2.8 présente les spectres de transmission des films purs et dopés pour chaque épaisseur.

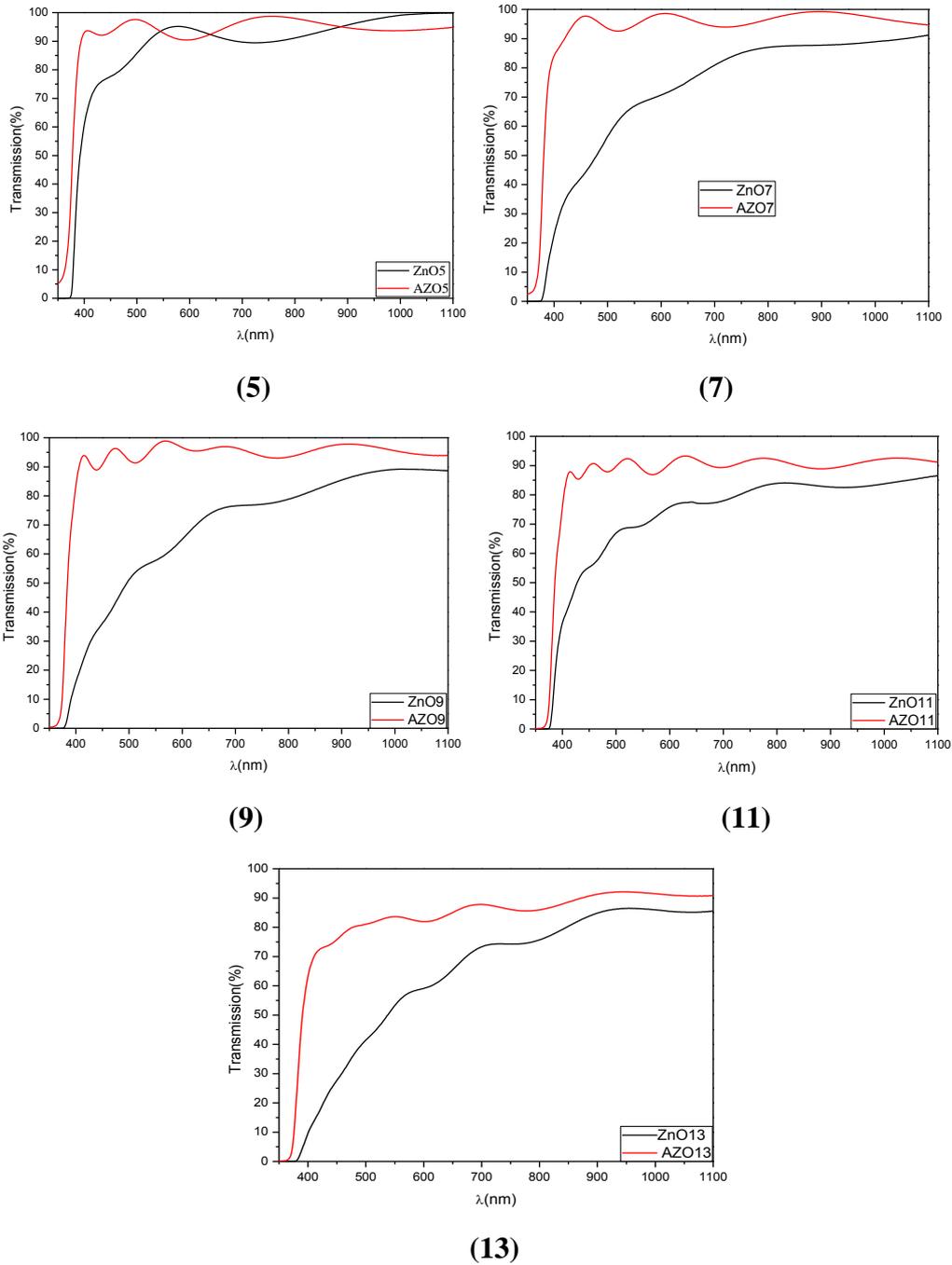


Fig.IV.2.8 : Spectres de transmission des films ZnO/Verre et AZO/Verre pour chaque épaisseur : (5) 523, (7) 699, (9) 810, (11) 1042, (13) 1180 nm.

On remarque que les spectres de transmission des films AZO/Verre sont similaire à celle des films ZnO/Verre, cependant les films dopés en Al présentent une transmission élevée par rapport aux films non dopés. Nous avons observé un décalage du seuil d'absorption vers les hautes énergies pour les films dopés. Ce décalage indique l'élargissement de la bande interdite optique [15]. En général, le décalage vers le bleu du début d'absorption des films ZnO dopés avec l'Al est associé à l'augmentation de la concentration des porteurs de charges bloquant les états les plus bas de la bande de conduction, bien connue sous le nom d'effet Burstein – Moss [21]. Ce décalage a été observé par plusieurs auteurs [15-18,22].

Les valeurs de l'indice de réfraction et de l'épaisseur des films AZO/Verre sont reportées dans le tableau IV.2.3.

Echantillon	Indice de réfraction	Epaisseur(nm)	Gap optique(eV)
5	1,56	523	3,3
7	1,57	699	3,29
9	1,59	810	3,28
11	1,65	1042	3,29
13	1,7	1180	3,29

Tableau IV.2.3 : Valeurs de l'épaisseur et du gap d'énergie pour les différents échantillons.

Nous constatons que l'indice de réfraction est compris entre 1.56 et 1.7. On note que lorsque l'épaisseur croît l'indice de réfraction augmente.

Les films dopés en Aluminium présentent des valeurs de l'indice de réfraction inférieurs à celles des films non dopés.

La figure IV.2.9 présente les graphes de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de E_g à différentes épaisseurs ainsi que la variation de E_g en fonction de l'épaisseur. Les valeurs du gap d'énergie des films AZO déduites sont mentionnées dans le tableau IV.2.3 et se situent entre 3,28 eV et 3,3 eV et sont inférieures à celle de ZnO massif (3.37eV) [7]. Ces valeurs sont très proches et diminuent lorsque l'épaisseur varie entre 523 nm et 810 nm et elles augmentent pour les deux derniers films.

La figure IV.2.10 présente la variation de E_g en fonction de l'épaisseur pour les films ZnO/Verre et AZO/Verre.

AZO/Si (111)

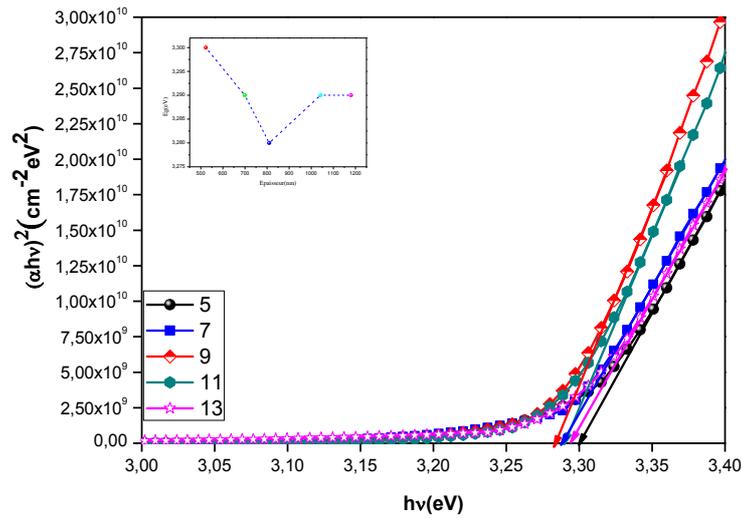


Fig.IV.2.9 : Gap optique des films AZO/Verre pour différentes épaisseurs : (5) 523, (7) 699, (9) 810, (11) 1042, (13) 1180 nm.

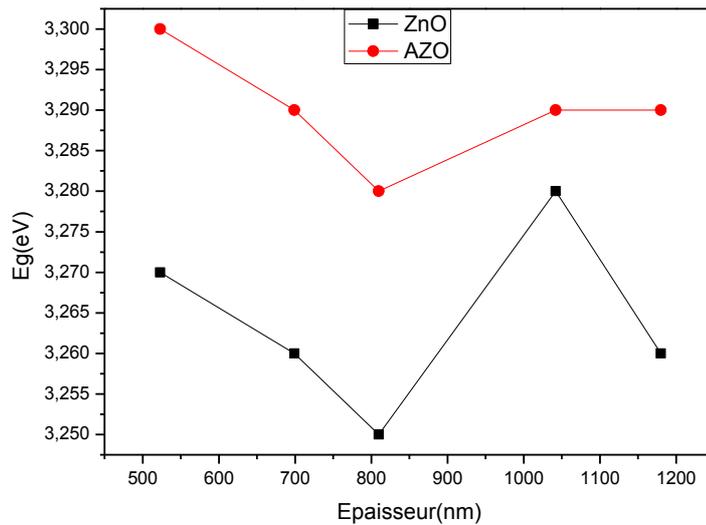


Fig.IV.2.10 : Variation du gap optique en fonction de l'épaisseur des films ZnO/Verre et AZO/Verre.

On remarque que les deux courbes présentent la même variation en fonction de l'épaisseur sauf pour l'échantillon 13 d'épaisseur 1180 nm qui présente un changement d'allure. Le gap optique des films AZO est plus grand que celui des films ZnO. Selon la théorie de Burstein-Moss [21], dans des films d'oxyde de zinc fortement dopés, les électrons donneurs occupent des états situés au bas de la bande de conduction. Puisque le principe de Pauli empêche les états d'être occupés deux fois et que les transitions optiques sont verticales, les électrons de valence nécessitent une énergie supplémentaire pour être excités à des états d'énergie plus élevés dans

la bande de conduction. Par conséquent, la bande interdite optique des films de l'oxyde de zinc dopé est plus large que celle des films d'oxyde de zinc non dopé [15]. Ces résultats montrent clairement que le dopage à l'Al influe sur le gap optique et il conduit à des films de gap optique plus large. Nous concluons que le dopage avec l'Al donne une forte amélioration des propriétés optiques notamment la transmission et le gap optique.

IV-2-4- Caractérisation électrique

Les propriétés électriques (la concentration en surface, la concentration en volume, la résistivité, la magnétorésistance et la mobilité) des films AZO/Verre sont montrés dans le tableau IV.2.4. La résistivité varie entre 1,61 et $17,8 \times 10^{+2} (\Omega.cm)$. Notons que ρ diminue quand e croit de 523 nm à 1042 nm, cette tendance est en accord avec celle présentée par les couches minces, à cause de la diffusion à la surface, d'autre part la diminution de ρ est interprétée par l'augmentation de la mobilité des porteurs de charges et la concentration en fonction de l'épaisseur. Lorsque e atteint la valeur 1180 nm ρ augmente, cette augmentation est due à la diminution de la mobilité. Nous constatons que les deux concentrations en volume et en surface augmente lorsque e augmente. Cette augmentation peut être expliqué par l'incorporation des atomes Zn en excès, c'est-à-dire lorsque e augmente il y a un excès de matière, ce qui donne un excès des porteurs de charge en surface ou en volume. La magnétorésistance des films diminue lorsque e varie entre 523 nm et 810 nm, puis elle augmente pour les deux derniers échantillons. La valeur minimale de la résistivité correspond à l'échantillon 11 d'épaisseur 1042 nm, ce film présente la plus grande valeur de la mobilité.

Epaisseur (nm)	Concentration $\times 10^{13} (/cm^3)$	Concentration $\times 10^9 (/cm^2)$	Résistivité $\times 10^{+2}(\Omega.cm)$	Magnétorésistance $\times 10^{+4} (\Omega)$	Mobilité (cm^2/V)
523	18,99	9,23	9,95	14,34	33,02
699	21,05	14,71	5,24	9,13	56,62
810	36,44	29,52	2,60	3,23	65,75
1042	44,15	46	1,61	4,39	88
1180	58,26	68,75	17,8	26,53	6

Tableau IV.2.4: Propriétés électriques (concentration en surface, concentration en volume, résistivité, magnétorésistance et la mobilité) des films AZO/Verre en fonction de l'épaisseur.

A titre de comparaison Valle G G et al [18], ont trouvé une résistivité électrique, des films AZO déposés par dip coating, varie entre 4.1×10^4 et $2.7 \times 10^7 \Omega.cm$ lorsque le taux de dopage

varier entre 1 et 10%. Ces valeurs sont très élevées par rapport aux valeurs que nous avons trouvé pour la résistivité qui est de l'ordre de $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$. Nos valeurs sont plus élevées en comparaison avec celles trouvées par Lee et al [17], qui ont trouvé une résistivité égale à $4,2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, cette valeur a été trouvé pour les films ZnO dopé Al (1%) et recuites à 650°C pour des films déposés par dip-couating sur des substrats de Quartz.

La figure IV.2.11 présente la variation de la résistivité en fonction de l'épaisseur pour les films ZnO/verre et les films AZO/verre.

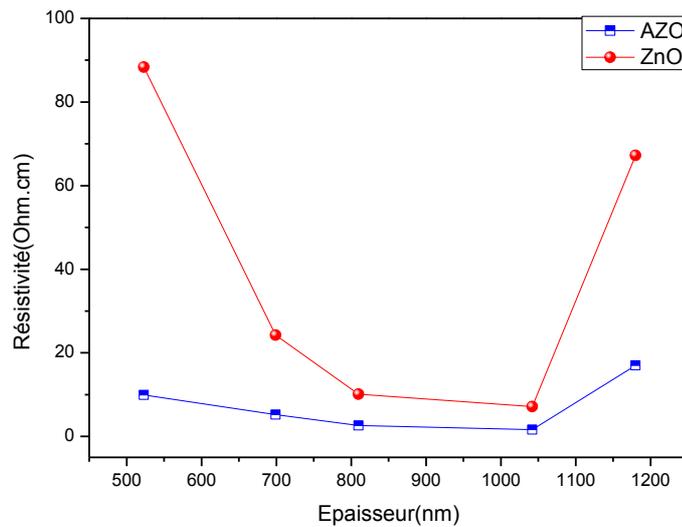


Fig.IV.2.11 : Variation de la résistivité en fonction de l'épaisseurs des films ZnO/Verre et AZO/Verre.

On déduit que les films AZO/Verre sont moins résistifs par rapport aux films ZnO/Verre. Ceci est peut-être dû à la forte orientation selon l'axe c le long du plan (002) des films AZO/Verre car les couches minces ZnO:Al avec une structure cristalline fortement orientée selon l'axe c le long du plan (002) peuvent réduire la résistivité électrique en raison d'une augmentation de la mobilité des porteurs en réduisant la probabilité de dispersion des porteurs à la limite du grain [23]. Les deux séries des films présentent la même allure de ρ en fonction l'épaisseur, de même la plus petite valeur de ρ correspond à l'échantillon 11 d'épaisseur 1042 nm des deux séries. La mobilité évolue de la même manière en fonction du e pour les deux oxydes et la plus grande valeur correspond à l'échantillon 11 dopé. Les concentrations des films AZO sont plus élevés que celles des films ZnO.

Des travaux similaires sur des films ZnO dopés avec une faible incorporation d'Al (1–2% at. Al) présente une faible résistivité [14,24]. L'augmentation de la concentration de défauts

entraîne l'augmentation de la concentration en porteurs, et par conséquent, la résistivité diminue. Il est bien connu que la conductivité de type n dans le ZnO non stœchiométrique est due à la présence de lacunes en oxygène et d'atomes de zinc interstitiels et on sait que la conductivité électrique dans les films ZnO dopé Al est essentiellement due à la contribution des ions Al^{3+} sur des sites de substitution d'ions Zn^{2+} et d'atomes interstitiels d'Al, ainsi que de lacunes en oxygène et d'atomes interstitiels de Zn. La concentration de porteurs de charge libres dans ZnO peut augmenter du fait du dopage à l'Al, car Al possède un électron de valence de plus que le Zn. Lorsqu'une petite quantité d'Al est introduite dans le film de ZnO, l'Al est ionisé en Al^{3+} et remplace le Zn^{2+} . Ainsi, un électron libre est produit à partir d'un remplacement d'atome de zinc et la concentration en porteurs augmente avec la concentration en Al [14,25].

L'étude des propriétés électriques des films AZO/Verre montre que l'échantillon 11 d'épaisseur 1042 nm présente les meilleures propriétés électriques surtout la résistivité et la mobilité. Des résultats similaires ont été trouvés pour les films ZnO/Verre. La comparaison montre que le dopage avec Al diminue la résistivité et la magnétorésistance et augmente la mobilité et la concentration, ceci indique que le dopage avec Al conduit à une forte amélioration des propriétés électriques.

En conclusion le film AZO 11 d'épaisseur 1042 nm donne les meilleures propriétés physiques, le dopage à l'Al (1,5%) conduit à une forte amélioration des propriétés électriques et optiques.

IV-3-Propriétés physiques des films AZO/Si (111)

IV-3-1-Caractérisation structurale

IV-3-1-1-Structure cristalline

La Fig.IV.3.1 présente les spectres de DRX des couches minces du AZO/Si (111) pour différentes épaisseurs. Tous les films sont polycristallins avec la présence de plusieurs plans de diffraction : (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112) et (004). L'identification de ces plans montre que ces films se cristallisent dans la structure hexagonale wurtzite. Cette structure est souvent trouvée [26,27]. Le plan (002) est le plan dominant, il croît et atteint la valeur maximale pour l'échantillon 11 d'épaisseur 1042 nm.

Afin d'étudier l'effet du substrat nous avons présenté les spectres de DRX des films AZO/Verre et AZO/Si pour chaque épaisseur dans la figure IV.3.2. Ces spectres montrent que la structure des films déposés sur silicium présente des plans bien structurés avec une forte

intensité notamment pour les trois premiers plans de diffraction. On note l'apparition du plans (004) dans les spectres des films AZO/Si.

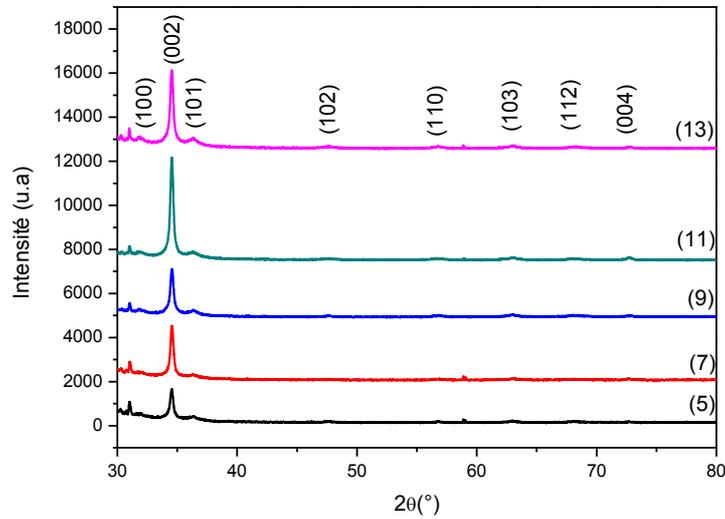
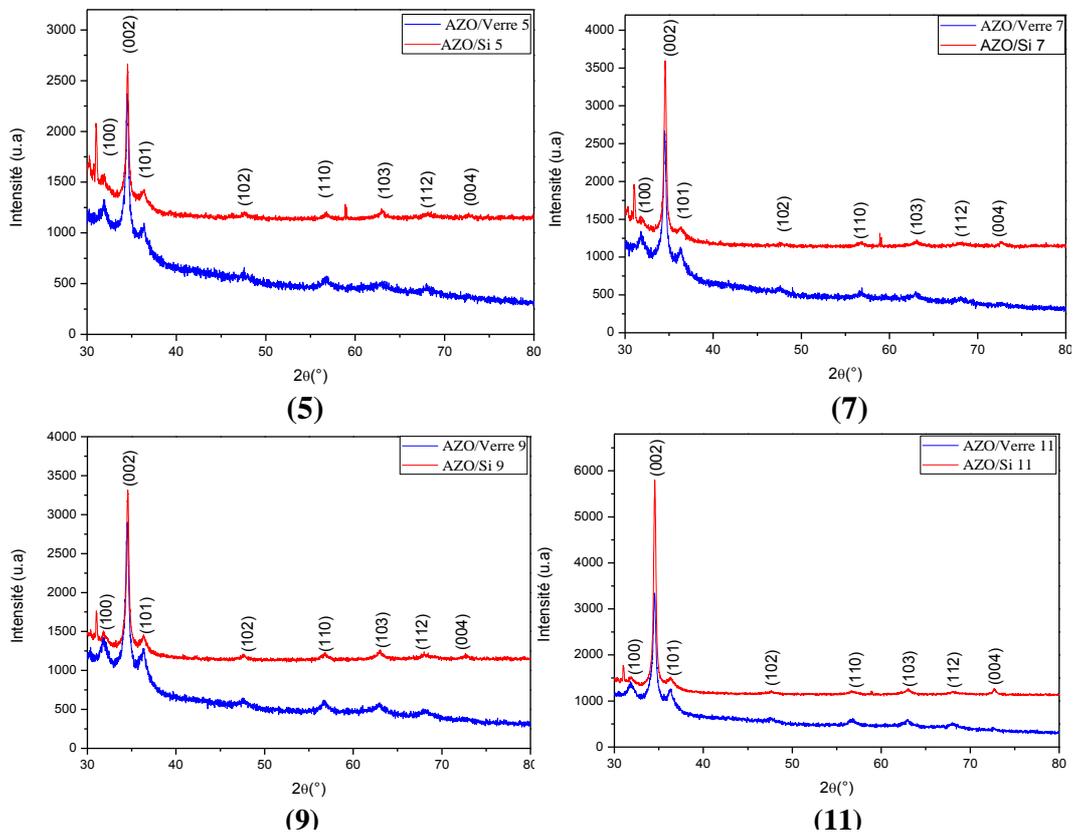
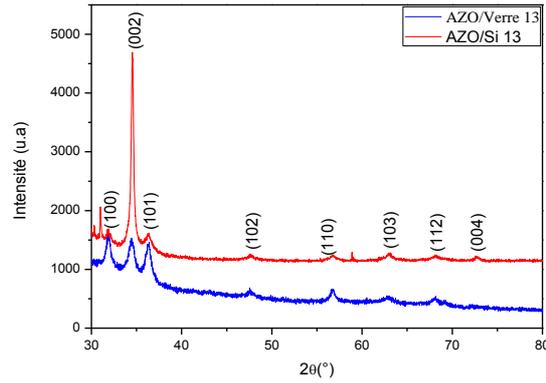


Fig.IV.3.1 : Spectres de DRX des films AZO/Si déposés à différentes épaisseurs : (5) 523, (7) 699, (9) 810, (11) 1042, (13) 1180 nm.



AZO/Si (111)



(13)

Fig.IV.3.2 : Spectres de DRX des films AZO déposés sur verre et sur silicium à différentes épaisseurs : (5) 523, (7) 699, (9) 810, (11) 1042, (13) 1180 nm.

IV-3-1-2-Texture

Le tableau IV.3.1 montre les rapports des intensités $I(100)/I(101)$ et $I(002)/I(101)$ en fonction de l'épaisseur des films AZO/Si.

Echantillon	Epaisseur	Nos films	Massif	Nos films	Massif	Texture
		$I_{(100)} / I_{(101)}$	$I_{(100)} / I_{(101)}$	$I_{(002)} / I_{(101)}$	$I_{(002)} / I_{(101)}$	
5	523	1.51	0.71	7.34	0.56	<002>
7	699	1.71		14.34		<002>
9	810	0.94		9.17		<002>
11	1042	0.91		18.67		<002>
13	1180	1.07		11.04		<002>

Tableau IV.3.1: Variation du rapport des intensités des pics en fonction de l'épaisseur des films AZO/Si.

On constate que les deux rapports $I(100)/I(101)$ et $I(002)/I(101)$ des films sont supérieures à ceux du massif, le rapport $I(002)/I(101)$ est très élevé, ce ci indique que la texture de ces films est suivant le plan (002), donc ils sont fortement orientés suivant l'axe c, ce qui montre que la croissance de la structure se fait perpendiculairement au substrat. La plus grande valeur du rapport $I(002)/I(101)$ est trouvée pour l'échantillon 11 d'épaisseur 1042. Cette forte orientation suivant l'axe c a été trouvé par plusieurs auteurs [27,28].

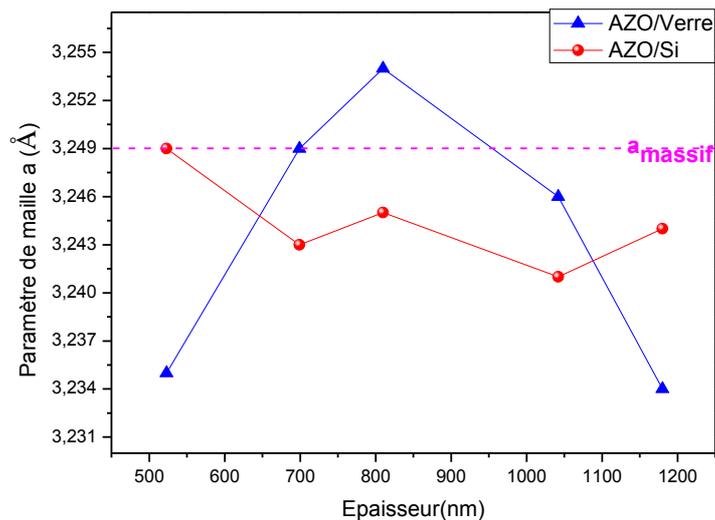
IV-3-1-3-Paramètres de maille

Les paramètres structuraux (a , c , ϵ_a , ϵ_c , D et RMS) des films ZnO : Al déposés sur Si (111) sont mentionnés dans le tableau IV.3.2.

Les paramètres de maille a et c sont en général inférieurs à ceux du ZnO massif ($a=3,249\text{Å}$ et $c=5,205\text{Å}$). Ceci indique que ces films ont subi des contraintes lors de dépôt. Ces contraintes sont de type compression où les valeurs de stress sont toutes négatives.

Epaisseur (nm)	a (Å)	c (Å)	ϵ_a (%)	ϵ_c (%)	D(nm)			RMS(nm)
					(100)	(002)	(101)	
523	3,249	5,189	0	-0,3	17	49	27	4.58
699	3,243	5,195	-0,18	-0,19	13	107	13	5.79
810	3,245	5,186	-0,13	-0,37	27	31	34	4.49
1042	3,241	5,189	-0,24	-0,31	17	59	27	4.8
1180	3,244	5,19	-0,16	-0,29	33	41	45	11.87

Tableau IV.3.2: Paramètres structuraux des films ZnO : Al déposés sur Si.



(a)

AZO/Si (111)

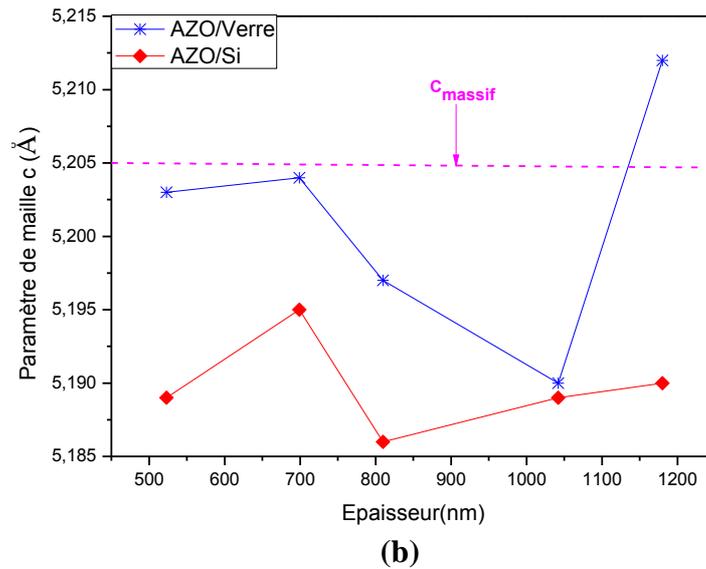


Fig.IV.3.3 : Evolution des paramètres de mailles des films AZO/Verre et AZO/Si en fonction de l'épaisseur : (a) : paramètre de maille a, (b) paramètre de maille c.

La figure IV.3.3 présente la variation des paramètres de maille a et c des films AZO/Verre et des films AZO/Si. En général, les films déposés sur silicium sont plus stressés que les films déposés sur verre en particulier sur le paramètre c.

IV-3-1-4-Taille des grains

Les valeurs de la taille des grains (D) sont comprises entre 13 et 107 nm, la plus grande valeur correspond à l'échantillon 7 d'épaisseur 699 nm, et la plus faible valeur est trouvée pour l'échantillon 5 de plus faible épaisseur.

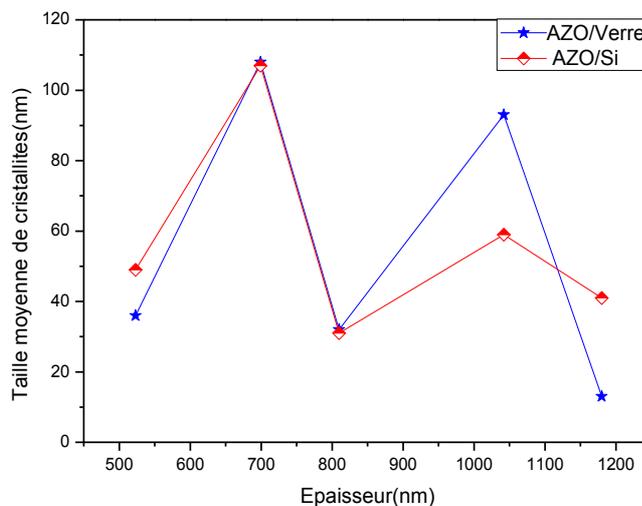
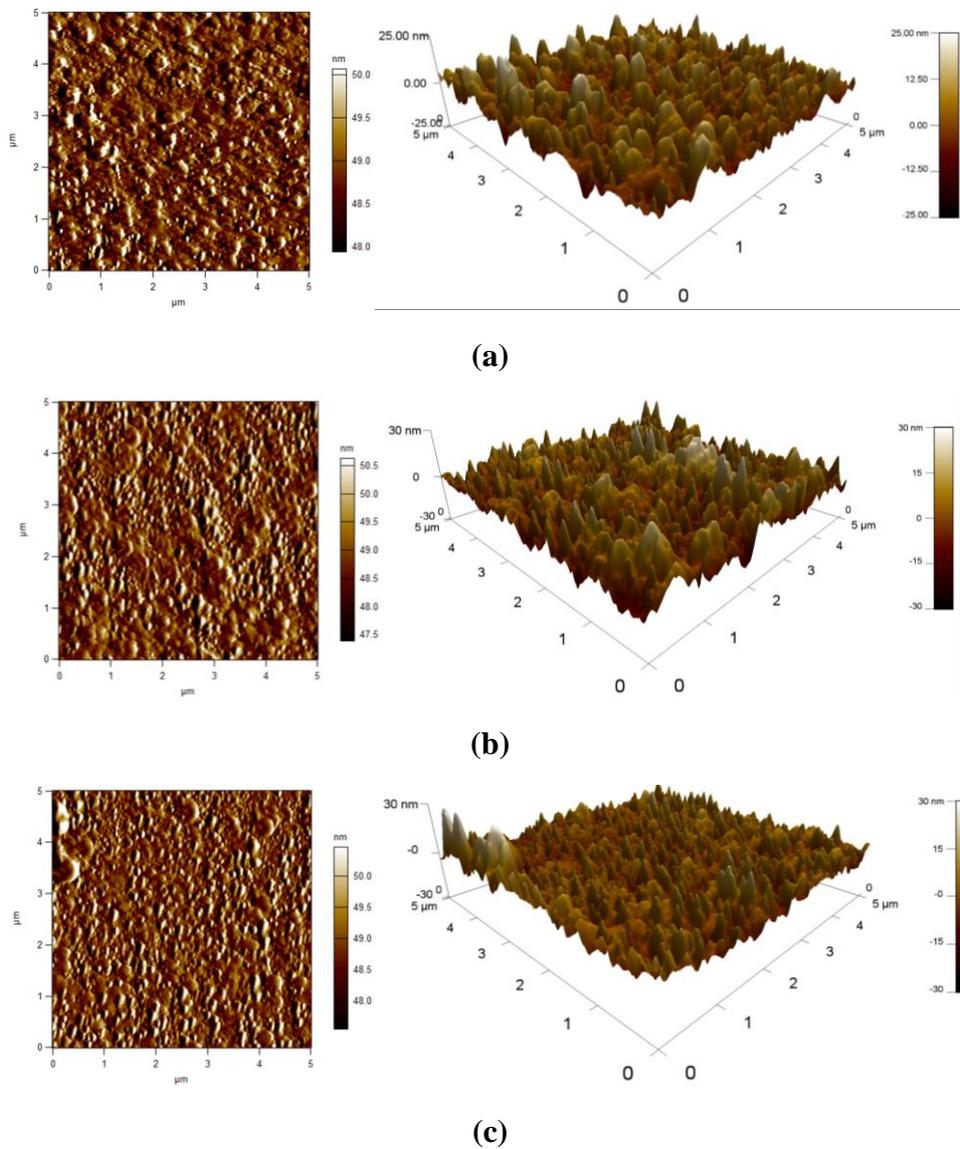


Fig.IV.3.4 : Evolution de la taille des grains des films AZO/Verre et AZO/Si en fonction de l'épaisseur.

La figure IV.3.4 présente l'évolution de la taille des grains D (calculées pour les plans (002)) des films AZO déposés sur verre et sur silicium en fonction de l'épaisseur. On remarque que l'évolution de D est pratiquement similaire pour les deux films AZO/Verre et AZO/Si.

IV-3-2- Morphologie de la surface

Les images 2D et 3D obtenues par AFM des films AZO/Si sont illustrées sur la figure IV.3.5 pour différentes épaisseurs. Les valeurs de la rugosité RMS de ces films sont reportées dans le tableau IV.3.2.



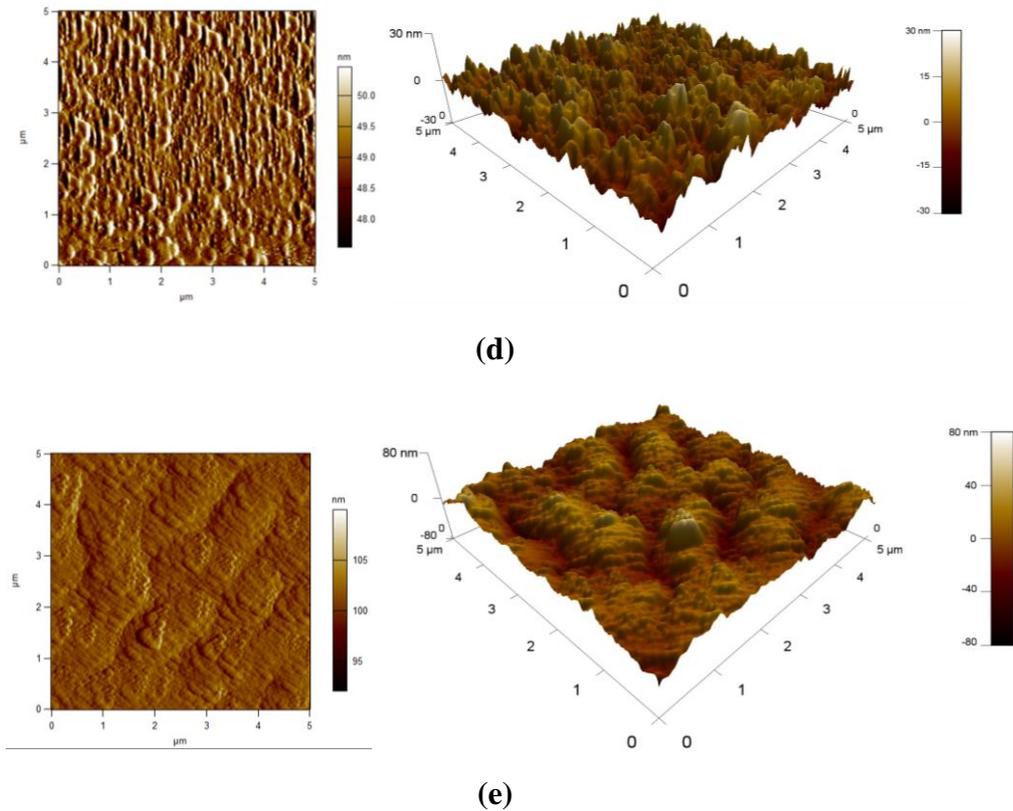


Fig.IV.3.5 : Images AFM 2D et 3D des films AZO/Si pour différentes épaisseurs : (5) 523, (7) 699, (9) 810, (11) 1042, (13) 1180 nm.

Tous les films présentent une morphologie de surface compacte dense et granulaire composée de grains de forme pyramidale, avec une rugosité RMS comprise entre 4,49 nm et 11,87 nm, remarquons aussi que les valeurs de RMS croient en fonction de l'épaisseur à l'exception de l'échantillon 9 d'épaisseur 810 nm qui donne la valeur la plus faible, la plus grande valeur est obtenue pour l'échantillon de plus grande épaisseur.

La figure IV.3.6 présente l'évolution de RMS en fonction de l'épaisseur des films AZO/Verre et AZO/Si. Les films déposés sur Si sont plus rugueux que les films déposés sur verre, à l'exception de l'échantillon 7 d'épaisseur 699 nm et que les films déposés sur verre et sur silicium présentent pratiquement le même comportement.

AZO/Si (111)

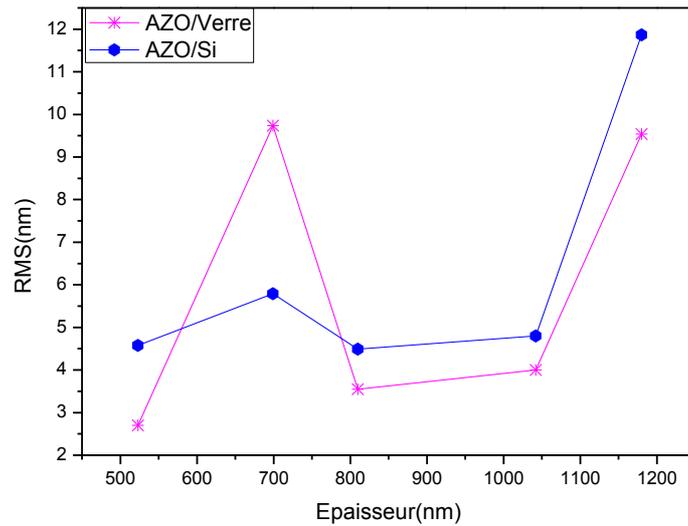
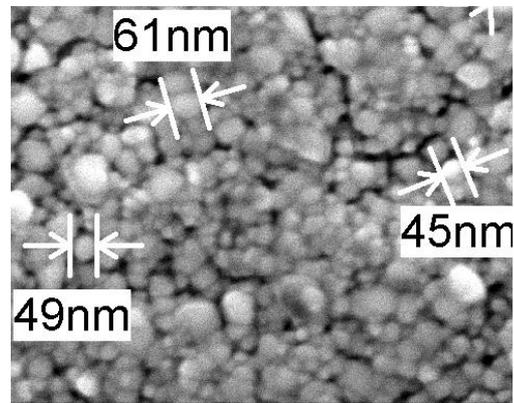
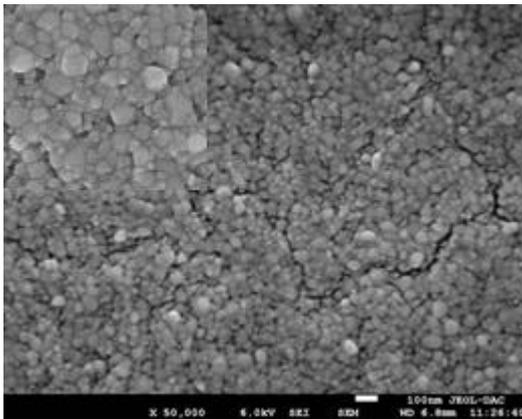
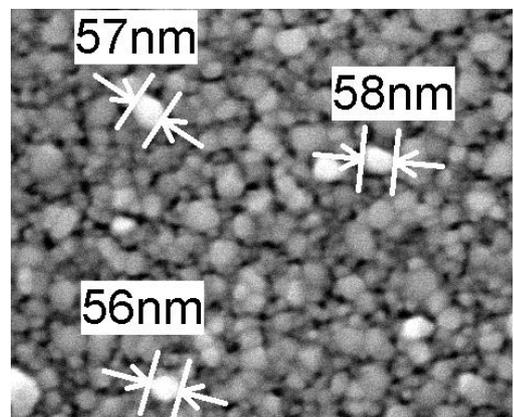
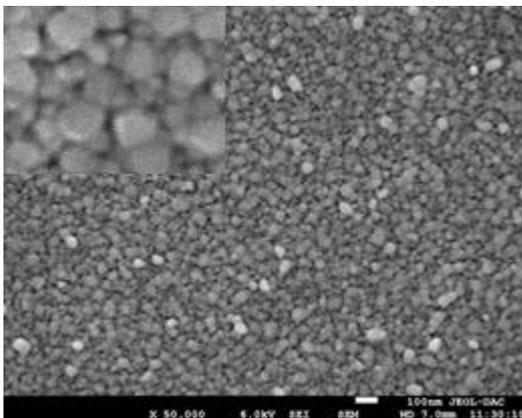


Fig.IV.3.6 : Evolution de RMS en fonction de l'épaisseur des films AZO/Verre et AZO/Si.

L'étude de la morphologie de la surface de ces films est complétée par les images MEB présentées dans la figure IV.3.7. Nous constatons que les échantillons AZO/Si (111) présentent une structure granulaire et dense, avec l'existence des grains de différentes taille.

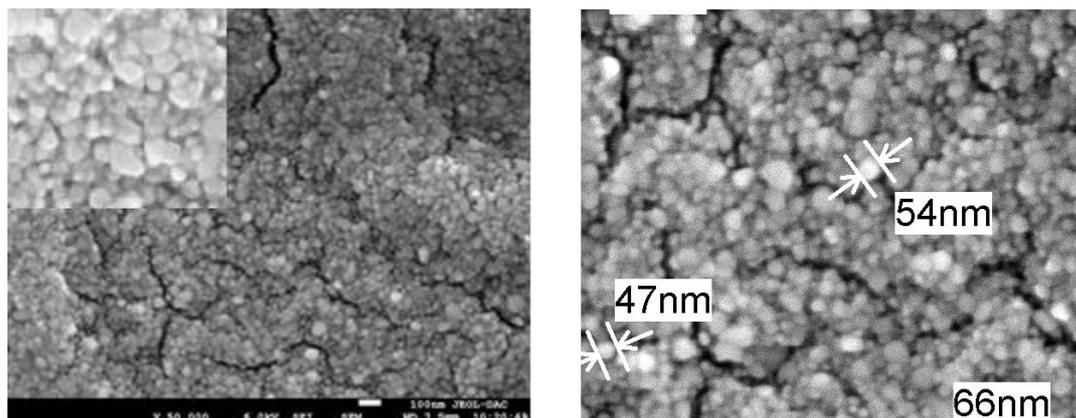


(5)

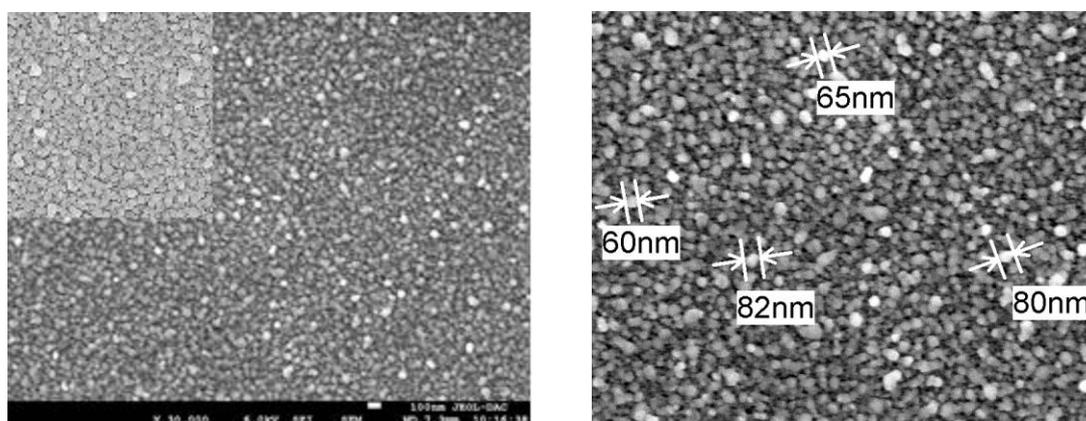


(7)

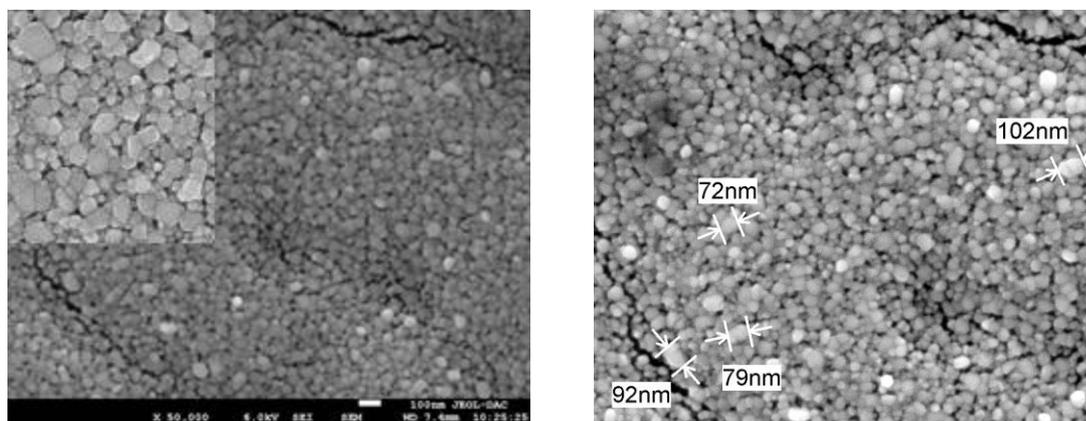
AZO/Si (111)



(9)



(11)



(13)

Fig.IV.3.7 : Images MEB des films AZO/Si (111) pour différentes épaisseurs : (5) 523, (7) 699, (9) 810, (11) 1042, (13) 1180 nm.

La figure IV.3.7 illustre aussi des images présentant une estimation de la taille des grains (D) pour chaque film. Notons que les valeurs de la taille des grains sont différentes à celles

calculées à partir des spectres de DRX par la méthode de Scherrer, et que chaque film présente différentes tailles, et les valeurs de D augmentent lorsque l'épaisseur augmente.

IV-3-4- Caractérisation électrique

Les propriétés électriques (la concentration en surface, la concentration en volume, la résistivité, la magnétorésistance et la mobilité) des films AZO/Si sont regroupés dans le tableau IV.3.4. Les deux concentrations en volume et en surface augmente lorsque e augmente. Cette augmentation est due à l'incorporation des atomes Zn en excès, car en augmentant l'épaisseur on obtient un excès de matière, ce qui donne un excès des porteurs de charge en surface ou en volume. La résistivité varie entre 6,35 et 14,03 $\times 10^{+2}$ ($\Omega \cdot \text{cm}$) et elle diminue quand e augmente de 523 nm à 1042 nm. Cette diminution est interprétée par l'augmentation de la concentration et de la mobilité des porteurs de charges. La valeur minimale de ρ correspond à l'échantillon 11 d'épaisseur 1042 nm, notons que ce film présente la plus grande valeur de la mobilité. Lorsque e croit de 523 nm à 1042 nm, la mobilité augmente, ce comportement est l'inverse de celui de la résistivité en fonction de l'épaisseur. La magnétorésistance des films diminue avec la croissance de e.

Epaisseur (nm)	Concentration $\times 10^{13}$ (/cm ³)	Concentration $\times 10^9$ (/cm ²)	Résistivité $\times 10^{+2}$ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Magnétorésistance $\times 10^{+4}$ (Ω)	Mobilité (cm ² /V)
523	15,59	8,16	14,03	98,03	28,54
699	16,78	11,73	11,58	26,49	32,11
810	16,08	13,02	9,53	16,8	40,75
1042	23,69	24,68	6,35	8,38	41,5
1180	44,96	53,06	6,56	8,3	21,17

Tableau IV.3.4: Propriétés électriques (concentration en surface, concentration en volume, résistivité, magnétorésistance et la mobilité) des films ZnO/Si en fonction de l'épaisseur.

La figure IV.2.8 montre la variation de la résistivité en fonction de l'épaisseur pour les films AZO/Verre et les films AZO/Si.

La résistivité des films déposés sur Si est plus grande que celle des films déposés sur verre, à l'exception du dernier film d'épaisseur 1180 nm. Le comportement de la résistivité en fonction de l'épaisseur est identique pour les films des deux séries. La plus petite valeur de ρ correspond au film d'épaisseur 1042 nm (l'échantillon 11). Les films AZO/Verre présentent des valeurs de concentrations plus élevées que ceux des films AZO/Si. La mobilité est plus grande pour les films déposés sur verre, à l'exception du dernier film. L'évolution de μ en

fonction du e est la même pour les deux séries des films, la plus grande valeur est donnée par l'échantillon 11. Nous remarquons que les films déposés sur Si présentent des valeurs de la magnétorésistance plus grande que celles données par les films déposés sur verre, à l'exception du dernier film.

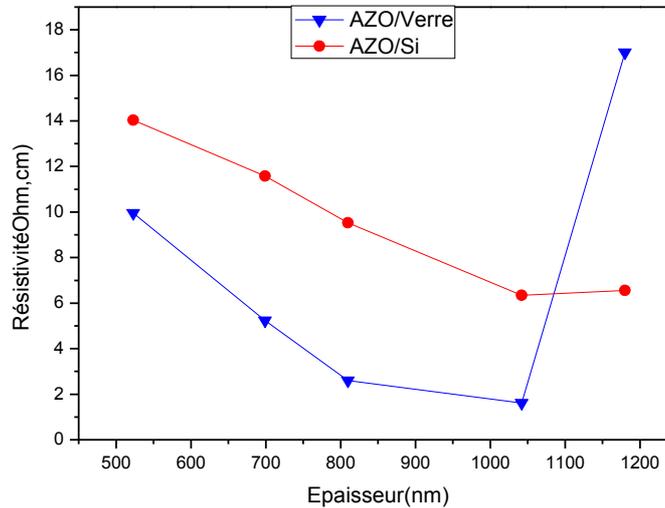


Fig.IV.3.8 : Variation de la résistivité en fonction de l'épaisseurs des films AZO/Verre et AZO/Si.

L'étude des propriétés électriques des films AZO/Si montre une amélioration de la concentration et la magnétorésistance avec la croissance de l'épaisseur. Notons que, le l'échantillon 11 d'épaisseur 1042 nm présente les meilleures propriétés électriques (la résistivité la plus faible et la mobilité la plus grande).

Conclusion

Les films ZnO/Verre, AZO/Verre et AZO/Si(111) ont été élaborés pour différentes épaisseurs, par la méthode Dip-Coating.

L'étude des propriétés physiques des films ZnO/Verre montre qu'ils sont polycristallins de structure hexagonale Würtzite et ont une orientation préférentielle suivant le plan (002), à l'exception de l'échantillon de faible épaisseur qui a une orientation préférentielle suivant le plan (101). La plus grande valeur de D égale à 93 nm correspondant à l'échantillon d'épaisseur la plus élevée, pour les autres échantillons D varie entre 36 et 46 nm. L'analyse par la microscopie à force atomique montre une structure compacte, dense et granulaire, avec des grains de forme pyramidale. La rugosité RMS atteint des valeurs comprises entre 9.4 nm et 52

nm. La spectroscopie UV-Visible montre que ces films ont une bonne transparence dans le visible de l'ordre de 75 % à 95 % et que la transmission diminue avec l'augmentation de e . Les valeurs de l'indice de réfraction n des films ZnO varient entre 1.6 et 1.78 et les valeurs du gap d'énergie se situent entre 3,25 eV et 3,28 eV. Ces films présentent une résistivité électrique varie entre 7,14 et 88,38 ($\times 10^{+2} \Omega \cdot \text{cm}$), et diminue lorsque e croit de 523 à 1042 nm. Lorsque ρ diminue la mobilité augmente. La plus faible valeur de ρ et la plus grande valeur de μ , sont trouvés pour l'échantillon 11 d'épaisseur 1042 nm, de plus cet échantillon présente une transmission de 83% avec un gap optique le plus élevé (3,28 eV).

Les films AZO/Verre sont polycristallins de structure hexagonale Würtzite avec une texture <001>. Les valeurs de D sont comprises entre 13 et 108 nm. Ces films présentent une structure compacte, dense et granulaire, avec des grains de forme pyramidale et une rugosité de surface qui varie entre 2,7 et 9,74 nm. Les films AZO/Verre ont une transmission élevée de l'ordre de 85 % à 99 % et diminue lorsque l'épaisseur augmente. Les valeurs de l'indice de réfraction n varient entre 1.56 et 1.7 et les valeurs du gap d'énergie sont comprises entre 3,28 eV et 3,3 eV. L'étude des propriétés électriques des films AZO/Verre montre que la résistivité se situe entre 1,61 et 17,8 ($\times 10^{+2} \Omega \cdot \text{cm}$) et elle diminue lorsque e varie entre 523 nm et 1042 nm, et que la mobilité augmente lorsque ρ diminue. L'échantillon 11 d'épaisseur 1042 nm présente la plus faible valeur de ρ et la plus grande valeur de μ .

Le dopage à l'aluminium (1,5%) montre un changement de texture pour l'échantillon de faible épaisseur (523 nm) où le film non dopé s'oriente suivant le plan (101), tandis que le film dopé s'oriente suivant le plan (002). Ce dopage conduit à des films plus stressés avec une forte amélioration des propriétés optiques notamment la transmission et le gap optique. Il conduit aussi à une amélioration des propriétés électriques spécifiquement la résistivité.

Les films AZO/Si sont polycristallins de structure hexagonale de type Würtzite avec une forte orientation suivant le plan (002). L'AFM montre une structure compacte, dense et granulaire, avec des grains de forme pyramidale, et une rugosité RMS variant entre 4,49 nm et 11,87 nm. Le microscope électronique à balayage confirme cette structure et montre que les valeurs de D sont différentes à ceux trouvés en utilisant la méthode de Scherrer. Ces valeurs augmentent avec l'augmentation de e . La résistivité de ces films est comprise entre 6,35 et 14,03($\times 10^{+2} \Omega \cdot \text{cm}$) et diminue lorsque e augmente de 523 nm à 1042 nm pour atteindre une valeur minimale pour l'échantillon d'épaisseur 1042 nm. La mobilité croit lorsque ρ diminue, et la plus grande valeur de μ est trouvée pour le l'échantillon 11.

Le dépôt sur silicium conduit à des films bien structurés avec des plans plus intenses et il conduit à des films plus résistifs, en générale plus rugueux que les films déposés sur verre.

Références bibliographiques

- [1] Linhua X, Xiangyn L, Yulin C and Fei X (2011) *Appl. Surf. Sci.* **257** 4031
- [2] Shivaraj B W, Narasimha Murthy H N, Krishna M and Satyanarayana B S (2015) *Proce. Mater. Sci.* **10** 292
- [3] Rousseau J-J and Gibaud A (2007) *Cristallographie géométrique et radiocristallographie*. Dunod (Paris)
- [4] Musat V, Rego A M, Monteiro R and Fortunato E (2008) *Thin slide films* **516** 1512
- [5] Ohyama M, Kozuka H and Yoko T (1997) *Thin slide films* **306** 78
- [6] Alfaro Cruz M R, Ortega Zarzosa G, Martinez Castanon G and Marinez J R (2012) *Mater. Lett.* **78** 159
- [7] Znaidi L (2010) *Mater. Sci. Eng. B* **174** 18
- [8] Hafdaallah A, Ynineb F, Daranfede W, Attaf N and Aida M S (2012) *Nature et technologie* **6** 25
- [9] Zebbar N, Aida M.S, Hafdallah A, Daranfede W, Lekiket H and Kechouane M (2009) *Mater. Sci. Forum* **609** 133
- [10] Manificier J C, Gasiot J and Fillard J P (1976) *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **9** 1002
- [11] Viezbicke B. D, Patel S, Benjamin E. D, and Dunbar P. B (2015) *Phys. Status Solidi B* **252** 8 1700
- [12] Nazir Kayani Z, Iqbal M, Riaz S, Zia R and Naseem S (2015) *Mater. Sci-Poland* **33(3)** 515
- [13] Dutta M, Mridha S and Basak D (2008) *Appl. Surf. Sci.* **254** 2743
- [14] Sabeeh S H and Jassam R H (2018) *Résults in Physics* **10** 212
- [15] Aydemir S and Karakaya S (2015) *Optik* **126** 1735
- [16] Ratana T, Amornpitoksuk P, Ratana T and Suwanboon S (2009) *J. Alloys Compd.* **470** 408
- [17] Lee K E, Wang M, Kim E J and Hahn S H (2009) *Current Applied Physics* **9** 683
- [18] Valle G G, Hammer P, Pulcinelli S H and Santilli C V (2004) *J. Eur. Cer. Soc* **24** 1009
- [19] Kim K H, Park K C, Ma D Y (1997) *J. Appl. Phys.* **81** 7764
- [20] Aydemir S (2015) *Vacuum* **120** 51
- [21] Burstein E (1954) *Phys. Rev.* **93** 632
- [22] Xu Z-Q, Deng H, Li Y, Hang C (2006) *Mat. Sci. Semicon. Proc.* **9** 132.
- [23] Xu Z-Q, Deng H, Li Y, Guo Q.H, Li Y.R (2006) *Mate. Res. Bull* **41** 354
- [24] Majumder S B, Jain M, Dobal P S, Katiyar R S (2003) *Mater. Sci. Eng. B* **103** 16
- [25] Babu B J, Maldonado A, Velumani S, Asomoza R (2010) *Mater. Sci. Eng. B* **174** 31

- [26] Baydogan N, Karacasu O, Cimenoglu H (2012) *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **61** 620
- [27] Caglar M, Ruzgar S (2015) *J. Alloys Compd.* **644** 101
- [28] Xu Z-Q, Deng H, Xie J, Li Y, Zu X-T (2006) *Appl. Surf. Sci.* **253** 476

Conclusion générale

Dans le présent travail, nous avons étudié les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques des films ITO déposés sur substrats de Si (100) à différentes épaisseurs allant de 61 à 768 nm par pulvérisation cathodique RF et des films : ZnO/Verre, AZO/Verre et AZO/Si (111), élaborés par voie sol gel en utilisant la technique dip-coating pour des épaisseurs qui varient entre 523 et 1180 nm. D'autres paramètres ont été étudiés, l'effet de l'épaisseur et du recuit à l'air libre à 400 °C pendant 60 min pour les films ITO, l'effet de l'épaisseur et du dopage à l'Al (1,5%) pour les films ZnO ainsi que l'effet du substrat (verre et silicium) pour les films AZO.

La caractérisation des films ITO montre qu'ils sont polycristallins avec la texture <100>, et qu'ils ont subi une compression qui diminue avec la croissance de l'épaisseur e . La taille des grains D de ces films diminue en générale lorsque e augmente. La surface apparaît lisse avec des grains de forme pyramidale où les valeurs de la rugosité RMS augmentent en fonction de e . La résistivité électrique ρ augmente quand e croît, ceci indique que la diffusion à la surface peut ne pas être l'origine majeure du comportement de ρ . Lorsque e augmente, la concentration n diminue, cependant la mobilité μ et la magnéto-résistance augmentent. Le recuit améliore la structure cristalline et conduit à une texture <100> plus forte, et il conduit aussi à une diminution des contraintes et une augmentation de la taille des grains et des valeurs de RMS. Ces changements structuraux ont affecté les propriétés électriques, une diminution de ρ , μ , de la magnéto-résistance, et une augmentation de n ont été observées. La diminution de ρ pourrait être attribuée à l'augmentation de la taille des grains (diffusion aux joints de grains) et à la texture (la plus forte), alors que la diminution de μ est probablement due à l'augmentation de n plutôt qu'à la diminution de ρ . Les variations de n et μ avec e sont différentes, avant et après recuit. Avant recuit, lorsque e augmente, n diminue et μ augmente, cependant après recuit, la tendance s'inverse où n augmente et μ diminue.

Les films ZnO/Verre sont polycristallins de structure hexagonale Würtzite et ont une orientation préférentielle suivant le plan (002), à l'exception de l'échantillon de faible épaisseur qui a une orientation préférentielle suivant le plan (101). La plus grande valeur de D égale à 93 nm correspond à l'échantillon d'épaisseur la plus élevée. Les images AFM montrent une structure compacte, dense et granulaire, avec des grains de forme pyramidale et une rugosité RMS dont les valeurs comprises entre 9.4 nm et 52 nm. Les spectres de transmission montrent que ces films sont d'une bonne transparence dans le visible de l'ordre 75 % à 95 % et que la transmission diminue en fonction de l'épaisseur. Les valeurs de l'indice de réfraction n des films ZnO varient entre 1.6 et 1.78 et les valeurs du gap d'énergie se situent entre 3,25 eV et 3,28 eV. Ces films présentent une résistivité électrique qui varie entre 7,14 et 88,38 ($\times 10^{+2}$)

$\Omega.cm$), et diminue lorsque e croit de 523 à 1042 nm où la plus faible valeur est trouvée pour l'échantillon 11 d'épaisseur 1042 nm.

Les films AZO/Verre sont polycristallins de structure hexagonale Würtzite avec la texture $\langle 001 \rangle$. L'analyse par AFM montre que ces films présentent une structure compacte, dense et granulaire, avec des grains de forme pyramidale et une rugosité de surface variant entre 2,7 et 9,74 nm. Ces films ont une transmission élevée dans le visible de l'ordre de 85 % à 99 % et elle diminue lorsque e augmente. Les valeurs de l'indice de réfraction n varient entre 1.56 et 1.7 et les valeurs du gap d'énergie sont comprises entre 3,28 eV et 3,3 eV. Les films AZO/Verre ont une résistivité qui se situe entre 1,61 et 17,8 ($\times 10^{+2} \Omega.cm$) et diminue lorsque e varie entre 523 nm et 1042 nm. Le film d'épaisseur 1042 nm présente la plus faible valeur de ρ .

Le dopage à l'aluminium (1,5%) montre un changement de texture de $\langle 101 \rangle$ à $\langle 001 \rangle$ pour l'échantillon de faible épaisseur (523 nm). Ce dopage conduit à des films plus stressés avec une forte amélioration des propriétés optiques notamment la transmission et le gap optique. Il conduit aussi à une amélioration des propriétés électriques en particulier la résistivité.

Les films AZO/Si sont polycristallins de structure hexagonale de type Würtzite avec une forte texture de $\langle 002 \rangle$. L'AFM montre une structure compacte, dense et granulaire, avec des grains de forme pyramidale, et une rugosité RMS variant entre 4,49 nm et 11,87 nm. Les images MEB confirme cette structure et montre que les valeurs de D sont différentes à ceux trouvés en utilisant la méthode de Scherrer. Les valeurs de D trouvées augmente avec la croissance de e . La résistivité de ces films est comprise entre 6,35 et 14,03($\times 10^{+2} \Omega.cm$) et diminue lorsque e augmente de 523 nm et 1042 nm et atteint une valeur minimale pour l'échantillon 11 d'épaisseur 1042 nm. La concentration augmente avec l'augmentation de l'épaisseur, cependant la magnéto-résistance diminue.

Le dépôt sur silicium conduit à des films bien structurés avec des plans plus intenses et il conduit à des films plus résistifs, en générale plus rugueux que les films déposés sur verre.

Les résultats obtenus montrent que les films ZnO:Al (1,5%) déposés sur verre par la méthode sol-gel en utilisant la technique dip-coating présentent de bonnes propriétés structurales et optiques mais ils sont résistifs . Ces résultats sont encourageants pour poursuivre cette étude afin d'améliorer les propriétés électriques en utilisant d'autres substrat comme le Pyrex ou Corning..., ou en changeant le taux de dopage.

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés physiques des films oxydes : ITO/Si, ZnO/Verre, AZO/Verre et AZO/Si préparés à différentes épaisseurs. Les films ITO ont été déposés sur un substrat de Si (100) par pulvérisation cathodique RF pour des épaisseurs allant de 61 et 768 nm. Ces films sont polycristallins avec la texture <100>, et ont subi une compression qui décroît avec la croissance de l'épaisseur e . Les images MEB et AFM montre une surface lisse avec des grains de forme pyramidale et une rugosité RMS qui augmente lorsque e augmente. La résistivité ρ et la mobilité μ de ces films augmentent quand e croît, tandis que la concentration n diminue. Le recuit à l'air libre à $T=400^{\circ}\text{C}$ pendant 60 mn améliore les propriétés structurales et donne des films plus rugueux. Il conduit à une diminution de ρ et de μ où la plus faible valeur de ρ égale à $5,52 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ et à une augmentation de la concentration n . Les films ZnO/verre, ZnO:Al/verre et ZnO:Al/Si(111), ont été déposées par la méthode sol gel en utilisant la technique dip-coating à différentes épaisseurs (523 nm à 1180 nm). Les films sont polycristallins présentant une orientation préférentielle en générale suivant l'axe c . Les films ZnO non dopés présentent une surface compacte, dense et granulaire, une bonne transmission et une résistivité de l'ordre de $10^{+2} \Omega \cdot \text{cm}$. Le dopage à l'Al (1,5%) conduit à des films moins rugueux avec une forte amélioration des propriétés optiques et électriques. Le dépôt des films AZO sur Si (111) présente une structure polycristalline avec une forte intensité du plan (002) et une rugosité RMS en général plus grande. Les films déposés sur Si sont plus résistifs et présentant une concentration n plus faible. La résistivité de ces films diminue lorsque e croît de 523 à 1042 nm et atteint une valeur minimale pour le film d'épaisseur 1042nm.

Mots clés : ITO, ZnO, AZO, pulvérisation cathodique RF, recuit, sol-gel, DRX, SEM, AFM, UV-VIS, Effet Hall.

Abstract

In this work, we studied the physical properties of oxide films: ITO, ZnO/glass, AZO/glass and AZO/Si prepared at different thicknesses. ITO thin films were deposited onto Si substrate (100) by RF sputtering for thicknesses ranging from 61 to 768 nm. These films are polycrystalline with the <100> texture, and are characterized by a compressive stress which decreases with increasing e . SEM and AFM images show a smooth surface with grains of pyramidal shape and a roughness RMS increases as e increases. the electrical resistivity ρ and the mobility μ of these films increase when e increases, while the concentration n decreases. Annealing in air at $T = 400^{\circ}\text{C}$ for 60 minutes improves the structural properties and gives films with larger roughness. It leads to a decrease of ρ and μ , where the lowest value of ρ is equal to $5,52 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ and to an increase of n . ZnO/glass, ZnO:Al/glass and ZnO:Al/Si(111) films were deposited by sol gel method using the dip-coating technique at different thicknesses (523 nm to 1180 nm). The films are polycrystalline with a preferred orientation in general along the c axis. The undoped ZnO films have a compact, dense and granular surface, a good transmission and a resistivity in order of $10^{+2} \Omega \cdot \text{cm}$. Doping with Al (1.5%) leads to less rough films with a strong improvement in optical and electrical properties. The deposition of AZO films on silicon (111) present a polycrystalline structure with a higher intensity of the plane (002) and generally higher RMS roughness. The films deposited on Si are more resistive with a lower concentration n . The electrical resistivity of these films decreases when t increases from 523 à 1042nm and the lowest value is found for the 1042nm thick sample.

Keywords. ITO, ZnO, AZO, sputtering RF, annealing, sol gel, XRD, SEM, AFM, Hall effect; UV-VIS.

ملخص

لقد قمنا بدراسة الخصائص الفيزيائية لشرائح الأكاسيد: ITO/Si، ZnO/verre، AZO/verre، AZO/Si المحضرة بسمك مختلف. ترسبت طبقات رقيقة من أكسيد الأنديوم المطعم بالقصدير على السليسيوم (100) بتقنية التريذ عالي التوتر. يتراوح سمك هذه العينات بين 61 و768 نانومتر. هذه الشرائح متبلورة وموجهة وفق الاتجاه <100>، وقد تعرضت للضغط الذي يتناقص مع زيادة السمك. صور MEB و AFM تظهر سطح أملس مع حبيبات ذات شكل هرمي وخشونة سطح RMS تتزايد مع تزايد السمك. المقاومة الكهربائية ρ والحركية μ لهذه العينات ترتفع مع زيادة السمك، بينما تركيز الشحنات يتناقص. المعالجة الحرارية في الهواء في درجة حرارة 400°C لمدة ساعة تحسن الخصائص البنيوية وتعطي عينات أكثر خشونة. تؤدي أيضا إلى انخفاض في ρ و μ بحيث أصغر قيمة ل ρ تساوي $5,52 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ، بينما تؤدي إلى ارتفاع في قيمة تركيز الشحنات n . رقائق من ZnO/verre، ZnO:Al/verre و ZnO:Al/Si(111) وضعت باستخدام الصل جال بتقنية الديب كوتين وبشحن مختلف يتراوح ما بين 523 و 1180 نانومتر. العينات متبلورة لها بصفة عامة اتجاه مفضل على طول المحور c . رقائق الزنك الغير مطعم تظهر سطحا مضغوفا، كثيفا وحبيبا، بالإضافة إلى أنها ذات شفافية عالية ومقاومية كهربائية من ترتيب $10^{+2} \Omega \cdot \text{cm}$. التطعيم بالألمنيوم بنسبة 1,5% يؤدي إلى رقائق ذات خشونة سطح أضعف من الرقائق الغير مطعمة، مع تحسن قوي في الخواص الضوئية والكهربائية. وضع رقائق أكسيد الزنك المطعم بالألمنيوم على السليسيوم (111) يعطي بنية بلورية مع كثافة عالية للمستوي (002) وخشونة سطح أكبر عموما. الرقائق الموضوعة على السليسيوم تظهر مقاومة كهربائية أكبر وتركيز شحنات أقل من الرقائق الموضوعة على الزجاج. المقاومة الكهربائية لهذه الشرائح تتناقص عندما يتزايد السمك من 523 إلى 1042 نانومتر حتى تبلغ قيمة دنيا بالنسبة للشريحة التي سمكها 1042 نانومتر.

الكلمات المفتاحية: أكسيد الأنديوم المطعم بالقصدير، أكسيد الزنك، أكسيد الزنك المطعم بالألمنيوم، التريذ عالي التوتر، المعالجة الحرارية، صل جال، الأشعة السينية، المجهر الإلكتروني الماسح، مجهر القوة الذرية، طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية، فعل هول.