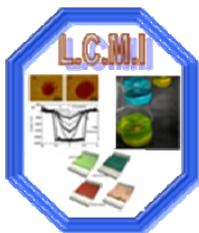


REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



**MEMOIRE**

**PRESENTE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE MAGISTER EN PHYSIQUE**

**SPECIALITE : Sciences des matériaux**

**OPTION : Semi-conducteurs**

**THEME**

*Contribution à l'étude des propriétés  
de films ZnO*

Par :

*Sarah MENAKH*

SOUTENUE LE : 13 / 12 /2010

**Devant le jury :**

<b>Président :</b>	K. MIROUH	Prof. Université Mentouri-Constantine
<b>Rapporteur :</b>	A. BOUABELLOU	Prof. Université Mentouri-Constantine
<b>Examineurs :</b>	M. MAHTALI	M.C.A. Université Mentouri-Constantine
	S. BOUDJADAR	M.C.A. Université Mentouri-Constantine

2010/2011

# Remerciements

*Ce fut pour moi une grande chance que de pouvoir préparer ce mémoire au laboratoire Couches Minces et Interfaces à l'Université Mentouri-Constantine.*

*Mes remerciements vont en premier lieu à Allah le tout Puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a données durant toutes ces longues années.*

*Je tiens en premier lieu à remercier Monsieur **A. BOUABELLOU**, professeur à l'Université Mentouri-Constantine, qui a encadré ce mémoire, m'a accompagné au quotidien dans la préparation de ce travail avec la plus grande assiduité ainsi qu'avec des qualités humaines remarquable. Sa présence au quotidien fut un atout majeur pour la réalisation de ce travail, tant d'un point de vue scientifique que moral.*

*J'adresse mes sincères remerciements à monsieur **K. MIROUH**, professeur à l'Université Mentouri-Constantine de m'avoir fait l'honneur de présider le jury.*

*Je remercie messieurs, **S. BOUDJADAR**, et **M. MAHTALI**, maîtres de conférences à l'Université Mentouri-Constantine, de m'avoir fait l'honneur en acceptant d'examiner mon travail.*

*Mes remerciements vont également à Monsieur **C. BENAZZOUZ** et tout le groupe du **CRNA** (Centre de Recherche Nucléaire d'Alger) pour la caractérisation par RBS.*

*Merci à Monsieur **T. KERDJA** et toute l'équipe du **CDTA** (Centre de Développement des Techniques Avancées) d'Alger pour la préparation des échantillons par PLD.*

*Mes Sincères remerciements vont également à Messieurs **M. BOUAFIA** et **S. AMARA** du Département d'Optique et de Mécanique de Précision, Université de Sétif pour les analyses AFM.*

*Je remercie en particulier **Fouad, Adel** et **Charafeddine** avec qui j'ai partagé tant de moments de vie, heureux ou difficiles, et qui m'ont aidée à traverser certaines épreuves au cours de cette période de travail.*

*Mes remerciements vont également à toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire au niveau du laboratoire Couches Minces et Interfaces notamment : Sabrina, Souheila, Halima, Lamia, Faouzi, Yacine, Mourad, Djamel.*

*Enfin, à toute ma famille, petits et grands, pour leur support, leur présence ainsi que leur soutien.*

*A mes parents*

# Table des matières

<i>Introduction générale</i> .....	1
------------------------------------	---

---

## *Chapitre I : Etude bibliographique*

---

I.1. Généralités sur les couches minces .....	3
I.2. Propriétés des couches minces .....	3
I.3. Application des couches minces.....	5
I.4. Techniques de dépôt des couches minces .....	5
I.4.1. Méthodes chimiques .....	6
I.4.1.1. Dépôt Chimique en phase vapeur (CVD) .....	6
I.4.1.2. Spray pyrolyse .....	7
I.4.1.3. Voie sol-gel.....	8
I.4.2. Méthodes physiques .....	11
I.4.2.1. Dépôts physiques en phase vapeur .....	11
I.4.2.1.1 L'évaporation .....	11
I.4.2.1.2. Epitaxie par jet moléculaire (EJT) .....	12
I.4.2.1.3. La pulvérisation cathodique.....	13
I.4.2.1.4. L'ablation laser pulsé (PLD).....	14
I.5. L'oxyde de zinc (ZnO).....	15
I.5.1. Les propriétés cristallographiques .....	16
I.5.2. La Structure de bande .....	20
I.5.3. Les propriétés optiques .....	21
I.5.4. Les propriétés électriques .....	22
I.5.5. Propriétés chimiques et catalytiques.....	24
I.5.6. Application du ZnO en couches minces .....	25
I.5.7. ZnO comme Oxyde Transparent Conducteur (TCO).....	26

---

## *Chapitre II : Dépôt de couches minces de ZnO par PLD et Techniques de caractérisation*

---

II.1. L'ablation laser pulse .....	29
II.1.1. principe.....	29
a. L'interaction faisceau laser-cible .....	32
b. L'expansion du panache.....	32
<i>b.1. Expansion initiale.....</i>	33
<i>b.2. L'expansion 1D .....</i>	33
<i>b.3. L'expansion 3D .....</i>	33
c. L'interaction matière éjectée-substrat .....	34
II.1.2 Avantages et inconvénients de la technique PLD .....	35
a. Avantages .....	35
b. Inconvénients .....	36
II.2. Dispositif expérimental de dépôt par PLD.....	36
II.3. Préparation des substrats.....	37
II.4. Préparation des cibles .....	38
II.5. Techniques de caractérisation structurale, optique et morphologique.....	38
II.5.1. La diffraction des rayons X.....	38
II.5.1.1. Le principe.....	38
II.5.1.2. Détermination des paramètres de maille .....	40
II.5.1.3 Détermination des contraintes et de la taille des grains.....	40
II.5.2. La microscopie à force atomique (AFM).....	41
II.5.2.1. Généralités .....	41
II.5.2.2. Principe de fonctionnement.....	42
II.5.3. Spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford (R.B.S) .....	43
II.5.3.1.Principe de la méthode .....	43
II.5.3.2.Les conditions expérimentales .....	44
II.5.4. La spectroscopie UV-Visible .....	45

---

## *Chapitre III: Résultats et Discussion*

---

III.1. Analyse par diffraction des rayons X. ....	51
a. Structure cristalline. ....	51
b. Taille des grains ....	56
c. Contraintes.....	59
III.2. Analyse par AFM. ....	62
a. Substrats en verre. ....	62
b. Substrats en siliciums. ....	64
Si(100).....	64
Si(111). ....	66
Si-Polycristallin. ....	68
III.3. analyse de l'influence du substrat. ....	70
a. Structure.....	70
b. Taille des grains ....	72
c. Contraintes.....	74
d. Morphologie.....	76
III.4. Analyse par RBS.....	78
III.5. Propriétés optiques.....	82
<i>Conclusion générale</i> .....	86
<i>Références</i> .....	<i>i</i>



# *Introduction générale*



## **Introduction générale.**

L'oxyde de Zinc est un semi-conducteur II-VI de structure cristalline wurtzite, présentant un gap direct de 3,37 eV à température ambiante, ainsi qu'une forte énergie de liaison excitoniques de 60 meV. Ces caractéristiques lui procurent des propriétés physico-chimiques intéressantes à l'échelle nanométrique et en font un candidat idéal pour des applications dans divers domaines, comme la catalyse, mais surtout l'optoélectronique de courte longueur d'onde, grâce à son énergie de liaison excitonique importante à température ambiante ainsi qu'à sa haute stabilité mécanique et thermique.

De nombreuses techniques permettent la croissance de ZnO telles que l'élaboration par voie chimique CVD (Chemical Vapor Deposition). Cependant, ces techniques ont l'inconvénient de conduire à des films contaminés par les résidus des précurseurs et d'avoir une température de réaction souvent élevée. On peut aussi citer l'élaboration par voie physique PVD (Physical Vapor Deposition) qui regroupe principalement l'évaporation, la pulvérisation sous toutes ses formes et l'ablation laser. Les dépôts PVD présentent beaucoup d'avantages par rapport aux dépôts CVD. Les techniques PVD permettent de fabriquer des films denses et de ne pas avoir de pollution (contamination). Pour notre étude, nous avons utilisé le procédé de l'ablation laser pulsé permettant entre autres avantages la préparation et le contrôle des formes et de tailles.

Cette technique, connue depuis plus de vingt années, a prouvé toute son efficacité concernant le dépôt d'une large variété de matériaux (diélectriques, semiconducteurs, ZnO..). Les avantages de la PLD sont multiples, c'est un procédé de laboratoire qui permet le dépôt d'une multitude de composés de haute pureté allant des supraconducteurs aux matériaux durs. La pureté des dépôts ne dépend, dans ce cas que de la pureté de la cible utilisée. Elle présente également l'avantage d'une grande souplesse d'utilisation aussi bien pour le dépôt en couche mince que pour la réalisation de nanostructures. L'ablation laser apparaît donc comme la méthode la plus adaptée pour la croissance d'oxydes en couches minces ou sous forme de nanostructures avec une composition et une stœchiométrie contrôlée, et une structure cristalline de qualité. Les propriétés d'usage (optique et électronique) de tels films d'oxydes sont fortement dépendantes de la nature et de la concentration des défauts de structure présents dans ces couches, le problème de la qualité cristalline sera particulièrement étudié.

Durant ce travail, le but visé consiste d'abord à étudier la croissance par ablation laser de l'oxyde de zinc non dopé (ZnO) et dopé cobalt (CZO) en films minces en fonction des conditions expérimentales (taux de dopage et nature des substrats). Ensuite en fait corréler leurs propriétés optiques (valeur du gap, transmittance) avec leurs caractéristiques structurales et morphologiques.

Ce mémoire de magister est subdivisé en trois chapitres :

Le premier chapitre regroupe les résultats d'une recherche bibliographique mettant en évidence les principales propriétés de l'oxyde de zinc et les techniques classiques utilisées pour le synthétiser en couches minces. Après, une attention particulièrement réservée à son application en tant qu'oxyde transparent conducteur (TCO).

Le deuxième chapitre est consacré à la méthode d'élaboration des couches minces ZnO et à la description succinte des techniques de caractérisation utilisées dans le cadre de ce travail.

Dans le troisième et dernier chapitre, sont présentés les résultats d'analyse de la composition et de détermination de l'épaisseur par RBS, des propriétés structurales, morphologiques et optiques en fonctions de plusieurs paramètres (dopage et substrats).

Le mémoire qui commence par une introduction et termine par une conclusion générale dans laquelle sont rapportés les principaux résultats obtenus.

## *CHAPITRE I*

# *Etude bibliographique*



Dans ce chapitre on commencera dans un premier temps par quelques données générales sur les couches minces, puis on décrira les techniques classiques utilisées pour leurs synthèses. On exposera ensuite d'une façon succinte les propriétés générales de l'oxyde de zinc ZnO, pour terminer enfin par quelques données utiles sur les oxydes transparents conducteurs TCO.

### **I.1. Généralités sur les couches minces.**

Une couche mince d'un matériau donné est la matière déposée sur un support que l'on appelle substrat, l'une des dimensions (épaisseur) de ce dépôt est fortement réduite [1]. C'est cette quasi-bidimensionnalité qui donne la première caractéristique de la couche mince. Par conséquent l'effet des interfaces jouera un rôle non négligeable sur les propriétés physiques du matériau.

### **I.2. Propriétés des couches minces.**

Une couche dite mince est un objet dont l'une des dimensions géométriques est très faible (de quelques dizaines nanomètres à quelques micromètres). Cela explique un rôle essentiel des interactions surfaciques dans l'établissement des propriétés physiques de ces objets. D'ailleurs, c'est la raison principale pour laquelle les propriétés physiques des couches minces diffèrent de manière significative de celles des corps massiques. L'aire totale des grains cristallins est supérieure à celle des deux faces d'une couche mince. Par conséquent, l'effet de frontières des grains cristallins sur les propriétés d'une couche mince prévaut généralement sur celui de ses faces. Ainsi, les propriétés physiques d'une couche mince dépendent essentiellement de sa morphologie interne.

En général, les couches minces utilisées dans les applications pratiques sont polycristallines ; leur état est métastable, hors de l'équilibre et éloigné du minimum énergétique. D'un point de vue microscopique, elles se composent de grains cristallins enrichis par des défauts qui sont séparés par des zones enrichies par des impuretés (*figure.I.1*). Les dimensions des grains cristallins sont du même ordre de grandeur que l'épaisseur de la couche mince.

La microstructure des couches minces est extrêmement sensible aux propriétés chimiques et physiques du matériau mis en jeu lors de sa croissance, ainsi que des conditions physiques de dépôt à chaque étape d'évolution de la couche mince (*tableau I.1*). En particulier, les propriétés des couches minces sont très sensibles à la nature du substrat sur lequel elle est formée. Cela explique, par exemple, le fait que des couches minces d'un même

matériau et d'une même épaisseur peuvent présenter des propriétés physiques différentes sur des substrats de nature différente.

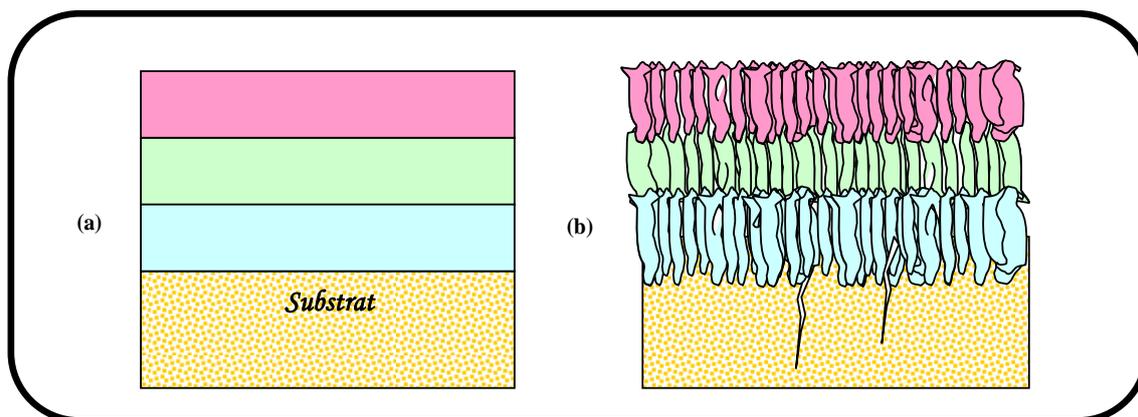


Figure. I.1. Structure des couches minces : (a) théorique, (b) réelle [2].

Tableau I.1. Évolution d'une couche mince lors du dépôt [2].

Étape	Processus	Structure	Épaisseur
<b>Nucléation</b>	Apparition sur la surface du substrat des petits îlots d'adatoms.		<5 nm
<b>Aggregation</b>	Croissance des îlots isolés ; formation d'un réseau macroscopique continu ( <b>percolation</b> ). <b>Mécanisme</b> : un atome arrivé sur la surface du substrat transmet une partie de son énergie au réseau cristallin. Le reste de l'énergie incite la migration de l'atome sur la surface.		10-14 nm
<b>Croissance</b>	Agrandissement de l'épaisseur de la couche jusqu'à la valeur prédéterminée. ⇒ La structure finale de la couche est déterminée essentiellement par le rapport entre la température du substrat et la température de fusion du matériau à déposer.		>20 nm

⇒ L'épaisseur de percolation, au-delà de laquelle les îlots coalescent et la couche mince devient continue, varie essentiellement suivant la nature du matériau, la vitesse du dépôt, la température du substrat, l'adhérence de sa surface.

### I.3. Applications des couches minces.

Les couches minces sont utilisées depuis des centaines d'année. L'émaillage constitue un exemple de réalisation de couches. Elles sont utilisées dans des domaines d'applications aussi variés que l'optique avec les couches réfléchissantes (miroirs) [3] et antireflets [4], l'électricité avec les couches conductrices métalliques, la mécanique avec les couches abrasives ou résistantes à l'usure et la chimie avec les couches protectrices. Les couches minces ont connu un essor industriel important au milieu du 20<sup>ème</sup> siècle, majoritairement dans les applications optiques, puis microélectroniques.

Le développement de la microélectronique a pour point de départ l'invention des premiers transistors à la fin des années 1940. Les premiers circuits intégrés sont apparus quelques années plus tard (1958) utilisant grandement les matériaux en couches minces tels que des couches métalliques, des couches semi-conductrices, des couches d'oxydes diélectriques. L'industrie microélectronique a largement exploité le silicium. Ce matériau a la particularité d'être semi-conducteur, abondant dans la nature et d'avoir une liaison covalente. On peut citer les films de l'alliage dérivé SiGe semi-conducteur du groupe IV-IV [5,6], et des composés InAs et GaAs du groupe III-V [7] comme étant grandement étudiés. En ce qui concerne les oxydes, les recherches sont moindres et elles sont surtout plus récentes. Cependant, on peut citer les avancées dans l'élaboration, la caractérisation microstructurale et la compréhension des propriétés des couches d'oxydes semi-conductrices, supraconductrices, ferroélectriques, ferromagnétiques [8-11].

Aujourd'hui, les couches minces sont utilisées dans une logique de miniaturisation des composants dans de nombreux domaines. On peut citer l'électronique, l'optique, la photonique, le magnétisme dans ses applications pour les capteurs, les micro-actionneurs ou encore l'enregistrement magnétique (stockage de grande densité) [12].

### I.4. Techniques de dépôt des couches minces.

Les principales méthodes utilisées pour fabriquer des couches minces font appel à la technique de dépôt en phase vapeur chimique (CVD : Chemical Vapor Deposition) [13] et de dépôt en phase vapeur physique (PVD : Physical Vapor Deposition) [14]. La classification des méthodes est présentée sur le schéma de la *figure 1.2*.

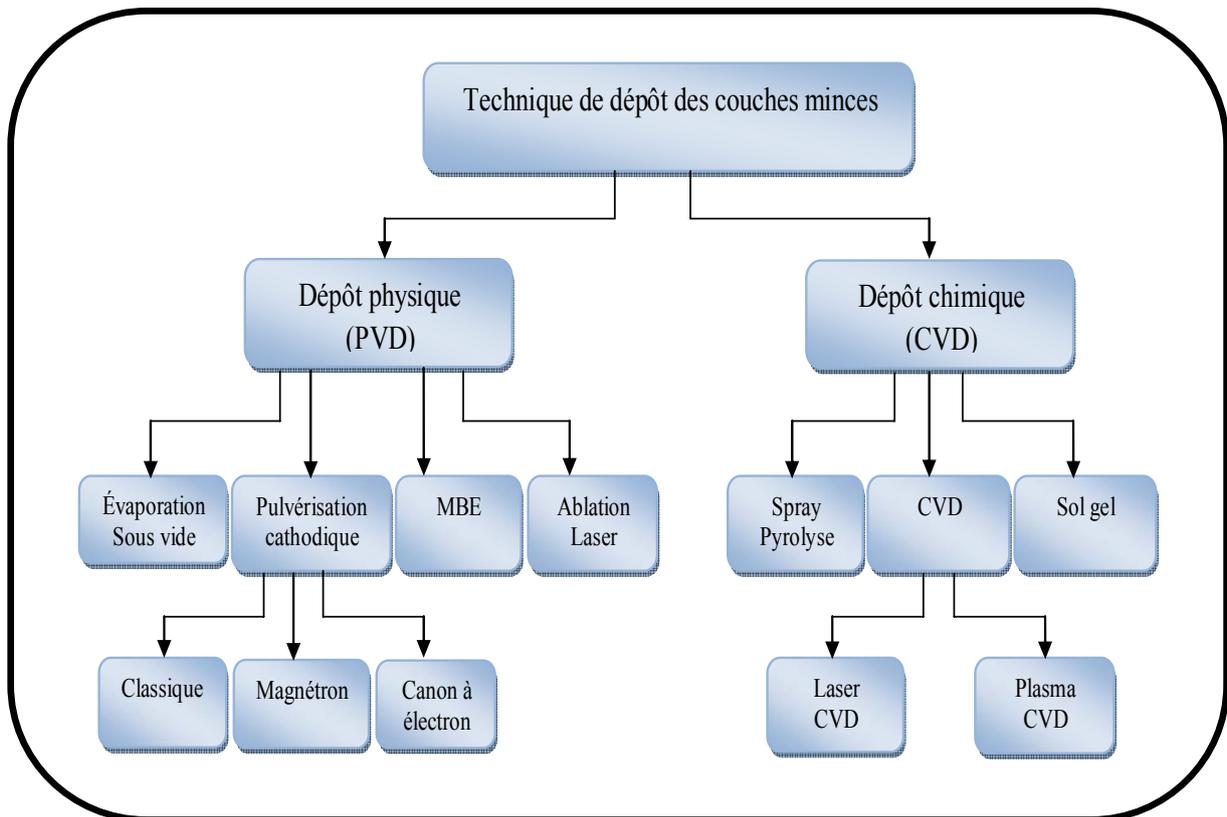


Figure I.2. Techniques de dépôt des couches minces.

#### I.4.1. Méthodes chimiques.

##### I.4.1.1. Dépôt Chimique en phase vapeur (CVD).

Le dépôt chimique en phase vapeur consiste à mettre un composé volatile du matériau à déposer, en contact soit avec un autre gaz au voisinage de la surface à recouvrir, soit avec la surface en question, de façon à provoquer une réaction chimique donnant un composé solide [15]. La température du substrat fournit l'énergie d'activation nécessaire pour déclencher la réaction chimique. Les principaux paramètres à contrôler lors des dépôts CVD sont : la nature et la température du substrat, la composition chimique des produits de départ, le ou les flux de gaz, la pression totale et la géométrie de la chambre de réaction. Ceci a conduit à des variantes du CVD classique [16]. Par exemple, l'influence de la pression a donné naissance aux processus LPCVD qui permet des dépôts à basse pression. Ces derniers sont uniformes sur des objets de formes diverses. HPCVD, contrairement à LPCVD, est réalisé à haute pression, alors qu'APCVD est réalisé à pression atmosphérique. Aussi la présence d'un plasma a introduit les procédés PECVD par l'assistance d'un plasma pour obtenir des dépôts à des températures plus basses, ce qui augmente la qualité et la vitesse de dépôt [16], et PJCVD correspondant à un jet de plasma. En plus, la nature des produits volatilisés a donné lieu au procédé MOCVD qui

utilise des précurseurs organométalliques permettant d'abaisser considérablement les températures de dépôts [17].

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

#### **I.4.1.2. Spray pyrolyse.**

La technique de pulvérisation chimique réactive spray est un processus technique de traitement et est utilisée dans la recherche pour préparer des couches minces et épaisses. A la différence de beaucoup d'autres techniques de dépôt de couches, la technique de spray représente une méthode de transformation très simple et relativement rentable (particulièrement en ce qui concerne les coûts d'équipement). C'est une technique extrêmement facile pour préparer des films de n'importe quelle composition. La technique de spray n'exige pas des substrats ou des produits chimiques de haute qualité. La méthode a été utilisée pour le dépôt de films denses, films poreux et pour la production de poudre. Même des multicouches peuvent être facilement préparées en utilisant cette technique souple. La méthode spray a été employée pendant plusieurs décennies dans l'industrie du verre [18] et dans la production de pile solaire [19].

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



L'équipement typique de la méthode du spray pyrolysis se compose d'un atomiseur, d'une résistance de chauffage du substrat, d'un contrôleur de température et d'un générateur à ultrason (*figure I.3*).

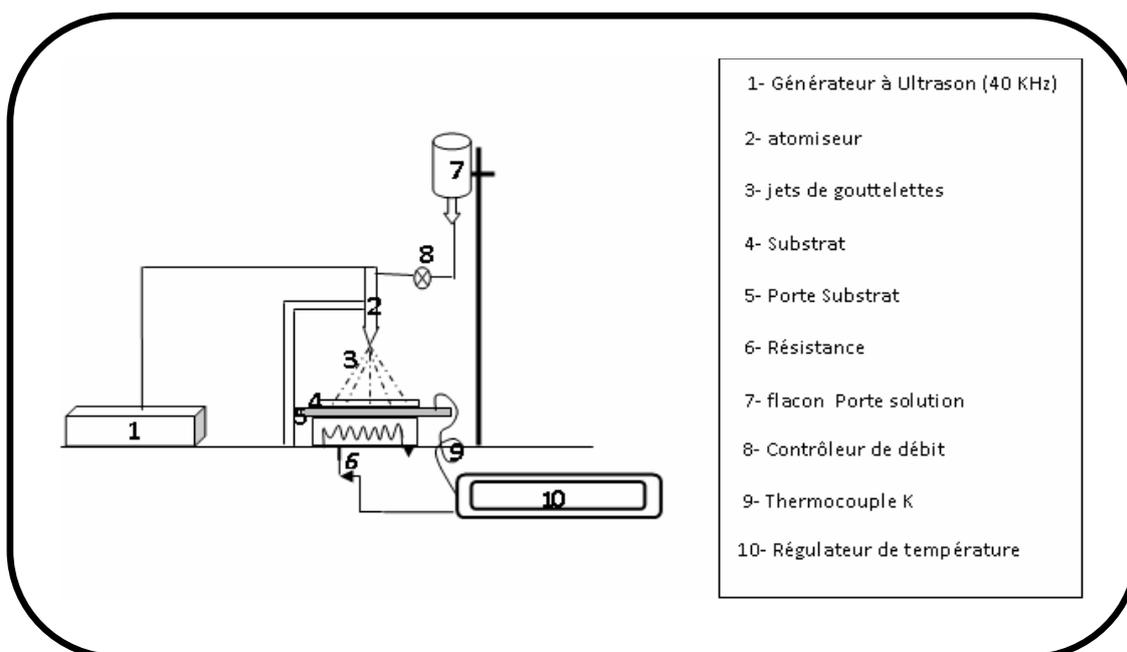


Figure. I.3. Schéma de la technique de pulvérisation spray.

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

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

#### I.4.1.3. Voie sol-gel.

De nos jours, les procédés de synthèse par la voie sol-gel désignent un nouveau type d'élaboration de matériaux en solution à partir de précurseurs moléculaires. Plus précisément, on appelle procédé sol-gel tout procédé qui permet d'élaborer un solide à partir d'une solution en utilisant un sol ou bien un gel dans l'étape intermédiaire. Cette méthode permet l'élaboration par exemple d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant de matériaux que de mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques. Le principe de base du procédé sol-gel (correspondant à l'abréviation de «solution-gélification») est le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante.

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

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

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

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

- « *dip-coating* », appelée aussi « méthode de trempage-retrait ». Elle consiste à immerger le substrat dans une solution et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur régulière. Lors de la remontée, le liquide s'étale sur le substrat. A la fin du procédé, le substrat est recouvert d'un film uniforme et très poreux (*figure. I.4*),
- *Le spin-coating* ou centrifugation consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette. Le liquide en excès est éjecté sous l'action de la force centrifuge, et l'épaisseur du dépôt est alors fonction de la vitesse de rotation du substrat et du temps de dépôt (*figure. I.4*).

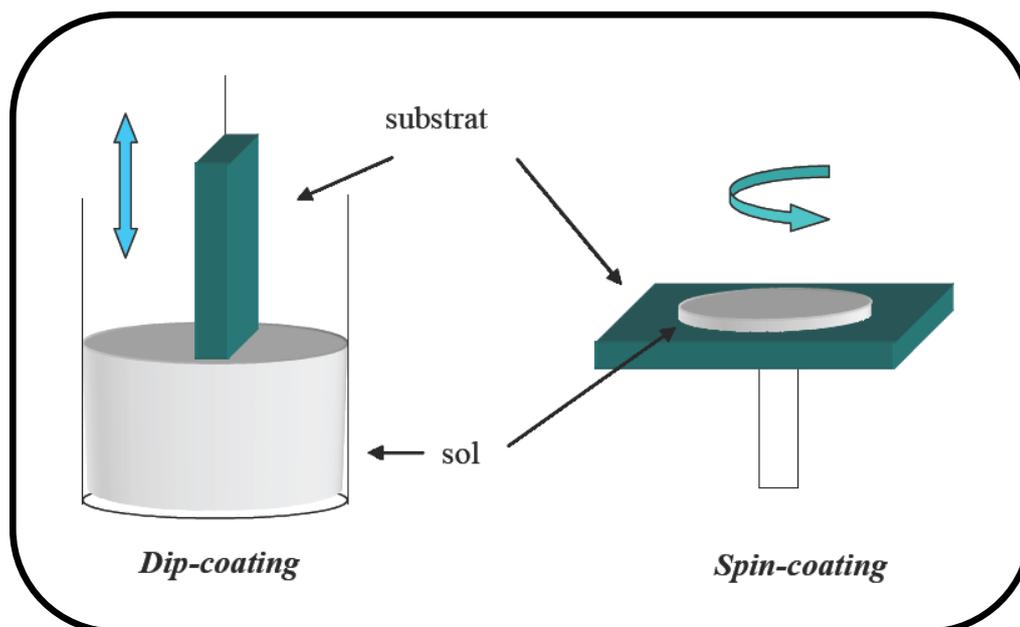


Figure I.4. Représentation schématique d'appareillages de dépôt par dip- et spin-coating [20].

En termes d'applications, les produits obtenus par sol-gel sont nombreux. Les applications les plus développées sont les revêtements et les films utilisés dans les domaines de l'électronique [21], l'optique [22,23], les biomatériaux et la cosmétique ou le médical [24]. On peut citer, à titre d'exemple, des composés pouvant être des capacités, des détecteurs Infra Rouge dans l'électronique, des guides d'ondes ou des pièces incorporées dans des systèmes lasers pour l'optique. Des revêtements anti-reflet sont utilisés dans l'automobile ou le bâtiment. L'utilisation de revêtements décoratifs et protecteurs ont ainsi été développés, entre autre, pour le verre et le métal. Des poudres composites ont été brevetées pour des applications dans l'agrochimie (herbicides) ou des applications biomédicales (dentaires). Les applications en cosmétique sont focalisées sur les crèmes solaires et lotions qui incorporent des absorbants UV.

Pour résumer, les principaux avantages de cette technique sont :

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

Cependant, quelques inconvénients persistent :

- c'est une chimie assez complexe,

- des difficultés de copolymérisation dans le cas des métaux de transition sont possibles,
- des couches poreuses apparaissent.

## **I.4.2. Méthodes physiques.**

### **I.4.2.1. Dépôts physiques en phase vapeur.**

Le dépôt en phase vapeur physique (PVD) présente beaucoup d'avantages par rapport au dépôt en phase vapeur chimique. Par exemple, les films sont denses, le processus est facile à contrôler et il n'y a pas de pollution.

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

#### **I.4.2.1.1. L'évaporation.**

Cette méthode consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer dans un creuset sous vide en le chauffant à haute température. Le matériau évaporé est déposé par condensation sur le substrat à recouvrir et une couche est formée sur le substrat. Il existe plusieurs méthodes pour chauffer le matériau : à l'aide d'un filament réfractaire par effet Joule, à l'aide d'un faisceau d'électrons intense et énergétique, typiquement 5 à 10 KeV [25] ou à l'aide d'un laser. Le premier procédé sert à l'évaporation de matériau facile à fondre et le deuxième sert à l'évaporation de matériaux réfractaires. La vitesse de dépôt dépend de la température de la source, de la distance entre le creuset et le substrat mais aussi du coefficient de collage des espèces évaporées sur le substrat. Elle varie classiquement de 1 nanomètre par minute à 10 micromètres par minute. Le schéma de principe est présenté sur la *figure I.5*.

L'évaporation est la méthode la plus simple car elle ne nécessite pas d'injecter un gaz pour créer un plasma, alors que les autres méthodes PVD ont besoin du plasma comme intermédiaire. Cependant, certains problèmes spécifiques à l'évaporation existent: il est difficile de déposer des matériaux très réfractaires ou à faible tension de vapeur. Cette méthode ne permet pas de maîtriser facilement la composition chimique dans le cas d'un alliage par suite d'un effet de distillation du composant le plus volatil. Les couches peuvent être aussi contaminées par réaction avec le creuset, avec le filament et surtout par le dégazage des parois induit par l'échauffement ou le bombardement des électrons. Dans le cas de

l'évaporation par faisceau d'électrons, les rayons X mous émis peuvent être à l'origine de défauts cristallins [26].

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

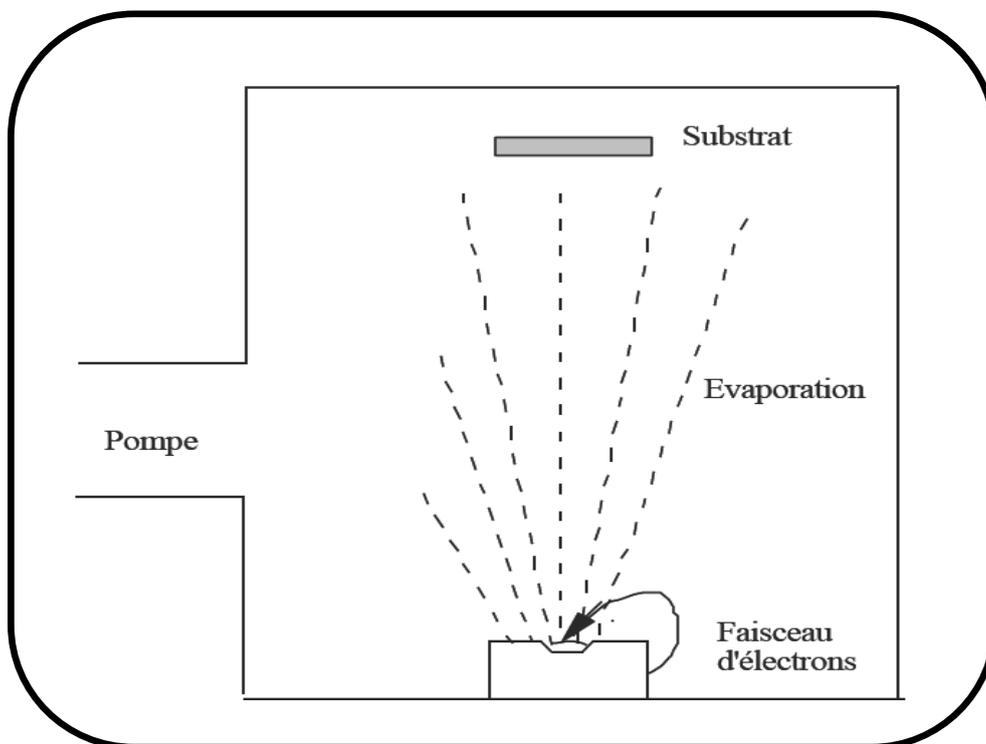


Figure I.5. Schéma de principe d'un système d'évaporation par un faisceau d'électrons.

#### I.4.2.1.2. Epitaxie par jet moléculaire (EJT).

La technique d'épitaxie par jet moléculaire a pris naissance en 1960 aux Etats-Unis. La méthode consiste à faire interagir des flux atomiques ou moléculaires dirigés vers un substrat généralement monocristallin porté à température adéquate (figure I.6). L'EJT est une méthode dite des trois températures particulièrement adaptée au dépôt des composés III-V du fait de leur évaporation non congruente. Elle permet de contrôler la vitesse de croissance et de faire des profils graduels de dopage. La rugosité obtenue peut être inférieure à 1 nm.

A l'origine, le vide relativement poussé de la technique ( $10^{-10}$  Torr) entraînait souvent une déficience en oxygène dans les oxydes déposés. Depuis, cette technique est assistée par oxygène et aboutit à des résultats très intéressants. On lui confère de nombreuses sources (à effusion thermique, à gaz, à bombardement électronique, à filament, électrochimique et ions).

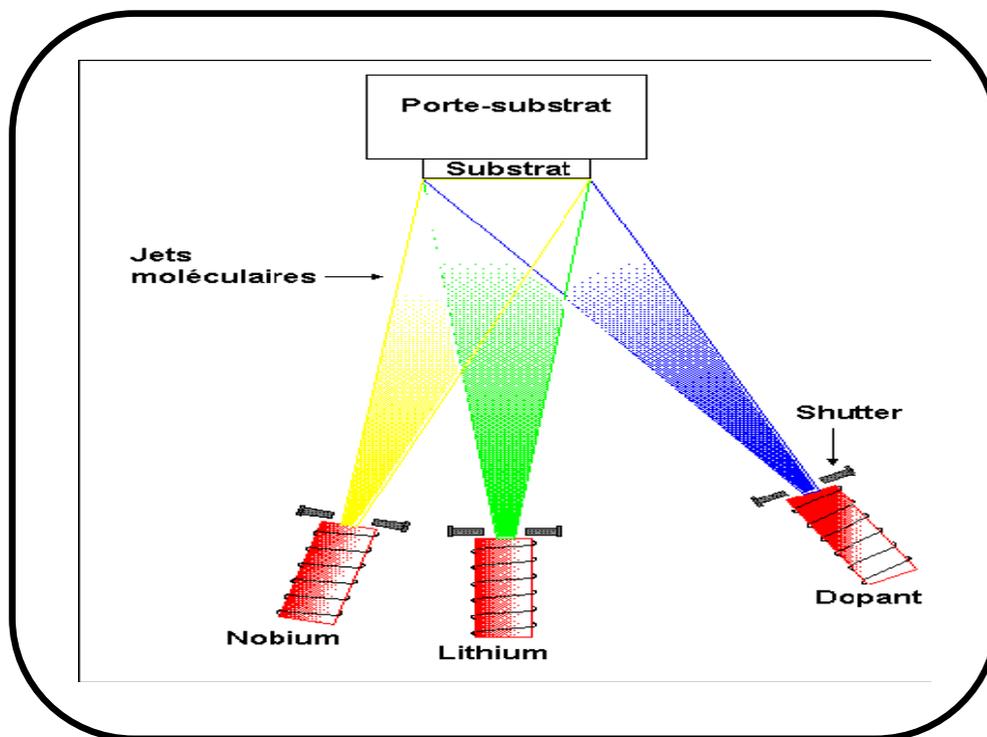


Figure I.6. Schéma de la méthode de dépôt par EJT.

#### I.4.2.1.3. La pulvérisation cathodique.

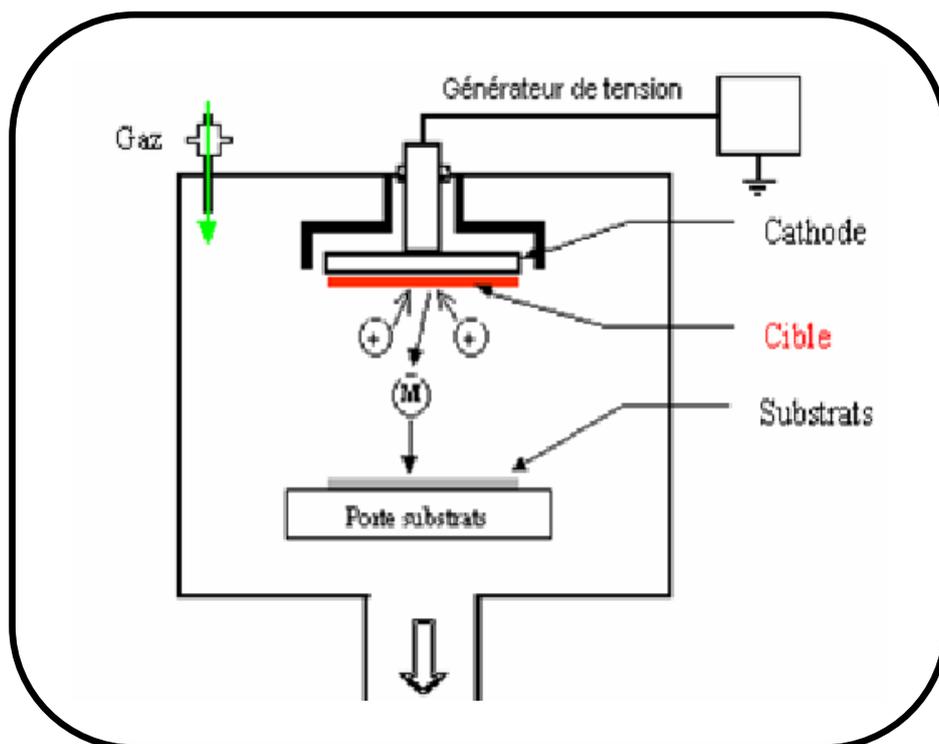
La pulvérisation cathodique est l'une des techniques les plus anciennes. Des ions lourds d'un gaz rare, généralement  $\text{Ar}^+$ , sont accélérés sous une forte tension jusqu'à la cathode qui est constituée du matériau cible à déposer. Les atomes de surface vont alors être arrachés et projetés vers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

présenté sur la *figure I.7*. Les mécanismes physiques de la pulvérisation sont traités dans de nombreux ouvrages [27, 28].

Les techniques de pulvérisation sont généralement utilisées pour déposer toutes sortes de matériaux : métaux, matériaux réfractaires, diélectriques, céramiques.

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

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



*Figure I.7. Schéma de la méthode.*

#### **I.4.2.1.4. L'ablation laser pulsé (PLD).**

La méthode d'ablation laser pulsé dite PLD (Pulsed Laser Deposition) consiste à focaliser un faisceau laser sur une cible placée dans une enceinte d'ablation (sous vide ou sous atmosphère gazeuse) dans le but de vaporiser ou "d'ablater" (suivant les conditions expérimentales dont sont

principalement la focalisation et l'énergie de sortie du laser) une partie de cette cible puis de condenser les espèces éjectées sur un substrat (chauffé ou non). Ainsi, on dépose des couches minces de différents matériaux à l'aide de lasers dont les longueurs d'onde vont de l'ultra violet ( $\lambda=193$  nm) à l'infrarouge ( $\lambda=10.6$   $\mu\text{m}$ ).

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

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

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

Les atmosphères les plus utilisées sont de trois types :

- $\text{O}_2$  (100%),
- $\text{O}_2+\text{Ar}$  (pourcentage variables),
- $\text{O}_2 + \text{O}_3$  (pourcentage variables).

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

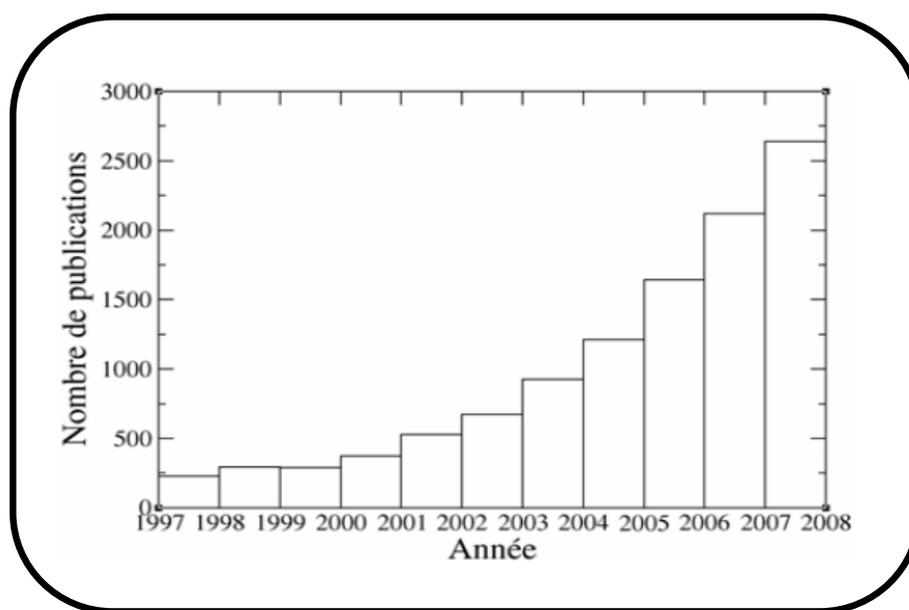
### **I.5. L'oxyde de zinc $\text{ZnO}$ .**

Dans ce qui suit, on va évoquer de façon succincte quelques unes des propriétés qui font de l'oxyde de zinc un matériau d'une grande importance tant par l'originalité de ces propriétés physiques que par les domaines d'exploitation dans lesquels il joue un rôle irremplaçable.

L'oxyde de zinc  $\text{ZnO}$ , se présente à l'état solide sous l'aspect d'une poudre inodore de couleur blanc cassé à jaune pâle. En tant qu'oxyde, il présente certains avantages comme le fait d'être ni combustible ni explosif en cas d'incendie, ou bien d'être relativement inerte vis-à-vis de l'organisme humain. Néanmoins, inhalé en grandes quantités, il peut provoquer irritation des voies respiratoires, de la peau ou des yeux en cas de contact prolongé et répété. Son ingestion peut causer des douleurs abdominales (pancréas, foie), nausées et crampes. De tels désagréments sont susceptibles de se produire également chez les animaux, notamment

les organismes aquatiques. C'est pourquoi l'oxyde de zinc est considéré comme dangereux pour l'environnement et son élimination est donc soumise à réglementation. Des précisions sur les risques de l'oxyde de zinc sur la santé peuvent être plus connues. On note que ces risques concernent le matériau lui-même conditionné à l'état de poudre formée de grains de taille micrométrique. D'autres risques, inhérents à l'existence de nanoparticules ZnO, sont certainement à prendre en considération tant pour les êtres vivants que pour leur environnement. Malheureusement, ces risques sont à l'heure actuelle mal connus.

Les applications de ZnO dans les objets du quotidien sont nombreuses. Du point de vue scientifique, ZnO n'a connu son essor qu'à partir du début des années 2000, comme en témoigne le nombre de publications comportant le mot-clé « ZnO » dans leur titre et référencées par l'ISI Web of Knowledge (*figure I.8*). Ce matériau présente un certain nombre de propriétés qui seront détaillées dans la suite de ce chapitre.



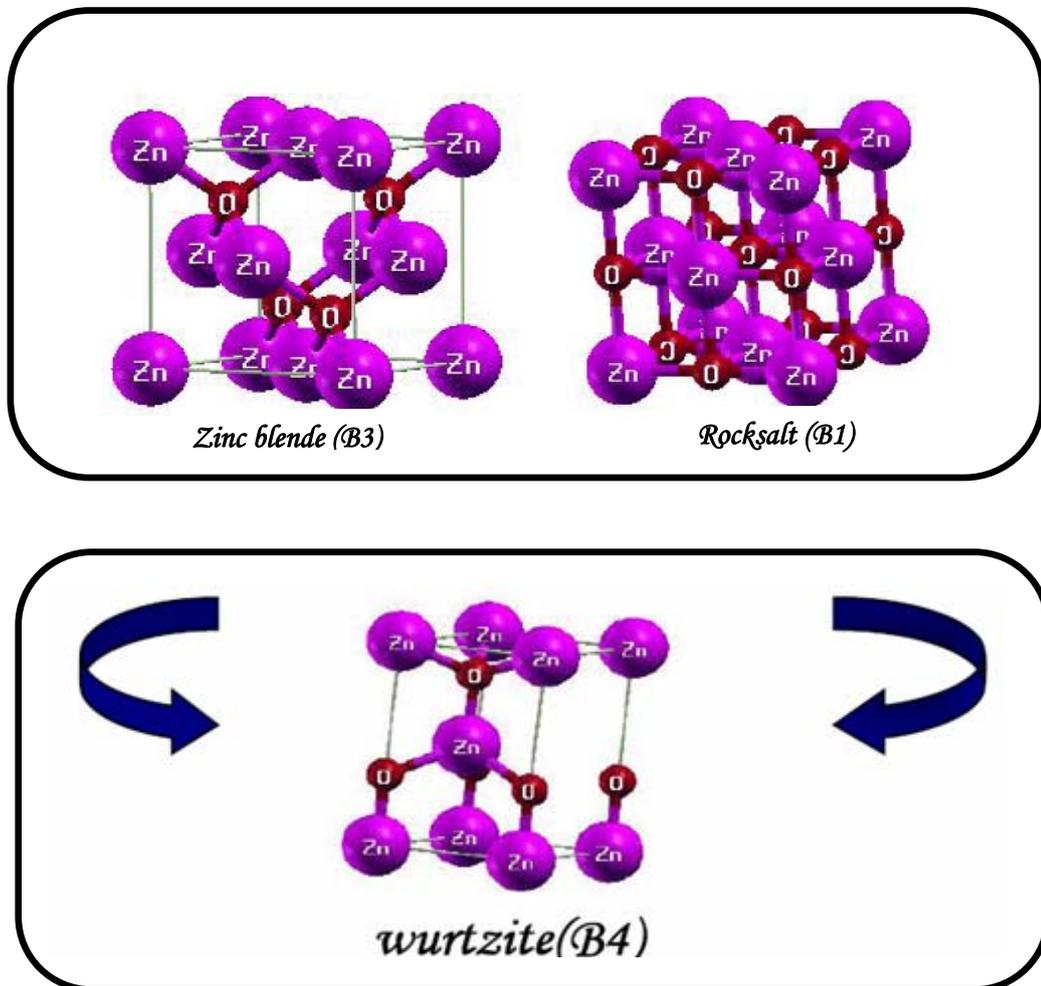
*Figure. I.8. Publications comportant « ZnO » dans leur titre et référencées par l'ISI Web of Knowledge.*

### **I.5.1. Les propriétés cristallographiques.**

On connaît actuellement trois phases cristallographiques différentes pour l'oxyde de zinc : la phase B4 (Würtzite), la phase B3 (Blende) et la phase B1 (Rocksalt). La structure Würtzite (hexagonale) est la structure thermodynamiquement stable à température ambiante. La structure Blende (cubique) est observée lorsque ZnO est déposé sur certains substrats de

symétrie cubique, alors que la structure Rocksalt (de type NaCl) est obtenue lorsqu'une pression hydrostatique (10-15 GPa) est appliquée sur la structure Würtzite. Cette dernière est une phase métastable qui peut persister à pression atmosphérique. On s'intéressera uniquement à la structure de type Würtzite dans ce mémoire. Les différentes phases cristallographiques pour l'oxyde de zinc sont présentées dans la *figure. I.9*.

Cette structure est représentée par un empilement de type -Zn-O-Zn-O-, de couches d'atomes arrangés selon le système hexagonal (*figure I.10*). La maille élémentaire comprend deux côtés  $a = b$  séparés par un angle de  $120^\circ$ . L'axe  $c$  est perpendiculaire au plan formée par les axes  $a$  et  $b$ . Les coordonnées du premier atome de la base sont  $(0;0;0)$ , et celles du deuxième atome sont  $(2/3 ; 1/3 ; 1/2)$ . Cela signifie que, selon l'axe  $c$ , les atomes s'empilent "tous les  $\frac{1}{2} c$ ". La structure Würtzite contient deux atomes de zinc par maille.



*Figure. I.9. Les différentes phases cristallographiques pour l'oxyde de zinc.*

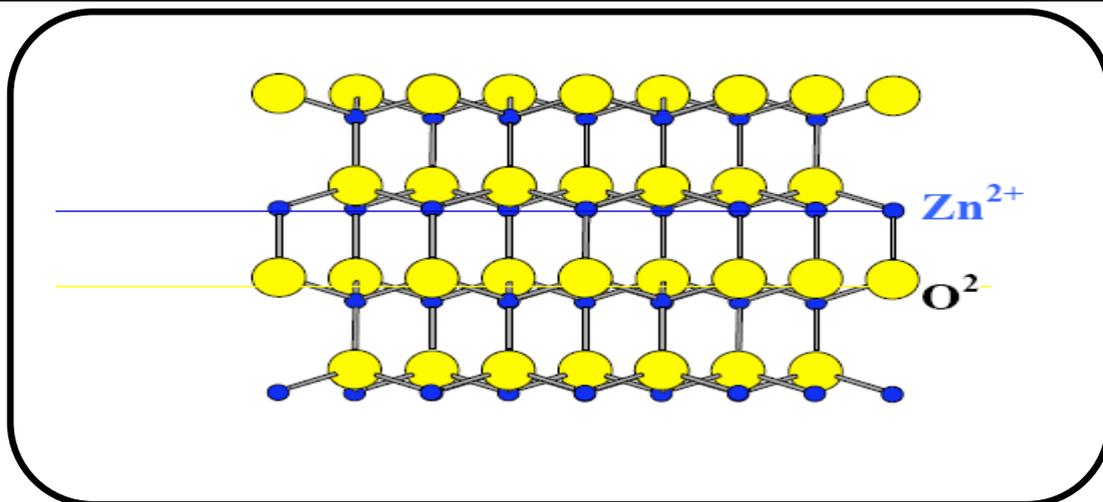


Figure I.10. Alternance des atomes Zn – O de la structure hexagonale compact de type Würtzite.

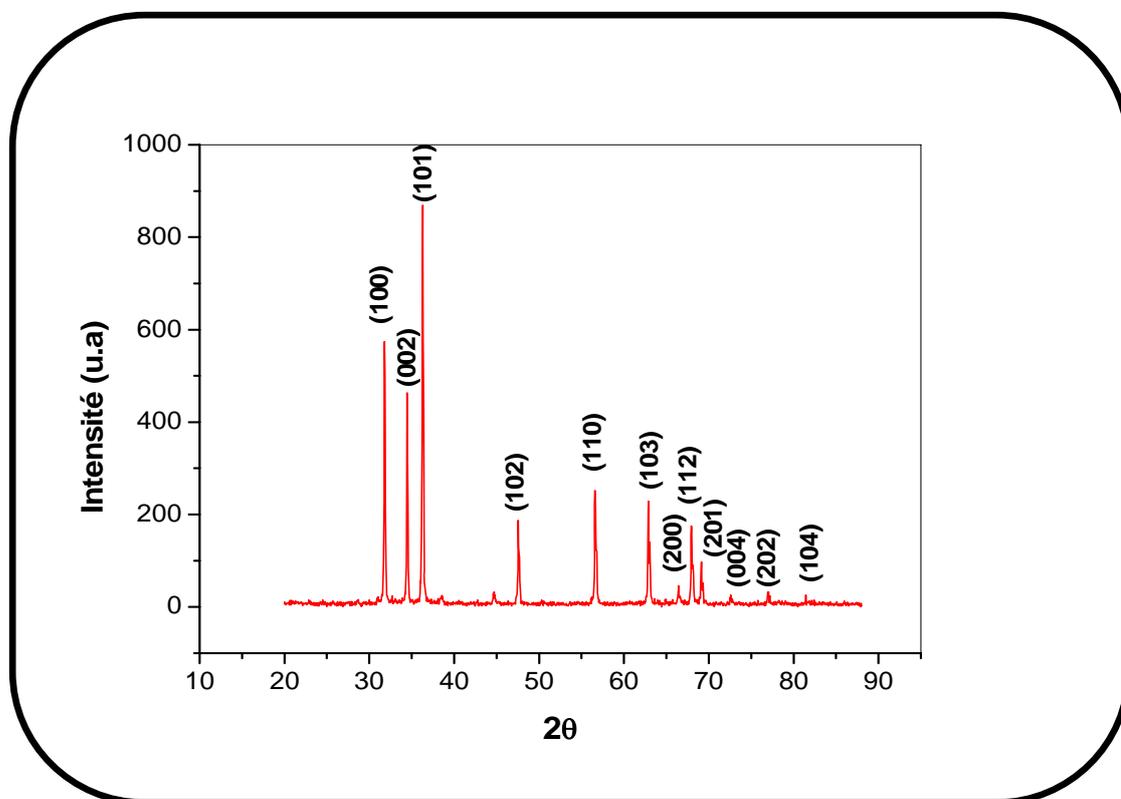


Figure.I.11. Spectre de diffraction des rayons X (XRD) de la poudre de ZnO.

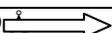
L'anisotropie structurale (structure non centro-symétrique) de cette forme cristallographique confère à ZnO une anisotropie optique et des propriétés piézoélectriques. Le long de l'axe c, le cristal de ZnO présente deux faces polaires distinctes, la face (0001) considérée comme la face oxygène et la face comportant les atomes de Zn (000 $\bar{1}$ ). Ces deux

faces sont bien connues chimiquement et structuralement [29]. La croissance anisotrope se fait prioritairement selon les plans cristallographiques :  $V_{(0001)} > V_{(101\bar{1})} > V_{(\bar{1}010)} > V_{(\bar{1}011)} > V_{(000\bar{1})}$  [30].

En 1970, les travaux de Reeber [31] montrent que les paramètres de maille de l'oxyde de zinc peuvent varier selon la température. Les paramètres de maille de l'oxyde de zinc ont été déterminés par différentes méthodes comme la diffraction des rayons X (*figure I.11*), des calculs *ab initio*, LCAO ou EDXD. Dans une structure sans défauts, les paramètres de maille sont les suivants :  $a = 3,2499 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,2060 \text{ \AA}$ , et,  $c/a = 1,6019$  [32].

De plus, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40% du volume du cristal, laissant des espaces vides de  $0,95 \text{ \AA}$  de rayon. Ainsi, d'autres éléments peuvent se loger dans ces espaces interstitiels, par exemple, des dopages par les ions  $\text{Co}^{2+}$  [33, 34],  $\text{Mn}^{2+}$  [35, 36],  $\text{Tb}^{3+}$  [37],  $\text{In}^{3+}$  [38] ou  $\text{V}^{2+}$  [39] sont possibles. Cela permet ainsi d'expliquer les propriétés particulières de l'oxyde de zinc, en termes de semi-conductibilité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques à l'état solide [40]. Les caractéristiques de la structure cristalline de ZnO sont présentées dans le tableau *tableau I.2*.

**Tableau I.2. Tableau récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO.**

Réseau		Hexagonal Wurtzite	
Paramètres de maille		$a = 3,2499 \text{ \AA}$  $c/a = 1,6019$ $c = 5,2060 \text{ \AA}$	
Distance entre $\text{O}^{2-}$ et $\text{Zn}^{2+}$ , (les plus proches voisins)		Suivant l'axe c $d = 1,96 \text{ \AA}$ Pour les trois autres $d = 1,98 \text{ \AA}$	
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	Liaison covalente	Zn neutre = $1,31 \text{ \AA}$	O neutre = $0,66 \text{ \AA}$
	Liaison ionique	$\text{Zn}^{2+} = 0,60 \text{ \AA}$ $\text{Zn}^{2+} : 0,70 \text{ \AA}$ $\text{Zn}^{2+} : 0,78 \text{ \AA}$ $\text{Zn}^{2+} : 0,60 \text{ \AA}$	$\text{O}^{2-} = 1,38 \text{ \AA}$ $\text{O}^{2-} : 1,32 \text{ \AA}$ (Pauling) [41] $\text{O}^{2-} : 1,24 \text{ \AA}$ (Goldsmith)[42] $\text{O}^{2-} : 1,38 \text{ \AA}$ (Shannon) [43]
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique		$\text{Zn}^{2+} = 0,74 \text{ \AA}$ $\text{O}^{2-} = 1,24 \text{ \AA}$	

### I.5.2. La structure de bande.

A l'état massif, l'oxyde de zinc de type Würtzite est un semi-conducteur caractérisé par un écart énergétique important entre la bande de valence et la bande de conduction. La structure de bande de ZnO est discutée dans de nombreuses publications [44-50]. Le passage d'électrons de la bande de valence à la bande de conduction est possible et assure une conductivité électrique. Selon la pureté du matériau, la largeur de la bande interdite varie et on la considère généralement de 3,35 eV [51]. En outre, les propriétés semi-conductrices de l'oxyde de zinc sont connues depuis 1950 avec les travaux de Wagner. [52, 53]. La *figure 1.12* a montre la structure de bandes de ZnO. Dans la structure würtzite, l'abaissement de la symétrie par rapport à la structure zinc-blende est à l'origine de la levée d'une dégénérescence partielle de la bande de valence par l'interaction avec le champ cristallin. En outre, l'interaction spin-orbite lève la dégénérescence entre les deux bandes de valence de plus haute énergie. En tant qu'absorbeur de lumière UV, ZnO entre dans la composition de produits d'usage courant comme les crèmes solaires. ZnO est aussi un matériau de choix pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques émettant dans le proche UV. Pour plus de détails sur les des applications en optoélectronique à base de ZnO (hétérostructures, band-gap engineering, dopage p).

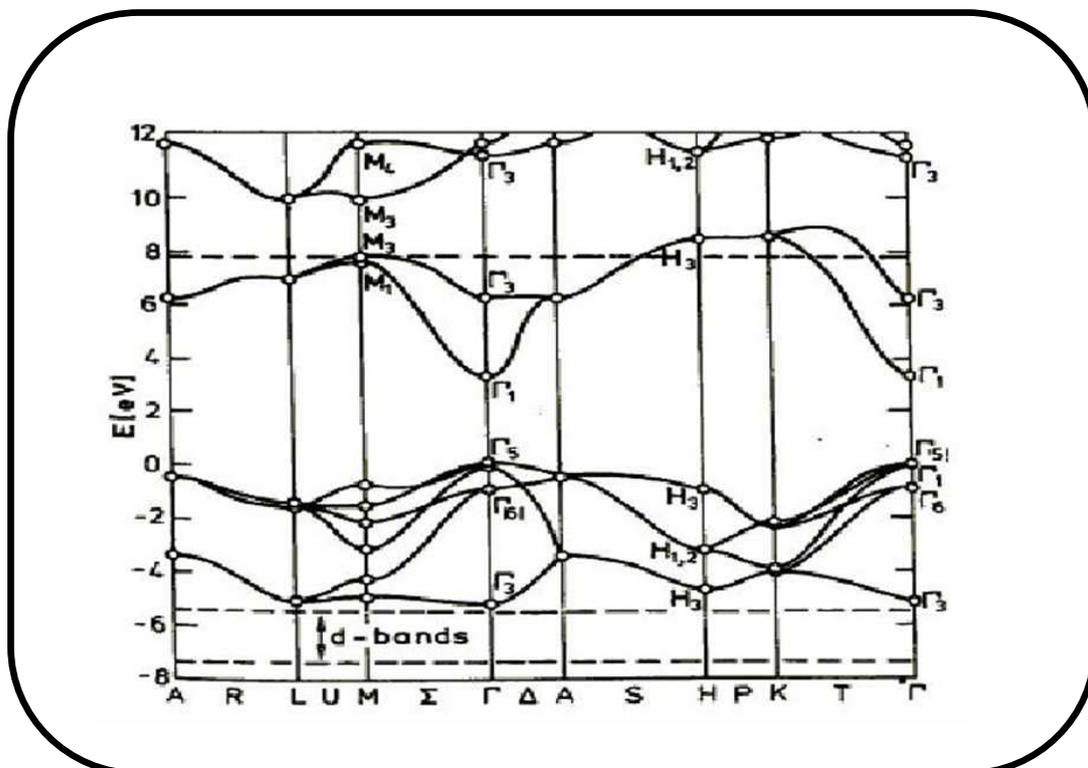


Figure. I.12. Structure de bandes de ZnO.

### I.5.3. Les propriétés optiques.

L'interaction de la lumière (onde électromagnétique) avec la matière (électrons du matériau) peut expliquer clairement les propriétés optiques d'un matériau. Lors de l'application de la théorie de dispersion dans un matériau, il convient de séparer l'absorption fondamentale de l'absorption des porteurs libres. Si seule la première contribution est présente, le matériau est qualifié de diélectrique. Dans le cas contraire, le matériau est un métal. Pour les semi-conducteurs, les deux contributions sont importantes. La première correspond au seuil d'absorption inter bandes et sépare la zone d'absorption dans l'ultraviolet de la zone à forte transparence dans le visible. La seconde contribution repère le front de montée de la réflectivité dans l'infrarouge correspondant aux oscillations de plasma des électrons de conduction.

Une onde électromagnétique interagissant avec le semi-conducteur sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée à l'onde électromagnétique est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction, c'est-à-dire, si cette énergie est au moins égale à celle de la largeur de bande interdite.

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 [54]. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,70 et 2,20 suivant les auteurs [55,56]. L'amélioration de la stoechiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [57,58]. L'oxyde de zinc dopé entre dans la classe des oxydes transparents conducteurs dits TCO (Transparent Conducteur Oxyde). Très peu dopé, il peut être utilisé en luminescence.

Sous l'action d'un faisceau lumineux de forte énergie ( $E > 3,4$  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 ont été observées : elles vont du proche UV (350 nm), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de 550 nm). Dans les couches minces stoechiométriques de 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 [59].

Fons et al. [60] ont rapporté que l'étude des propriétés de photoluminescence des couches dans la région du visible peut fournir des informations sur la qualité et la pureté du

matériau. Comme la luminescence dépend du dopage du matériau, on utilise cette propriété dans les dispositifs optoélectroniques comme les écrans à tubes cathodiques, les diodes électroluminescentes pour l'affichage couleur, la signalisation ou l'éclairage. Récemment, l'émission des films de ZnO a été étudiée intensivement en raison de l'efficacité élevée de sa luminescence, de son caractère non ohmique et de sa grande énergie de liaison d'excitation (60 meV) [61].

Pour étudier les propriétés de luminescence les films de ZnO peuvent être déposés à l'aide de plusieurs techniques telles que l'épitaxie par jets moléculaires [62], la pulvérisation r.f. magnétron [63], le dépôt par ablation laser (PLD) [64]. Le but des recherches entreprises en photoluminescence est d'obtenir un matériau pouvant émettre dans l'ultraviolet par suite de transitions entre la bande de conduction et la bande de valence. La plupart des auteurs ont indiqué que le centre d'émission UV pourrait être une transition d'excitation [65-67]. D'autres auteurs ont supposé que l'émission verte est provoquée par différents défauts intrinsèques dans le film de ZnO tels que les lacunes d'oxygène ou le zinc interstitiel [68,69].

Pour des films polycristallins de ZnO élaborés par pulvérisation r.f. magnétron sur des substrats de silicium, Wang et al. [70] ont mis en évidence l'apparition de deux bandes situées à 402 et 384 nm. Après recuit à haute température, l'émission du violet diminue, alors que celle de bande ultraviolet augmente. Les auteurs expliquent ces résultats par des transitions d'électrons des états de queue de la bande de conduction aux états de queue de la bande de valence pour le violet, et de la transition d'électrons de la bande de conduction à la bande de valence pour l'ultraviolet.

B. J. Jin et al. [71] ont déposé, quant à eux, des couches minces de ZnO sur silicium par ablation laser. Ils ont observé que les propriétés de photoluminescence sont liées aux propriétés électriques et à la stœchiométrie des films. L'intensité d'émission croît lorsque la concentration des défauts électroniques augmente et lorsque le nombre de défauts cristallins diminue. Lorsqu'on chauffe ZnO entre 900 et 1000 °C, il émet un rayonnement bleu-vert. Ce rayonnement est rouge si le chauffage a lieu sous une flamme d'hydrogène à 750°C [72].

#### **I.5.4. Les propriétés électriques.**

ZnO possède des propriétés piézoélectriques dues à sa symétrie axiale [73]. C'est également un semi-conducteur II-VI intrinsèque de type n. Le type p est très difficile à obtenir. Récemment il a été préparé à partir de méthodes physiques [74] mais il n'a jamais été synthétisé à partir d'une méthode en solution. La grande conductivité des couches d'oxyde de zinc ZnO pur est due à la forte concentration en porteurs (électrons), étant donné que la

mobilité dans ces couches est considérablement plus faible que celle en volume du matériau correspondant. La forte concentration en électrons est attribuée à la déviation par rapport à la stœchiométrie (ou défauts dans la structure).

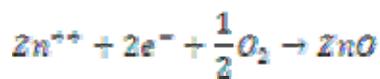
Il y a une certaine anomalie dans la littérature concernant l'énergie du gap. Srikant et Clarke [75] suggèrent que le gap d'énergie de ZnO à la température ambiante est de 3,3 eV, tandis qu'une bande de valence à la transition de niveau de donneur à 3,15 eV explique le fait qu'une valeur plus faible (typiquement 3,2 eV) est souvent rapportée.

Ainsi, le gap à température ambiante de ZnO est compris entre 3,2 et 3,3 eV.

Une conductivité élevée ( $> 5.103 \Omega^{-1}.cm^{-1}$ ) est possible dans ZnO de type n en raison des défauts intrinsèques, des dopants (Al, In, Ga, B, F, autres) ou leur combinaison [76].

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

La réaction de formation de ZnO (stœchiométrique) est la suivante :



La conductivité de type p a été découverte pour la première fois par Aoki et al. en 2001 [77].

Il est possible de modifier largement les propriétés d'oxyde de zinc par dopage :

- soit en s'écartant de la stœchiométrie ZnO, principalement par l'introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou par la création de lacunes d'oxygène (les centres créés se comportent alors comme des donneurs d'électrons) [78] ;
- soit en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente (éléments du groupe III tels que F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>).

Il est intéressant de noter ici que le dopage de ZnO avec l'aluminium fait diminuer la concentration de Zn en position interstitielle, réduisant de ce fait la rapidité d'oxydation de Zn [79]. Ce phénomène peut revêtir une grande importance puisque cela réduirait considérablement l'adsorption d'oxygène qui a été une des causes principales de limitation de l'utilisation de ZnO comme conducteur transparent.

En pratique, on obtient uniquement par dopage une semi conductivité de type n. Les taux de dopage obtenus peuvent être très élevés (de l'ordre de  $10^{20}$  atomes/cm<sup>3</sup>), permettant d'atteindre des résistivités très faibles (de l'ordre de  $10^{-4}$  Ω. cm) [80].

De nombreuses études ont montré qu'un traitement thermique adéquat après la croissance des cristaux de ZnO (recuit à haute température) peut changer considérablement les propriétés électriques des cristaux. Par exemple, il a été remarqué que pour des cristaux de ZnO présentant une haute résistivité et avec une grande concentration des porteurs de charge [81- 83], cependant un traitement sous air ou sous oxygène donne un effet opposé pour des cristaux de faible résistivité [84,85].

### **I.5.5. Propriétés chimiques et catalytiques.**

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semi-conductrices (lacunes, atomes en positions interstitiels,...) [86]. L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz (H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) [87,88]. En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène [89], ou encore l'oxydation des phénols [90]. Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre [91]. Des travaux plus récents étudient de nouvelles mises en forme de ZnO pour les applications comme catalyseurs ou capteurs avec des bonnes propriétés chimiques. Ce nouveau matériau poreux a été obtenu à basse température dans un réacteur à cavitation acoustique à partir de Zn(OH)<sub>2</sub>. Le processus est basé sur le déclenchement de la réaction entre NH<sub>3</sub> et Zn(OH)<sub>2</sub> par activation ultrasonique en milieu aqueux [92]. L'oxyde de zinc présente un ensemble de propriétés physiques susceptibles d'aboutir à de nombreuses applications dans le domaine de la photonique et de l'optoélectronique.

### I.5.6. Applications de ZnO en couches minces.

Grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques, optiques et catalytiques, l'oxyde de zinc en couches minces a de multiples applications [93]. Il occupe une place importante dans l'industrie électronique. En raison de leurs propriétés piézo-électriques, des films de ZnO peuvent être utilisés comme:

#### ✚ Varistances.

La varistance est un composant dont la résistance varie avec la tension appliquée. Elle est placée entre l'alimentation et l'installation électrique d'une maison. Elle est utilisée pour la protection contre les surtensions. Des varistances à base d'oxyde de zinc [94] ou des éclateurs sont commercialisées comme parafoudres. Ils permettent d'écouler les courants de foudre. La non linéarité du parafoudre ZnO fait qu'une forte variation de courant provoque une faible variation de tension. Par exemple, lorsque le courant est multiplié par 107, la tension n'est multipliée que par 1,8 [95]. Ainsi, en 1989 sur 15 000 parafoudres de ce type installés par EDF, après dix huit mois d'expérimentation, seules deux défaillances ont été constatées et les caractéristiques, vérifiées par des essais, n'avaient pas varié.

#### ✚ Capteurs de gaz.

Les oxydes métalliques tels que SnO<sub>2</sub> [96], In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [97] ou ZnO [98] sont des semi-conducteurs à grand gap dont la conductivité dépend fortement de la nature du gaz environnant. Ainsi la présence d'un gaz réducteur (CO, hydrocarbures, H<sub>2</sub>...) va entraîner une augmentation de la conductivité de l'oxyde métallique alors que la présence d'un gaz oxydant se traduira par un comportement inverse. Le seuil de détection, la reproductibilité, la stabilité dans le temps sont étroitement liés aux matériaux employés, qu'il s'agisse de leur composition, de leur morphologie ou de leur état de surface. On citera à titre d'exemple quelques références bibliographiques relatives à l'utilisation de couches sensibles de capteurs de gaz à base de ZnO pour la détection du dioxyde d'azote [99] ou du monoxyde de carbone [100, 101].

#### ✚ Protection UV.

Son aptitude à absorber la lumière UV fait de l'oxyde de zinc un candidat de choix pour les crèmes solaires. Beaucoup de matériaux de type oxyde métallique sont employés dans la formulation de produits à usage cosmétique (crème, fond de teint, vernis à ongle), curatif (produits d'hygiène et de soin) ou préventif (crème solaire). L'oxyde de zinc (ZnO) et le

dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) sont utilisés dans les crèmes solaires. Cependant, pour la majorité des applications industrielles, des contraintes de transparence sont imposées : le matériau ne doit pas absorber dans le visible. Un tel matériau peut alors être transparent ou blanc selon sa morphologie et le milieu dans lequel il est dispersé. Tout dépend de son indice de réfraction et de sa granulométrie. En effet, un matériau n'absorbant pas dans le visible, peut néanmoins présenter une coloration blanche par diffusion en raison d'un indice de réfraction dans le visible trop élevé ou des particules trop larges. Il en va ainsi de la grande majorité des absorbeurs UV actuels ( $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZnO}$ ) qui ne sont en fait, que des pigments blancs ont été détournés de leur application première [102]. Des films minces de  $\text{ZnO}$  de bonne conductivité et possédant une forte transparence dans le visible [103] ont été utilisés comme électrode transparente pour des cellules solaires [104].

#### 🚩 Application aux photopiles solaires.

Les progrès réalisés durant ces dernières années dans la filière des photopiles solaires en couches minces à base de  $\text{ZnO}$  sont remarquables. La structure de base d'une cellule solaire est donnée par la *figure 1.13*.

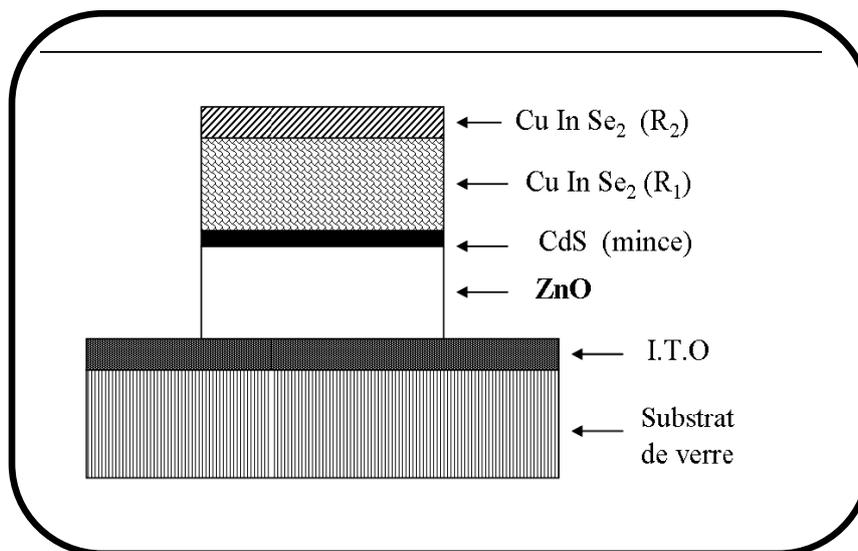


Figure. 1.13. Vue en Coupe d'une photopile solaire.

#### I.5.7. $\text{ZnO}$ comme oxyde transparent conducteur (TCO).

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

d'étain, de zinc et de gallium.

Les oxydes sont couramment dopés par un métal. Cependant, ce dopant métallique n'est actif que lorsqu'il se substitue au métal primaire. La bande de conduction est alors fortement perturbée par chaque atome dopant. La diffusion des électrons de conduction est alors accrue et la mobilité, et en conséquence la conduction, chute. C'est pourquoi, certains oxydes sont dopés avec du fluor qui, lorsqu'il se substitue à l'oxygène, engendre une perturbation de la bande de valence, ce qui minimise la diffusion des électrons de conduction.

Pour certaines applications des TCO une couche aussi mince est d'une grande nécessité et pour cela le paramètre le plus important est la conductivité électrique. Cette conductivité augmente avec la concentration des électrons libres et aussi de leur mobilité. Pour des métaux comme l'argent ou le nitrure de titane, la concentration d'électron libre est fixée par la structure et les propriétés électroniques du solide. Pour les semi-conducteurs à large bande interdite, la concentration des électrons libres est déterminée par le nombre d'atomes dopants qui sont électriquement actifs et qui peuvent être insérés dans la maille cristalline. La plus grande conductivité, ou la plus grande concentration d'électrons libres, qu'on peut obtenir suit généralement l'ordre suivant [105]:

$\text{ZnO} : \text{F} < \text{SnO}_2 : \text{F} < \text{ZnO} : \text{Al} < \text{In}_2\text{O}_3 : \text{Sn} < \text{TiN} < \text{Ag}$ .

La fréquence de plasma des électrons de conduction dans un TCO détermine la fenêtre optique du TCO. Pour une fréquence supérieure au plasma d'oscillations des électrons de conduction, les électrons ne peuvent pas répondre et le milieu se comporte comme un diélectrique. Et pour une fréquence plus faible, le TCO réfléchit et absorbe la radiation. Pour la plupart des TCO le plasma de fréquence se situe au niveau du proche infrarouge et la partie visible se trouve dans la zone de haute transparence. La fréquence de plasma augmente approximativement avec la racine carrée de la concentration des électrons de conduction. Le maximum de concentration d'électrons de conduction qu'on peut obtenir et la fréquence de plasma d'un TCO augmentent généralement dans le même ordre de grandeur que la résistivité. La stabilité thermique d'un TCO est un paramètre très crucial. Le dépôt d'un TCO sur un substrat nécessite une maintenance à une haute et suffisante température pour obtenir les propriétés nécessaires d'un TCO. Le choix du TCO dépend clairement de l'application envisagée. Le *tableau 1.3* illustre l'historique des différents processus de synthèse des TCO. Les principaux TCO utilisés en tant qu'électrodes transparentes pour les cellules solaires ont été pendant longtemps le  $\text{SnO}_2$  et l'ITO. Depuis les années 1980, l'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ) est le troisième TCO qui est de plus en

plus utilisé pour cette application. Ceci s'explique par l'avènement des nanotechnologies qui ont vu le jour suite à la course vers la miniaturisation et aussi par la possibilité de fabriquer ZnO sous forme de différents types de nanostructures [106].

Tableau I.3. Historique des processus de fabrication des Transparents Conducteurs

[MRS Bulletin /Août 2000]

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

## *CHAPITRE II*

# *Dépôt de couches minces de ZnO par PLD et Techniques de caractérisation*



Ce chapitre est consacré à la description des conditions expérimentales utilisées dans ce travail. La première partie de ce chapitre aborde le système de dépôt utilisé pour la fabrication des couches minces d'oxyde de zinc ZnO non dopé et dopé au cobalt. La seconde partie concerne les méthodes de caractérisation utilisées pour étudier les différentes propriétés des échantillons obtenus.

## **II.1. L'ablation laser pulse.**

Parmi les techniques de dépôts qui ont émergé ces dix dernières années on cite l'ablation laser (Pulsed Laser Déposition: PLD) qui offre de nombreux avantages par rapport aux méthodes traditionnelles. Cette technique est fréquemment utilisée dans les laboratoires de recherche. Après ses premiers succès dans l'élaboration de couches minces, de SHTC (supraconducteurs à haute température critique), elle est aujourd'hui utilisée pour élaborer une très grande variété de matériaux à base d'oxydes pour l'électronique, l'optique ou l'optoélectronique, de nitrure et de carbure pour des applications en tribologie et en environnement avec un bon contrôle de la composition et l'absence de contaminant [107]. Ces propriétés intrinsèques font qu'en général la composition de la couche reproduit la stœchiométrie de la cible. Etant donné que l'énergie cinétique des espèces ablatées (neutres et ions) peut être variée sur une très grande gamme dynamique (soit de quelques eV à plusieurs dizaines d'eV), l'ablation laser offre la possibilité d'optimiser les microstructures d'un matériau donné et, ainsi, produire des matériaux avec des propriétés macroscopiques (optique, mécaniques, etc.) uniques [108,109]. Dans ce travail on a utilisé cette technique dans le but d'élaborer des couches minces de ZnO non dopé et dopé cobalt.

### **II.1.1. Principe.**

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

considérablement réduite par rapport à celle du matériau massif. Le principe de fonctionnement de la technique PLD est représenté sur la *figure II.1*.

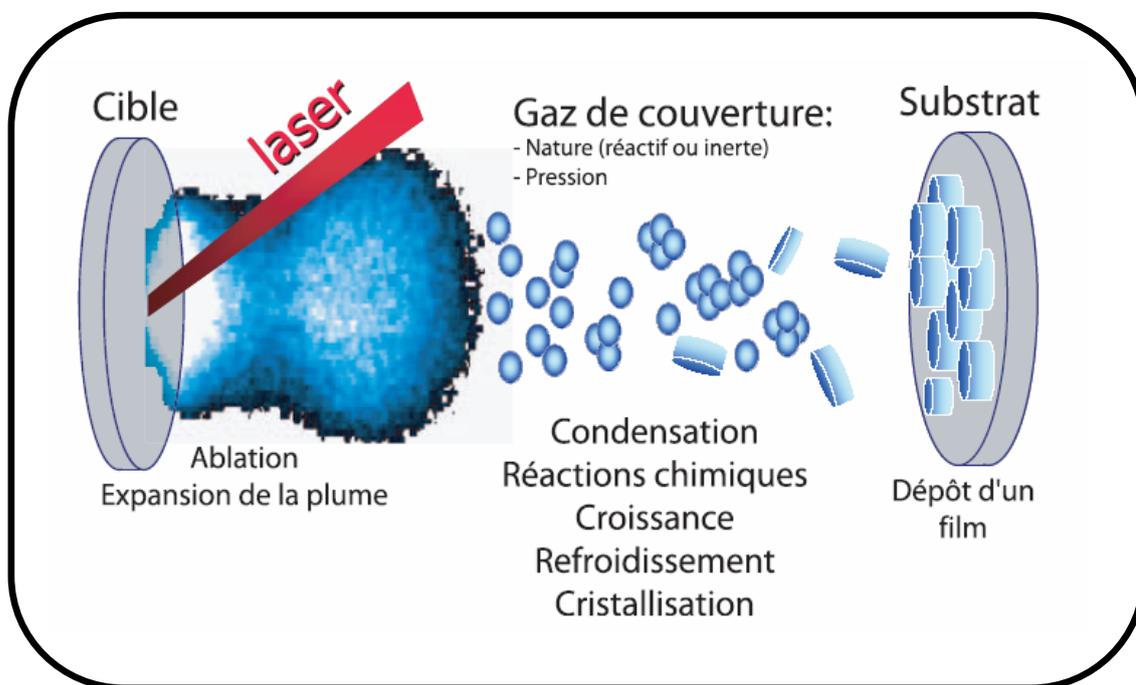


Figure II.1. Schéma de principe de la technique PLD [110].

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

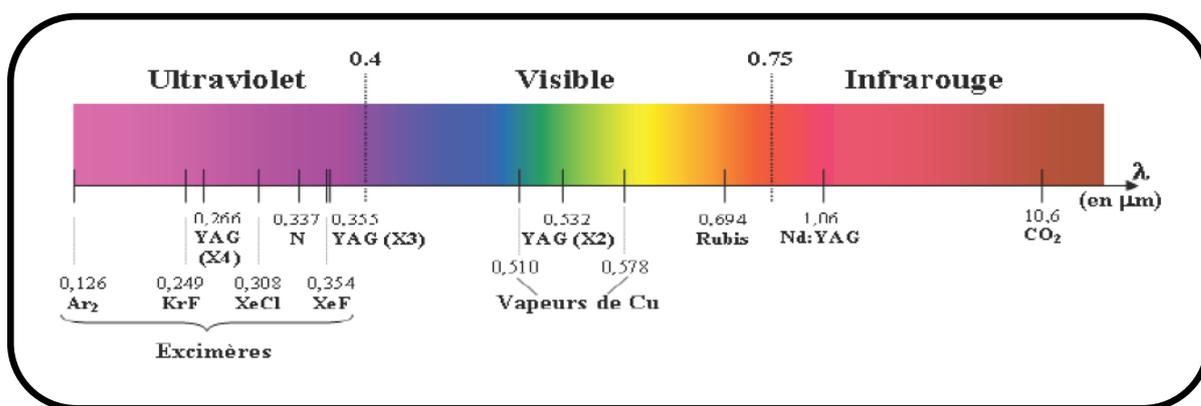


Figure II.2. Longueurs d'onde de quelques lasers de puissance.

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

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

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

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

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

#### **a. L'interaction faisceau laser-cible.**

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

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

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

#### **b. L'expansion du panache.**

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

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

Ces différentes étapes ont été largement décrites dans la littérature et de nombreux travaux ont été menés sur ces sujets au laboratoire aussi bien d'un point de vue théorique

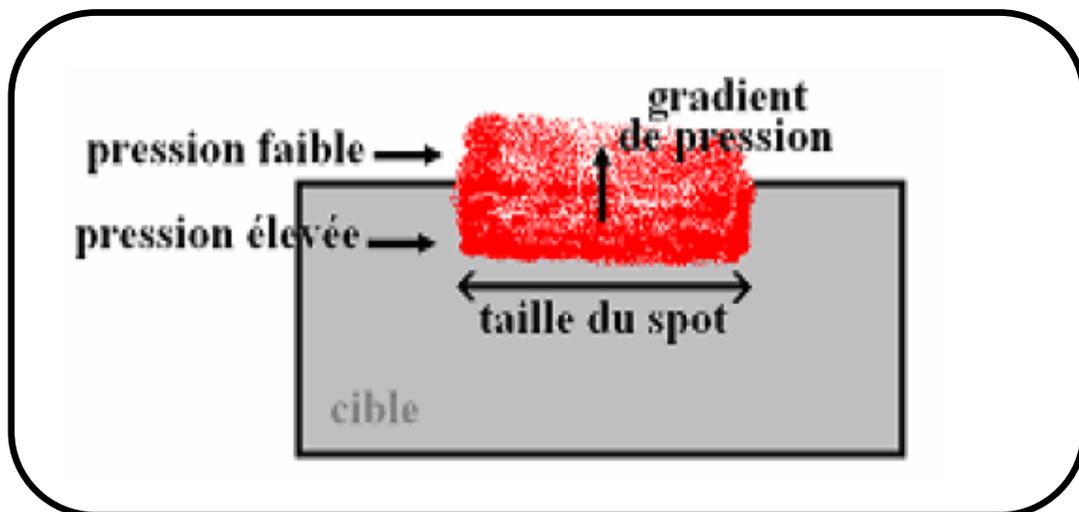
qu'expérimental. Il est donc de rappeler quelques éléments de façon phénoménologique.

### ***b.1. Expansion initiale.***

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

### ***b.2. L'expansion 1D.***

L'expansion s'effectue évidemment dans la direction des gradients de pression les plus élevés. Dans les premiers instants de l'expansion, les dimensions du spot laser sont beaucoup plus grandes que l'épaisseur initiale de la bulle de matière éjectée, ce qui favorise initialement une expansion anisotrope dans la direction orthogonale à la surface de la cible (*figure II.3*).



*Figure II.3. Expansion 1D du panache plasma.*

### ***b.3. L'expansion 3D.***

Avec l'expansion du panache, les gradients de pression vont s'équilibrer dans toutes les directions. Au bout d'une expansion 1D suffisante ( $\sim 300$  ns), il va s'ensuivre une expansion 3D du panache (*figure II.4*). Dans la mesure où il n'y a plus apport d'énergie,

l'expansion peut être considérée comme adiabatique. En outre, la température est supposée uniforme dans le plasma en chaque instant.

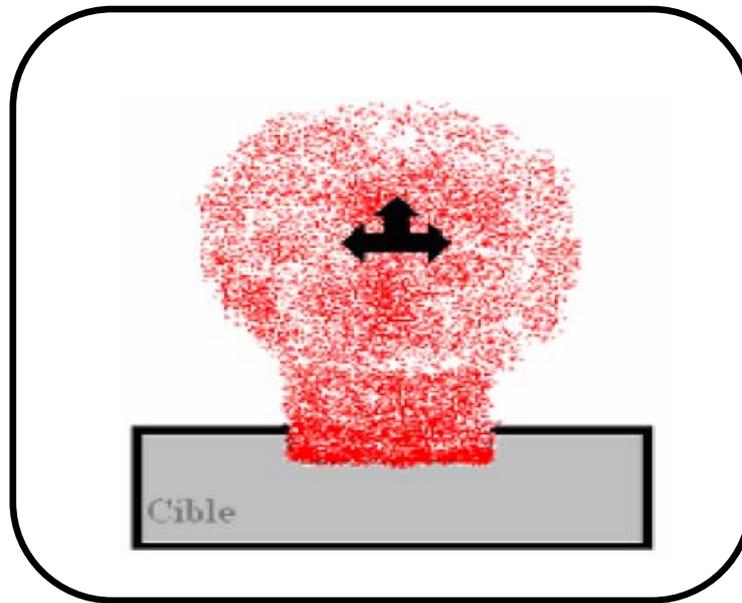


Figure II.4. Expansion 3D du panache plasma.

### c. L'interaction matière éjectée-substrat.

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

- **le modèle de Volmer Weber** considère que les particules vont se condenser sous forme d'îlots 3D (*figure II.5.a*). Ce type de croissance ne permet pas d'obtenir, en général, de bonnes hétéroépitaxies des films,
- **le modèle de Frank Van Der Merwe** prédit que les monomères vont se condenser pour former une superposition de monocouches uniformes (*figure II.5.b*). C'est le cas idéal pour permettre une excellente croissance de films, et il est rencontré par exemple en homoépitaxie,
- **le modèle de Stranski Krastanov** combine les deux modes précédents en considérant que sur quelques monocouches croissent des îlots (*figure II.5.c*).

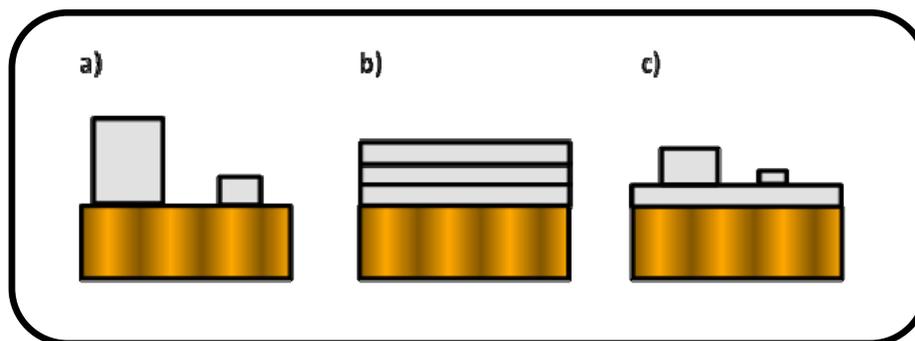


Figure II.5. Modes de croissance de film sur un substrat : modèle de Volmer Weber (a), modèle de Frank Van Der Merwe (b) et modèle de Stranski Krastanov (c).

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

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

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

#### a. Avantages.

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

**b. Inconvénients.**

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

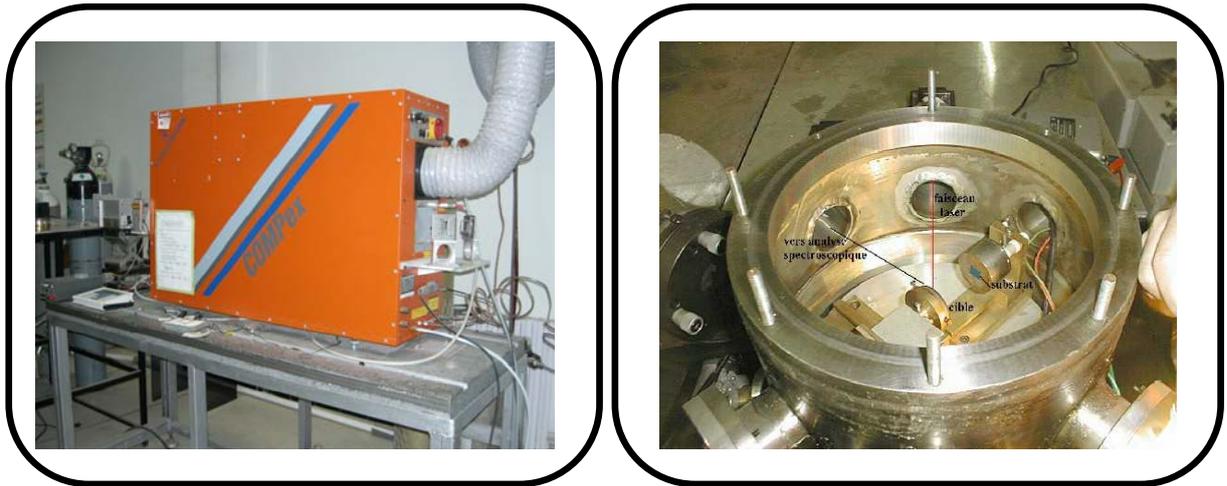
De nombreux travaux ont été entrepris depuis une vingtaine d'années, d'une part dans le but de comprendre les processus mis en jeu lors de la photo ablation d'une cible massive par un faisceau laser ainsi que des phénomènes de transport des espèces dans le panache [111] et, d'autre part, pour optimiser les conditions de dépôt de films minces [112].

**II.2. Dispositif expérimental de dépôt par PLD.**

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

Sur l'enceinte, une pompe secondaire turbomoléculaire est couplée à une pompe primaire, ce qui permet d'atteindre un vide secondaire proche de 5.10<sup>-5</sup> mbar avec une pression relais de 10<sup>-2</sup> mbar avant les manipulations. La distance entre la cible et le substrat est fixée à 40 mm. Cette configuration très proche de la cible n'est utilisée que pour bénéficier de vitesse de croissance importante et donc des épaisseurs importantes. Avant le dépôt, le substrat est chauffé à haute température (~ 450°C).

Le montage expérimental de la technique PLD utilisée se trouve au Centre de Développement des Techniques Avancées (CDTA) d'Alger. La source laser utilisée et la chambre de dépôt sont présentés dans la *figure II.6*.



(a)

(b)

Figure. II.6. La source laser utilisé (a) et la chambre de dépôt (b)

### II.3. Préparation des substrats.

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

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

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

Les substrats sont nettoyés suivant les étapes suivantes :

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

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

## II.4. Préparation des cibles.

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

Pour cette étude, on a fabriqué trois cibles de composition différentes. La première cible représente du ZnO pur. Les deux autres cibles sont du CZO avec 3% et 5% en masse Co. Il est important de noter que la cible doit :

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

## II.5. Techniques de caractérisation structurale, optique et morphologique.

### II.5.1. La diffraction des rayons X (DRX).

Cette étude a pour but de déterminer la structure des couches, de mesurer les paramètres de maille et la taille des cristallites. Elle doit aussi permettre d'examiner l'état de contrainte des dépôts.

#### II.5.1.1. Le principe.

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation structurale incontournable dans le domaine des matériaux. Cette méthode de caractérisation ne s'applique

qu'aux matériaux cristallisés (mono ou polycristallins). Elle permet notamment de déterminer la structure des matériaux étudiés, d'en différencier les phases, mais aussi de déterminer les contraintes résiduelles, la forme et la taille des grains.

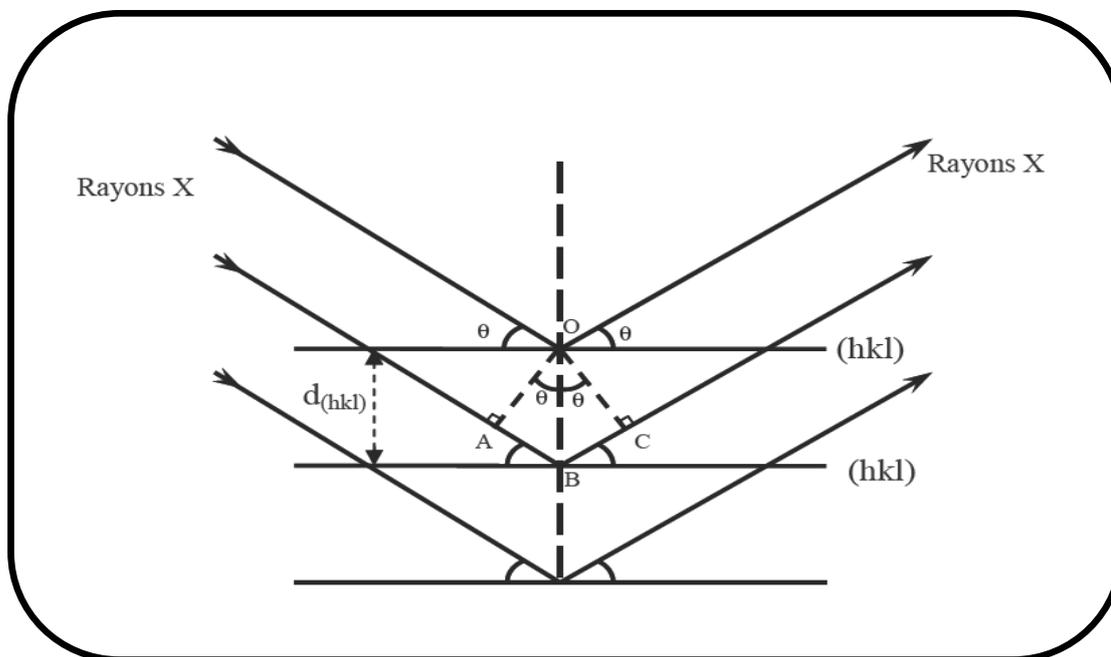


Figure II.7. Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices  $h$ ,  $k$  et  $l$ .

Le principe repose sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié (figure II.7). La diffraction a lieu lorsque la relation de Bragg est vérifiée :

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

avec :

$d_{(hkl)}$ : distance interréticulaire, c'est-à-dire distance séparant les plans d'indice  $(hkl)$ .

$\theta$  : angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié (angle de Bragg).

$n$  : ordre de la réfraction.

$\lambda$  : longueur d'onde du faisceau de rayons X.

Dès lors, pour obtenir la valeur des différentes distances interréticulaires, il suffit de déterminer les valeurs de  $\theta$  pour lesquelles le matériau diffracte.

Dans le cadre de la présente étude, le diffractomètre utilisé est de marque BRUKER - AXS type D8. Les rayons-X sont produits à partir d'une source de radiation  $\text{CuK}\alpha$ , ayant une longueur d'onde égale à  $1.541838 \text{ \AA}$ , en appliquant sur la cathode une tension de  $40 \text{ KeV}$  et un courant de  $40 \text{ mA}$  (figure II.8).



Figure. II.8. diffractomètre de marque BRUKER - AXS type D8.

### II.5.1. 2. Détermination des paramètres de maille.

Les distances interréticulaires des différentes familles de plan  $d_{hkl}$  sont calculées au moyen de la relation de Bragg :

La comparaison d'un diffractogramme avec les fiches JCPDS permet de déterminer les paramètres de maille. Dans le cas de ZnO (maille hexagonale), la relation reliant les distances interréticulaires des plans (hkl) aux paramètres cristallographiques est la suivante :

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

La comparaison de la valeur obtenue pour les paramètres a et c avec les valeurs  $a_0 = 3,242\text{\AA}$  et  $c_0 = 5,2066\text{\AA}$  mentionnées dans la fiche JCPDS-ASTM No. 01-1136, donne des informations sur l'état de contraintes dans la couche considérée.

### II.5.1.3. Détermination des contraintes et de la taille des grains.

L'effet des contraintes se traduit sur les diffractogrammes par un déplacement des pics de diffraction. Si le paramètre de maille  $c_0$  pour un cristal de ZnO en l'absence de contraintes devient c sous l'effet des contraintes, alors les contraintes internes peuvent être calculées à partir des expressions suivantes [116, 117] :

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

Avec  $C_{33}^{\text{c couche}} = \frac{0,99 C_{33}^{\text{cristal}}}{(1-\varepsilon_{zz})^2}$  et  $\varepsilon_{zz} = \frac{c_0 - c}{c_0}$

Les constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$  et  $C_{33}$  apparaissant dans ces formules ont pour valeurs respectivement 209,7 ; 121,1 ; 105,1 et 210,9 GPa [118].

La mesure de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction permet de déterminer la taille des grains en utilisant la formule de Scherrer [119]:

$$D = \frac{(0,9.\lambda)}{\beta . \cos\theta} \quad (II.4)$$

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

## II.5.2. La microscopie à force atomique (AFM).

### II.5.2.1. Généralités.

La microscopie en champ proche est apparue au début des années 1980 avec le développement par Binnig et Rohrer du microscope à effet tunnel (STM : « Scanning Tunneling Microscopy ») [120]. Pour cette conception et l'ouverture de nouvelles possibilités qu'elle a engendrée, ces auteurs du groupe IBM ont été récompensés par le prix Nobel de physique en 1986. Depuis, de nombreuses autres microscopies dérivées sont apparues. La microscopie en champ proche regroupe trois techniques principales qui sont la microscopie à effet tunnel (STM), la microscopie à force atomique (AFM) et la microscopie optique en champ proche (NSOM) [121]. Ces microscopies ont pris une importance de plus en plus grande dans le domaine des nanotechnologies. Cet essor est notamment dû à la capacité de ces techniques à imager la morphologie et la microstructure des surfaces depuis l'échelle micrométrique jusqu'à l'échelle moléculaire ou atomique. Mais leur succès est aussi lié à la capacité de mesurer et d'imager à l'échelle submicronique des propriétés qui ne peuvent pas l'être par d'autres techniques. Dans des domaines aussi variés que la physique, la chimie ou la biologie, l'AFM par exemple permet de mesurer de nombreuses propriétés physico-chimiques locales telles que les modules élastiques et viscoélastiques, les propriétés d'adhésion, les charges électrostatiques, magnétiques, autres.

L'AFM dérive du STM et a été développé pour des matériaux non conducteurs [122].

Ce type de microscope permet de rendre compte de la topographie de surface d'un échantillon avec une résolution idéalement atomique. On peut en principe associer à chaque force d'interaction une microscopie différente. Ainsi plusieurs approches de ce type sont aujourd'hui utilisées pour caractériser les matériaux : MFM (« Magnetic Force Microscopy ») [123], LFM (« Lateral Force Microscopy ») [124], FMM (« Force Modulation Microscopy ») [125]. Dans cette étude, l'AFM sera utilisé à des fins topographiques. On en extraira des informations telles que la morphologie de surface des cristaux, leur taille, leur répartition spatiale.

### II.5.2.2. Principe de fonctionnement.

Le principe des microscopies à champ proche est dans son concept général très simple. Il consiste à balayer la surface de l'échantillon avec une pointe dont l'extrémité est de dimension très réduite tout en mesurant les forces d'interaction entre cette pointe et la surface. A force d'interaction maintenue constante par exemple (hauteur variable), il est possible de retrouver la topographie de l'échantillon. La *figure II.9* montre le schéma de principe de l'AFM. L'échantillon est fixé sur un dispositif composé de céramiques piézoélectriques permettant des déplacements dans les trois directions de l'espace XYZ avec une précision de l'ordre du dixième d'angström. La sonde de l'AFM est une pointe ultra-fine, idéalement de dimension atomique, intégrée à l'extrémité d'un micro-levier flexible (cantilever) et sensible à des forces plus faibles que les forces interatomiques. Ces interactions peuvent être des forces de Van der Waals, des forces électrostatiques, des forces magnétiques ou encore des forces de répulsion ionique. Les déflexions du micro-levier résultant des variations de force entre la pointe et l'échantillon lors du balayage sont mesurées le plus souvent par une détection optique. Un faisceau laser est focalisé sur le micro-levier puis réfléchi dans une photodiode coupée en deux ou quatre quadrants. Le signal différentiel donne la déformation du levier et donc la force d'interaction, connaissant la constante de raideur du micro-levier. Dans le mode de fonctionnement standard (en mode contact), la force est maintenue constante durant le balayage (XY) à l'aide d'une boucle de régulation qui ajuste la position Z de l'échantillon. La force mesurée  $F_m$  est comparée à une force de référence  $F_c$ . Un correcteur électronique permet d'annuler l'écart  $\Delta F = F_m - F_c$ , en modifiant la position Z de l'échantillon pour maintenir la force d'interaction désirée. La mesure de la position de l'échantillon selon l'altitude Z en fonction des coordonnées XY permet de reconstituer la topographie de la surface étudiée.

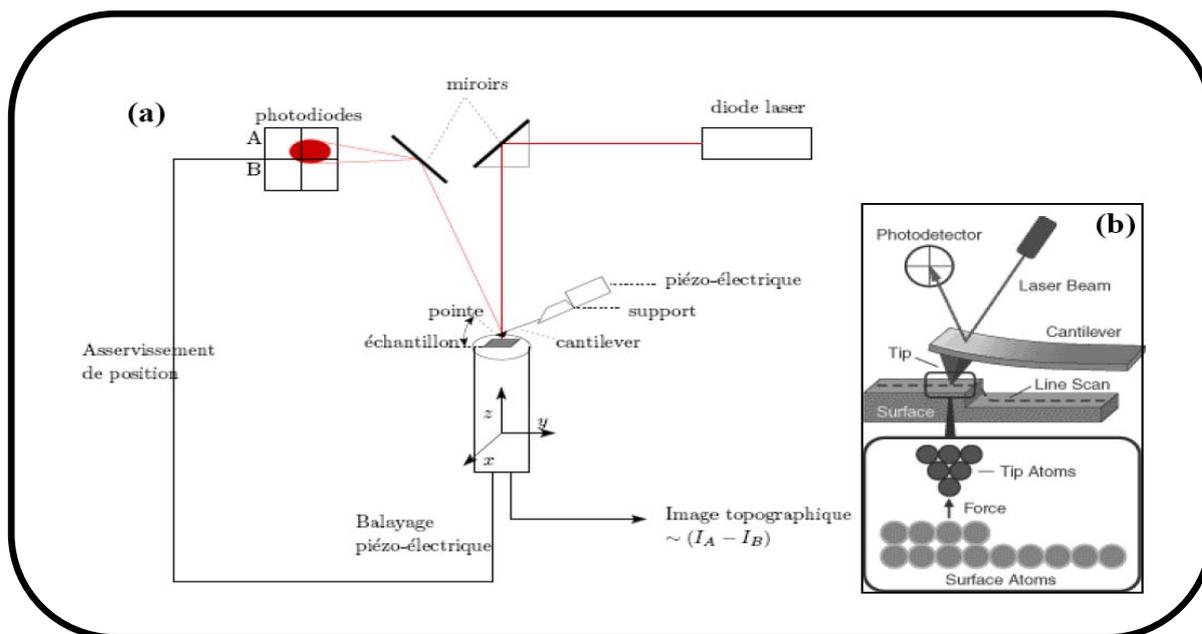


Figure II.9. Schéma de principe d'un microscope à force atomique (AFM) (a). Détail de la zone d'interaction pointe-échantillon (b).

### II.5.3. Spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford (R.B.S).

#### II.5.3.1. Principe de la méthode.

La technique d'analyse RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy) est basée sur la diffusion élastique d'une particule sur un noyau cible. Le matériau à analyser est bombardé par un faisceau monoénergétique d'ions légers monoionisés, le plus souvent  $1\text{H}^+$  ou  $4\text{He}^+$ , accélérés entre 0,6 et 3,5 MeV. Une partie de ces particules incidentes est diffusée élastiquement par les atomes de la surface de l'échantillon. Les autres particules pénètrent dans le matériau, perdent une partie de leur énergie cinétique par interactions avec le nuage électronique des atomes rencontrés, puis diffusent à leur tour sur les noyaux des atomes présents à différentes profondeurs dans l'échantillon (figure II.10) avant éventuellement de ressortir du matériau et d'être détectées.

Les lois de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement permettent de décrire la cinématique de cette interaction et de relier l'énergie initiale de la particule incidente à l'énergie cinétique de cette même particule après diffusion sur un noyau cible en surface de l'échantillon analysé. L'énergie cinétique après diffusion en surface  $E_c$  est égale au produit du facteur cinématique  $K$  par l'énergie de la particule incidente  $E_0$  :

$$E_c = K.E_0 \quad (II.5)$$

$$K = \frac{E_1}{E_0} \left\{ \frac{[1 - (m_a/m_b)^2 \cdot \sin^2 \theta]^{1/2} + (m_a/m_b) \cos \theta}{1 + (m_a/m_b)} \right\}^2 \quad (II.6)$$

où :

- $m_a$  et  $m_b$  sont respectivement la masse de la particule incidente et de l'atome cible,
- $K$  l'angle de diffusion.

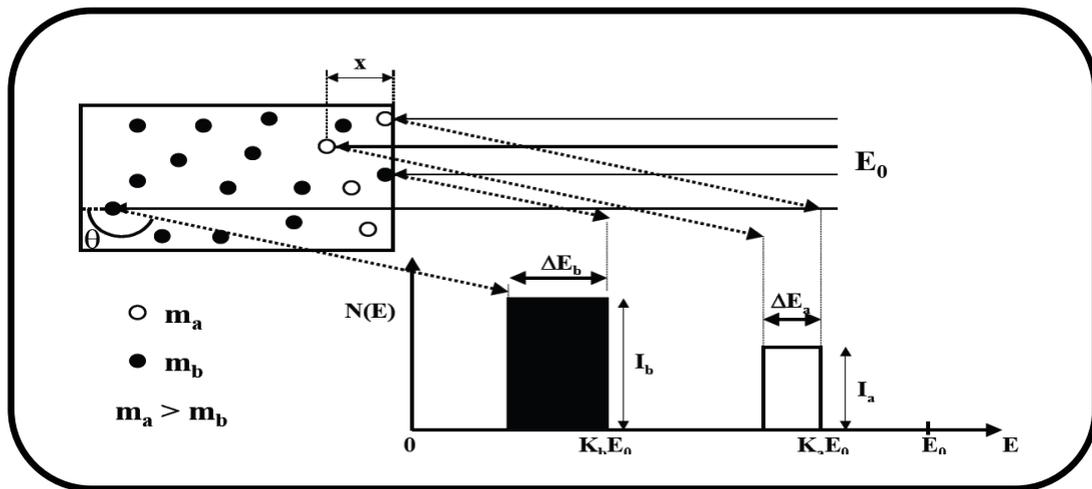


Figure II.10. Principe de la RBS et son spectre schématisés pour un matériau composé de deux types d'atomes.

Pour un faisceau de particules donné et une géométrie de détection fixée, le facteur cinématique  $K$  ne dépend que de la masse de l'atome cible ( $K$  est proche de 1 pour des atomes lourds et inférieur à 1 pour des atomes légers). Ainsi, après le calcul des facteurs cinématiques et l'étalonnage en énergie de la chaîne d'acquisition électronique, il est possible d'attribuer à un élément particulier une marche ou un pic apparaissant sur un spectre.

La RBS a permis, dans le cadre de ce travail, de déterminer les concentrations en Zn, O et Co dans les couches minces d'oxyde de zinc dopé cobalt et non dopé. Des cartographies ont également été réalisées dans le but de contrôler l'homogénéité de la composition et de l'épaisseur des dépôts.

### II.5.3.2. Les conditions expérimentales.

Le faisceau de particules délivré par un accélérateur de type vanderwals est constitué de protons  $4H^+$  accélérés à 2 MeV. Le choix des protons comme particules incidentes est justifié par les sections efficaces élevées pour la diffusion sur des éléments légers. L'énergie de 2 MeV permet une meilleure séparation des éléments qu'une énergie incidente faible. Les

particules rétrodiffusées sont détectées à un angle moyen de  $165^\circ$  par rapport au faisceau incident et l'incidence normale «  $\phi=0$  ». Le Courant du faisceau est 50 nanoampères.

#### II.5.4. La spectroscopie UV-Visible.

La spectroscopie UV-Visible est une méthode non destructive qui repose sur la transition d'un état fondamental vers un état excité d'un électron d'un atome ou d'une molécule par excitation par une onde électromagnétique. Le principe du spectrophotomètre consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV Visible. Un monochromateur permet de sélectionner des longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme en déplaçant ce monochromateur. Le faisceau de photons de longueur d'onde sélectionnée traverse un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur puis le faisceau traverse l'échantillon et la référence, et enfin un amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par rapport à l'intensité d'émission [126].

A partir des spectres UV-Visible il est possible de déterminer la valeur de la largeur de la bande interdite (le gap) et les indices optiques. Les courbes de transmission et d'absorption des couches minces étudiées sont déterminées à l'aide d'un spectrophotomètre enregistreur à double faisceau, UV-Vis de type UV-3101 PC-SHIMADZU, dont le principe de fonctionnement est représenté par le schéma de la *figure II.11*. Piloté par ordinateur, il peut effectuer un balayage entre 300 nm et 800 nm. Le traitement des spectres s'effectue à l'aide du logiciel UVPC.

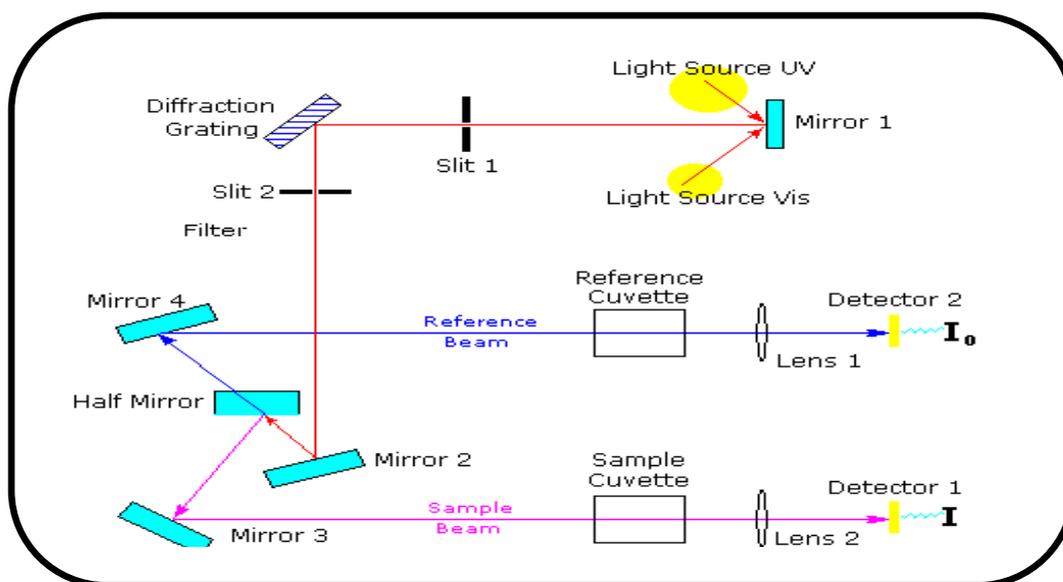


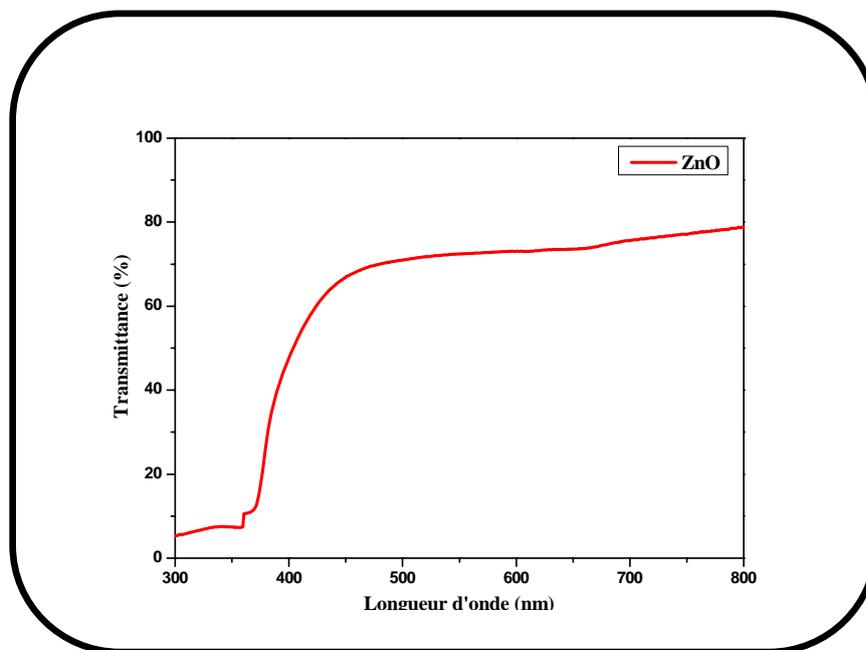
Figure II.11. Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau.

Le type de spectre obtenu est en fait l'évolution de la transmittance en fonction de la longueur d'onde. La transmittance (%) est définie comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité lumineuse incidente [127].

En exploitant ces courbes, on peut calculer l'épaisseur des films ainsi que certaines caractéristiques optiques de la couche mince de ZnO : seuil d'absorption optique, coefficient d'absorption ou absorbance, largeur de queue de la bande de valence et l'indice de réfraction [128,129].

La caractérisation optique consiste à la détermination des principales grandeurs optiques : l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption et le coefficient d'extinction, le gap optique et l'énergie d'Urbach [130].

Une allure typique d'un spectre obtenu dans un échantillon ZnO/verre est rapportée sur la *figure II.12*.



*Figure II.12. Spectre typique de transmittance optique d'une couche mince de ZnO déposée du verre par PLD.*

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

A partir du spectre de transmission de la couche, on peut calculer les coefficients d'absorption  $\alpha$  et d'extinction  $k$  du matériau qui la constitue en utilisant la relation de Bouguer-Lambert-Beer, ou souvent appelée tout simplement la loi de Beer [131] :

$$T = e^{-\alpha d} \quad (\text{II.7})$$

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

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{T(\%)} \quad \text{et} \quad k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (\text{II.8})$$

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

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

Dans le domaine de forte absorption pour un gap direct tel que celui du TCO,  $\alpha$  s'exprime en fonction du gap ( $E_g$ ) selon l'équation suivante [132,133] :

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (\text{II.9})$$

A : constant.

$E_g$  [eV] : gap optique.

$h\nu$  [eV] : l'énergie d'un photon.

En balayant tout le domaine d'énergie on trace  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie d'un photon

$E = h\nu$  (sachant que  $h\nu(\text{eV}) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{\AA})}$ ) et que l'on extrapole la partie linéaire de  $(\alpha h\nu)^2$

jusqu'à l'axe des abscisses, on obtient la valeur de  $E_g$  (figure II.13)

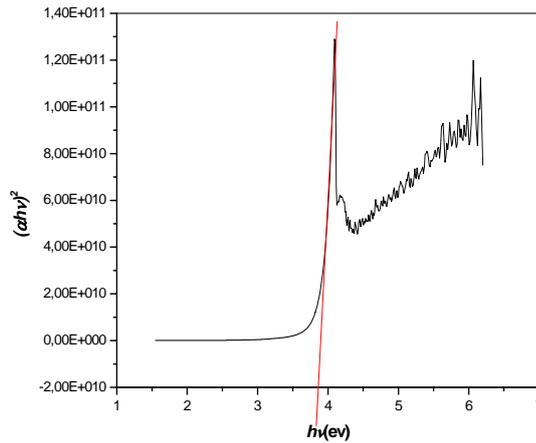


Figure II.13. Détermination du gap d'énergie par extrapolation à partir de la variation de  $(ahv)^2$  en fonction de  $h\nu$ .

Un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie d'Urbach. D'après la loi d'Urbach [134] l'expression du coefficient d'absorption est de la forme:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_g}\right) \tag{II.10}$$

En traçant  $\ln \alpha$  en fonction de  $h\nu$  (figure. II.14), on peut accéder à la valeur de  $E_g$ :

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_g} \tag{II.11}$$

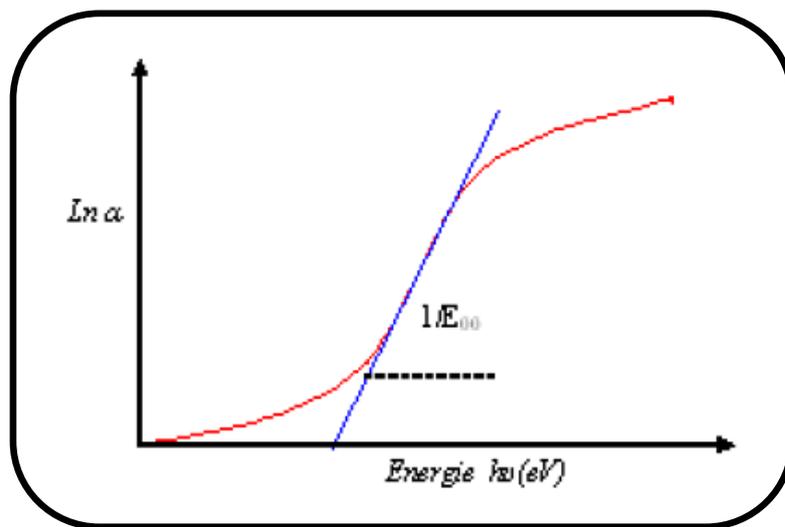
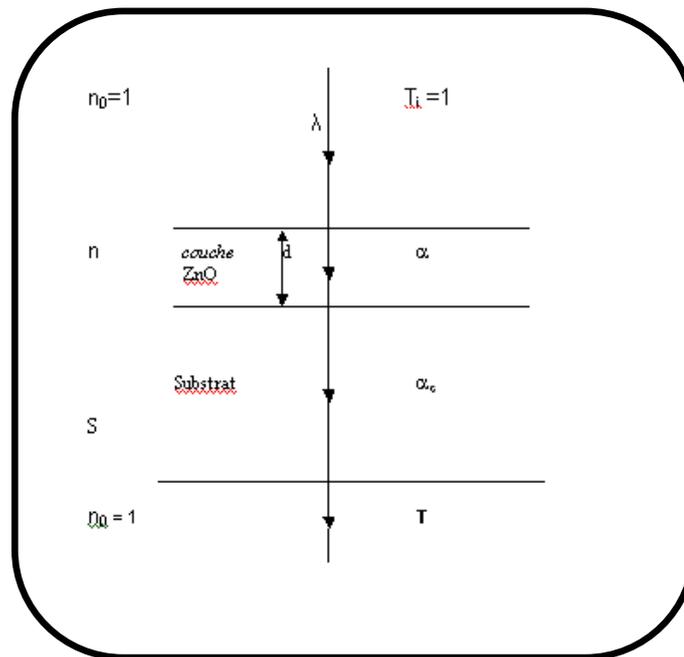


Figure II.14. Détermination du désordre par extrapolation à partir de la variation de  $\ln \alpha$  en fonction de  $h\nu$

Les constantes physiques utilisées dans les calculs sont données dans la *figure II.15*.



*Figure II.15. Système d'une couche mince absorbante sur un substrat transparent épais.*

Les figures d'interférence qui apparaissent sur la courbe de transmission optique  $T$  permette de mesurer les épaisseurs des films (*figures II.16*).  $T$  est le coefficient de transmission,  $\alpha$  est le coefficient d'absorption du film,  $\lambda$  est la longueur de la lumière incidente,  $n$  et  $s$  sont les indices de réfraction du film et du substrat respectivement.  $D$  représente l'épaisseur du film.

Dans le cas d'une couche épaisse et lisse, des réflexions multiples de la lumière ont lieu entre la surface inférieure en contact avec le substrat et la surface libre de la couche. Il en résulte dans le spectre de transmission des franges d'interférences avec des minima et des maxima en fonction de la longueur d'onde. Soient  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  les longueurs d'ondes de deux maxima consécutifs,  $T_{M1}$  et  $T_{M2}$  les transmissions respectives,  $T_m$  la transmission du minima qui se trouve entre les deux maxima (*figure III.16*). L'épaisseur de la couche est déterminée à partir de la relation suivante [135,136] :

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad (\text{II.12})$$

Les indices de réfraction  $n_1$  et  $n_2$  de la couche pour les longueurs d'onde  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  sont tirés de la relation :

$$n_{1,2} = [N + (N^2 - S^2)^{1/2}]^{1/2} \quad (\text{II.13})$$

S : indice de réfraction du substrat

et  $N_{1,2}$  peut être calculé à l'aide de la relation :

$$N_{1,2} = 2S \left[ \frac{(T_M - T_m)}{T_M T_m} \right] + \left( \frac{S^2 + 1}{2} \right) \quad (\text{II.14})$$

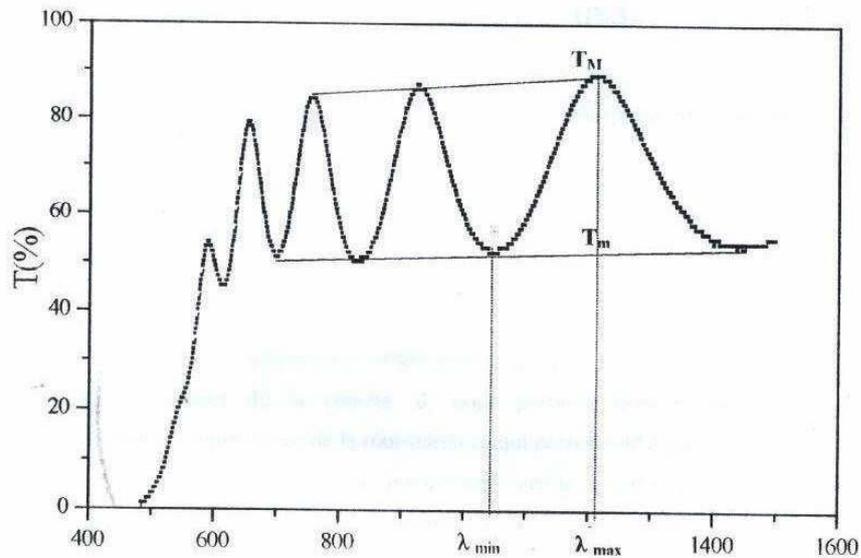


Figure II.19. Franges d'interférence pour optiques.

L'indice de réfraction des différents échantillons a été déterminé tout d'abord à partir de la valeur du gap optique. Afin de s'assurer des valeurs de l'indice de réfraction des films, on a utilisé la relation suivante [137]:

$$n^2 = \frac{3}{\sqrt{E_g/20}} - 2 \quad (\text{II.15})$$

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

$E_g$  : gap optique

## *CHAPITRE III*

# *Résultats et discussion*



Dans ce chapitre, nous décrivons principalement l'influence du dopage Co et de la nature des substrats utilisés (verre, silicium) sur les caractéristiques structurales, morphologiques et optiques des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO, CZO) élaborées par la technique PLD.

### III.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).

#### a. Structure cristalline.

A partir des spectres de diffraction des rayons X, on peut déterminer l'état structural des couches minces non dopées ZnO et dopées cobalt (CZO). Ces dernières, et selon les conditions expérimentales utilisées lors de leur synthèse, peuvent être cristallines, polycristallines ou même amorphes.

Nous rapportons sur les *figures III.1-4* les spectres de DRX relatifs à quatre séries de couche ZnO non dopé et dopé cobalt (CZO) déposées sur des substrats de verre, Si(100), Si(111) et Si-polycristallin. Dans tous les spectres, nous constatons clairement que deux pics de diffraction sont enregistrés pour des angles de diffraction  $2\theta$  égaux à  $34^\circ$  et  $72^\circ$  qui correspondent respectivement aux pics (002) et (004) de la structure hexagonale wurtzite de ZnO. Cette structure est confirmée par la présence d'une orientation préférentielle suivant la direction (002) qui est confondue avec l'axe cristallographique c. Ces résultats sont obtenus indépendamment du taux de dopage Co ni de type de substrat utilisé. Des résultats similaires ont été observés par d'autres chercheurs sur des systèmes analogues [138-141]. Cependant, il est intéressant de noter l'intensité très faible de la raie (004) et sa disparition dans les cas du film dopé 5% at.Co (CZO5) déposé sur du verre, ce qui est rapporté dans la littérature [142,143]. De plus, aucun pic pouvant provenir des phases parasites, tels que le cobalt métallique ou les oxydes de cobalt n'est observable dans les spectres de tous les films. Ceci témoigne de l'absence de phases autre que la matrice de l'oxyde ZnO, dans laquelle les ions Co(II) s'incorporent parfaitement. On peut donc conclure que le dopant Co de teneur maximale 5% n'affectent pas le réseau cristallin wurtzite des films ZnO et CZO pour les différents substrats. Le paramètre de maille c évolue d'une façon non négligeable avec le type de substrat utilisé et avec la quantité Co incorporé dans la structure. *Le tableau III.1* représente, entre autres, l'évolution de la distance interréticulaire et du paramètre c en fonction de la teneur atomique de dopage en cobalt pour les différents substrats considérés.

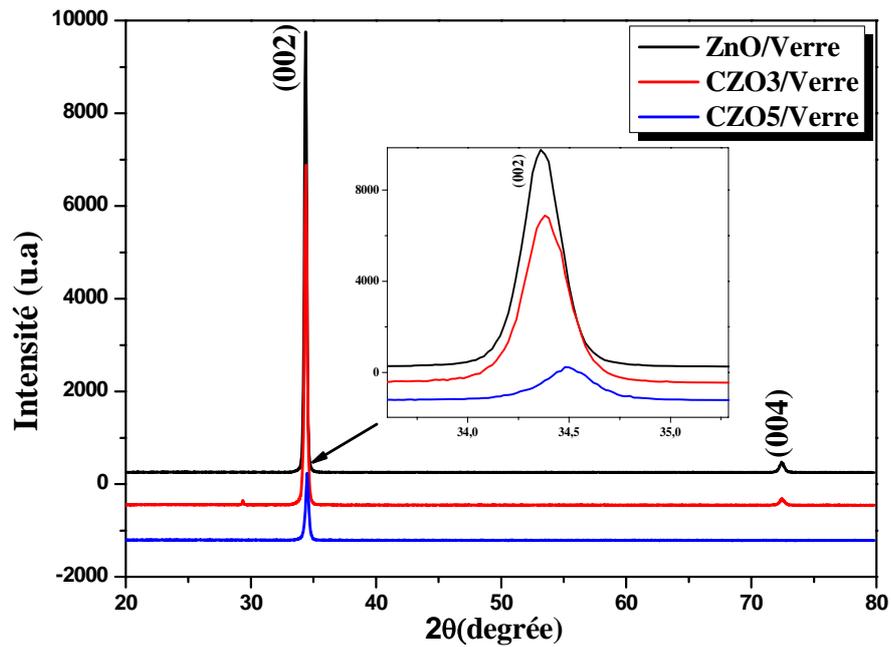


Figure III.1. Spectres de diffraction des rayons X ( $\theta$ - $2\theta$ ) des couches minces ZnO et CZO déposées sur un substrat de verre.

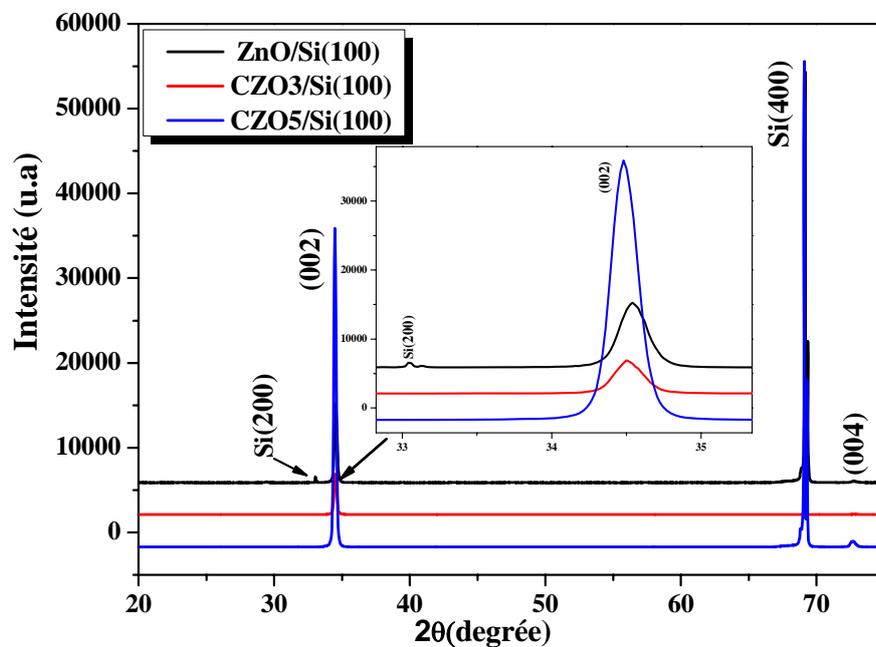


Figure III.2. Spectres de diffraction des rayons X ( $\theta$ - $2\theta$ ) des couches minces ZnO et CZO déposées sur un substrat Si(100).

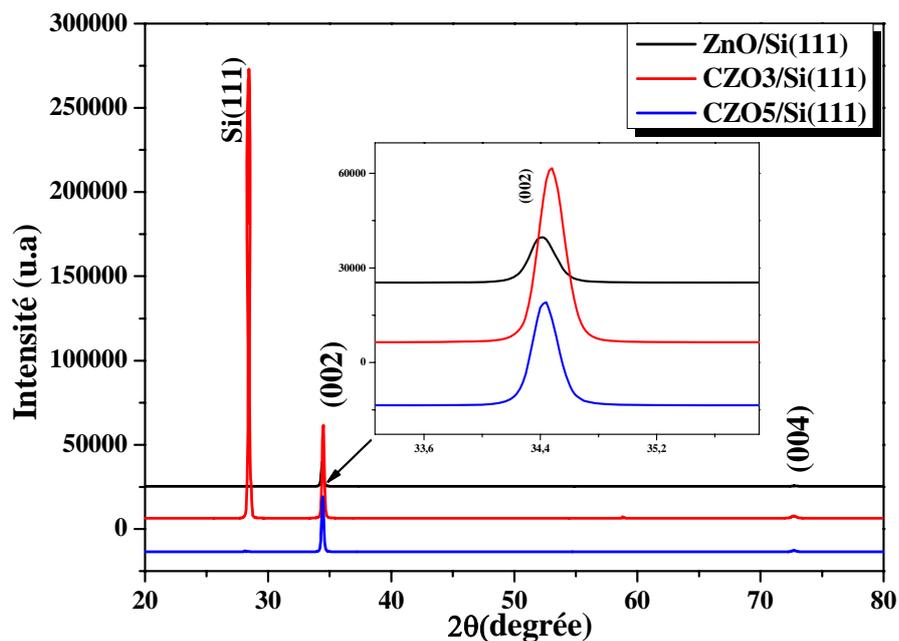


Figure III.3. Spectres de diffraction des rayons X ( $\theta$ - $2\theta$ ) des couches minces ZnO et CZO déposées sur un substrat Si(111).

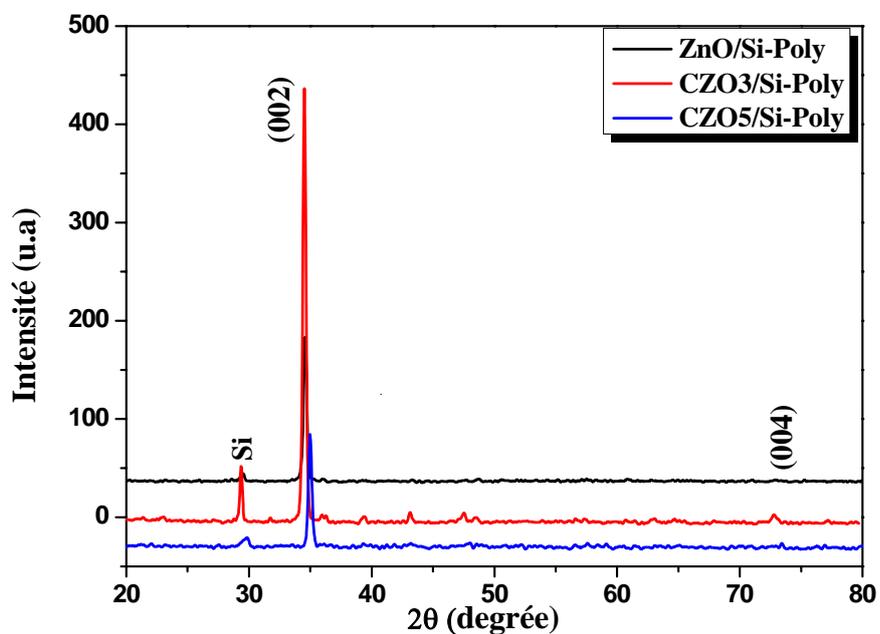


Figure III.4. Spectres de diffraction des rayons X ( $\theta$ - $2\theta$ ) des couches minces ZnO et CZO déposés sur un substrat Si-polycristallin.

Tableau III.1. Variation des paramètres de la structure des films minces ZnO et CZO déposés sur différents substrats.

<i>substrat</i>	<i>Films</i>	$2\theta(^{\circ})$	<i>Taille des grains (nm)</i>	<i>Distance inter réticulaire (nm)</i>	<i>Contrainte (GPa)</i>	<i>Paramètre de la maille c (nm)</i>
<i>Verre</i>	ZnO	34.36	37	0.2610	-0.67	0.5220
	3 at.% Co: CZO3	34.38	34	0.2608	-0.49	0.5216
	5 at.% Co: CZO5	34.48	31	0.2601	+0.13	0.5202
<i>Si(100)</i>	ZnO	34.54	38	0.2597	+0.49	0.5194
	3 at.% Co: CZO3	34.50	36	0.2599	-0.26	0.5199
	5 at.% Co: CZO5	34.48	39	0.2601	+0.13	0.5202
<i>Si(111)</i>	ZnO	34.40	40	0.2607	- 0.40	0.5214
	3 at.% Co: CZO3	34.48	39	0.2601	+0.13	0.5202
	5 at.% Co: CZO5	34.44	39	0.2604	-0.13	0.5208
<i>Si-poly cristallin</i>	ZnO	34.58	25	0.2594	+ 0.76	0.5188
	3 at.% Co: CZO3	34.52	27	0.2598	- 0.40	0.5196
	5 at.% Co: CZO5	34.98	24	0.2565	+ 3.35	0.5130

Dans Le cas du substrat en verre (*figure III.1*), on remarque également que L'augmentation de la concentration de dopage conduit à la diminution de l'intensité du pic de diffraction des couches déposées. Pour ZnO pur, le pic (002) apparaît à  $34.36^{\circ}$ , pour les échantillons CZO dopés 3 et 5% at.Co le même pic se positionne à  $34.38^{\circ}$  et  $34.48^{\circ}$  respectivement. L'ajout de Co entraîne un décalage de ce pic vers les forts angles indiquant une diminution du paramètre c, c'est à dire la distance interréticulaire  $d_{002}$  qui est égale à  $c/2$  dans la structure hexagonal wurtzite. Cette diminution du paramètre c peut être expliquée par l'incorporation des ions  $Co^{+2}$  dans les sites substitutionnels du réseau ZnO. Ce résultat est en

bon accord avec les travaux de Risbud et al. [139], où il est suggère que l'incorporation substitutionnelle de l'ion  $\text{Co}^{2+}$  dans les sites de  $\text{Zn}^{2+}$  a lieu dans ces conditions de croissance. Comme le rayon de  $\text{Co}^{2+}$  (0.58 Å) est petit que celui de  $\text{Zn}^{2+}$  (0.60 Å), la substitution de  $\text{Zn}^{2+}$  par  $\text{Co}^{2+}$  conduit à une contraction du réseau. L'étude menée sur des films CZO rapportée dans la référence [140] montre une diminution du paramètre c quand le dopage en cobalt est inférieur à 10%. Ceci indique une diminution de la qualité cristallin suivant l'orientation c. La diminution de la distance interréticulaire a pour effet de diminuer aussi l'indice de réfraction du film.

Les valeurs du paramètre c de la maille, déduites à partir des spectres de DRX des films ZnO et CZO, varient entre 0.5202 et 0.5220 nm (*tableau III.1*). Elles sont supérieures à la valeur 0.5106 nm donnée par les fiches JSPDS pour la poudre ZnO.

Dans le cadre substrat de Si(100) (*figure III.2*), on observe que l'intensité du pic (002) diminue pour le film dopé 3% at en cobalt mais elle montre une forte augmentation dans le cas de 5% at.Co. Ceci indique une amélioration de la qualité cristalline dans ce dernier. Pour ZnO pur, le pic (002) apparaît à 34.54°. Pour les échantillons CZO dopés 3 et 5% at.Co, le même pic se positionne à 34.50° et 34.48° respectivement. Lorsque la quantité de cobalt augmente dans la structure, les pics de diffraction se déplacent vers les angles plus faibles, ce qui traduit un accroissement du paramètre de maille c. Il faut noter que cet accroissement ne peut être expliqué par le fait que le rayon ionique de  $\text{Co}^{2+}$  en configuration tétraédrique (0.58Å) est légèrement petit que le rayon ionique de  $\text{Zn}^{2+}$  dans la même configuration (0.60Å). On s'attendrait en effet à suivre la loi de Végard qui prévoit une diminution des paramètres cristallins lors de la substitution dans la maille d'un élément par un élément plus petit. Néanmoins, cet accroissement du paramètre c a déjà été observé dans la littérature [144]. Une explication possible est basée sur l'existence des clusters de Co qui induisent une compression dans le plan perpendiculaire à c et une dilatation dans la direction de croissance. Une autre explication serait l'incorporation des certains atomes de Co dans les sites interstitiels de ZnO [141]. Aussi, l'augmentation du paramètre c de la maille peut également être liée à des effets de contraintes dues au désaccord du coefficient de dilatation thermique entre le film et le substrat Si(100) ( $2.6 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ). Les valeurs du paramètre c de la maille, déduites à partir de la DRX des films de ZnO dopé et non dopé, varient entre 0.5194 et 0.5202 nm (*tableau III.1*).

Dans le cas des films déposés sur un substrat Si (111) (*figure III.3*), l'intensité du pic (002) augmente avec le dopage en Co, ce qui reflète une meilleure cristallinité suivant ce

l'axe. Pour ZnO pur, le pic (002) apparaît à  $34.42^\circ$ , pour les échantillons CZO dopés 3 et 5% atomique Co, le même pic se positionne à  $34.48^\circ$  et  $34.44^\circ$  respectivement. Le pic relatif à l'échantillon CZO3 est déplacé vers les fortes valeurs de  $2\theta$  justifiant donc une diminution du paramètre c et même de la distance interréticulaire dans le film. A l'inverse, le pic associé à CZO5 est déplacé vers les faibles valeurs indiquant l'augmentation du paramètre c comme d'ailleurs dans le cas du substrat Si(100). Les valeurs du paramètre c de la maille des films ZnO non dopé et dopé Co, déduites à partir de la DRX, varient entre 0.5214 et 0.5208 nm (*tableau III.1*).

Enfin, on termine de présenter les résultats de DRX par la série d'échantillons avec des substrats Si-polycristallin (*figure III.4*). Pour ZnO pur, le pic (002) apparaît à  $34.58^\circ$  et pour les échantillons CZO dopés cobalt 3 et 5% atomique le même pic se positionne à  $34.52^\circ$  et  $34.98^\circ$  respectivement. Le pic associé au film CZO3 est déplacé vers les faibles valeurs de  $2\theta$ , ce qui se traduit par une augmentation du paramètre c et, par conséquent, de la distance interréticulaire dans le film. Cette augmentation est justifiée dans les deux cas. Le pic DRX correspondant au film CZO5 est déplacé vers les fortes valeurs de  $2\theta$ , signifiant ainsi une diminution du paramètre c de la distance interréticulaire dans le film. Cette diminution du paramètre de réseau est produite probablement par l'incorporation des ions  $\text{Co}^{+2}$  dans les sites substitutionnels [141,144-146]. Les valeurs du paramètre c de la maille, déterminées pour les films ZnO non dopés et dopés Co, varient entre 0.5188 et 0.5196 nm (*tableau III.1*).

### **b. Taille des grains.**

A l'aide des valeurs de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic (002) et la formule de Debye-Scherrer, on a estimé les valeurs de la taille des grains et on a aussi représenté dans les figures ci-dessous. Les résultats de la variation de la taille des grains en fonction du dopage et relatifs aux quatre types de substrats utilisés sont présentés dans les *figures III.5-8*.

Bien que cette méthode ne prenne pas en considération la contribution des contraintes dans la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction utilisé pour le calcul, elle donne une bonne estimation de la taille des cristallites, et plus particulièrement dans le cas des cristallites, de petite taille [147].

La variation de la taille des grains en fonction du pourcentage de cobalt des films CZO déposés sur un substrat en verre est représentée sur la *figure III.5*. On remarque que la taille des grains des films CZO diminue d'une façon monotone avec le dopage en cobalt.

La couche mince non dopée ZnO est formée de grains de taille plus grande, c'est-à-dire caractérisée par une meilleure cristallinité par rapport aux autres couches dopées cobalt CZO. Pour le dopage 5% at.Co, la taille des grains est réduite d'environ 20%.

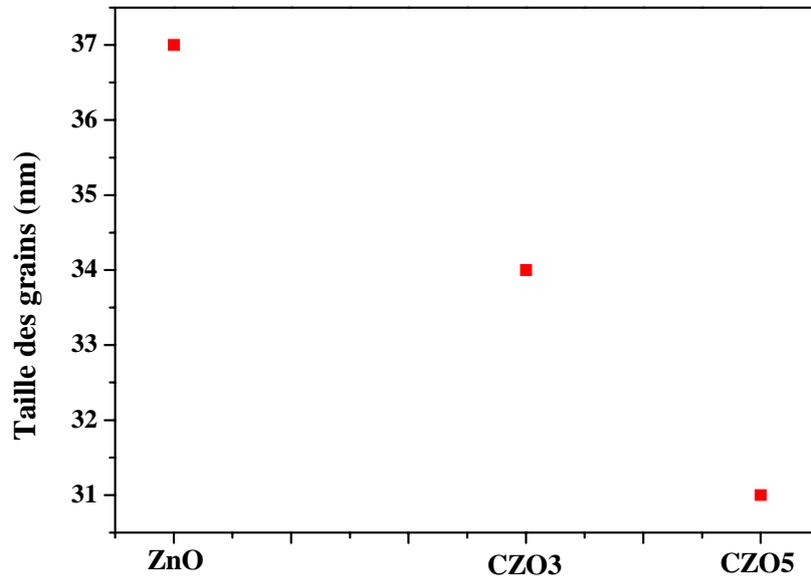


Figure III.5. Variation en fonction du taux de dopage en cobalt de la taille des grains des couches minces ZnO et CZO déposées sur un substrat en verre.

La variation de la taille des grains des films CZO déposés sur Si(100) en fonction de la teneur du dopage en cobalt est représentée sur la *figure III.6*. On remarque que dans ce cas la variation n'est pas monotone. En effet, la taille des grains diminue avec le dopage de 3% at. et elle croît pour le dopage de 5% at. en cobalt. La couche mince CZO5 qui est caractérisée par des grains plus gros présente une meilleure cristallinité par rapport aux deux autres couches non dopée et dopée au cobalt.

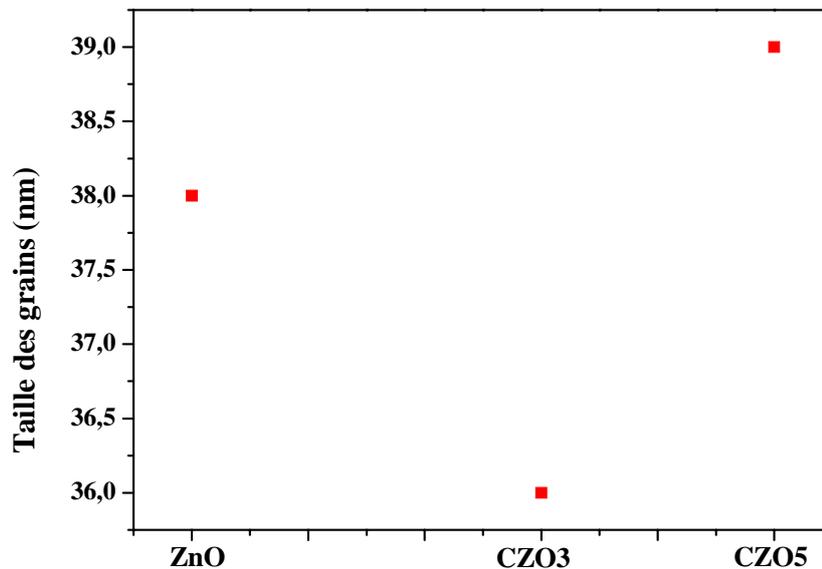


Figure III.6. Variation en fonction du taux de dopage en cobalt de la taille des grains des couches minces ZnO et CZO déposées sur Si(100).

La variation de la taille des grains en fonction du taux de dopage en cobalt dans le cas du substrat Si(111) est représentée sur la *figure III.7*. On remarque que la taille des grains diminue monotonement avec le dopage. Néanmoins, la variation relative pour les échantillons CZO est relativement réduite. La couche mince non dopée est donc caractérisée par une meilleure cristallinité par rapport aux autres couches dopées au cobalt.

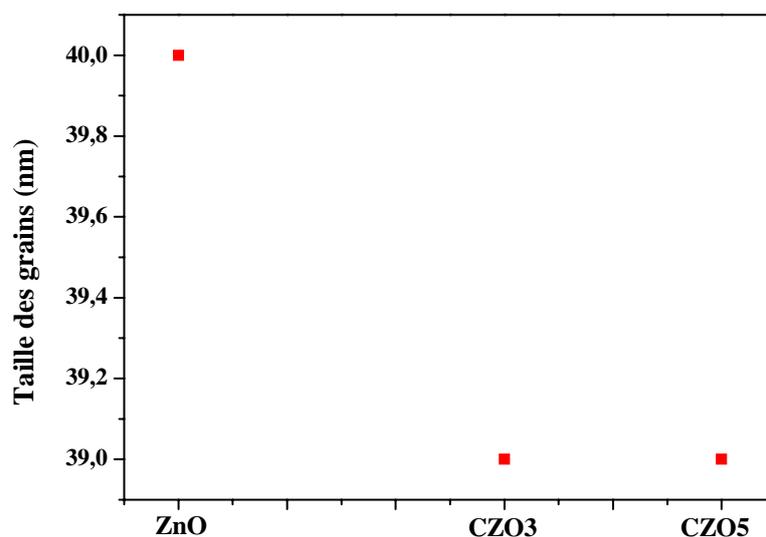
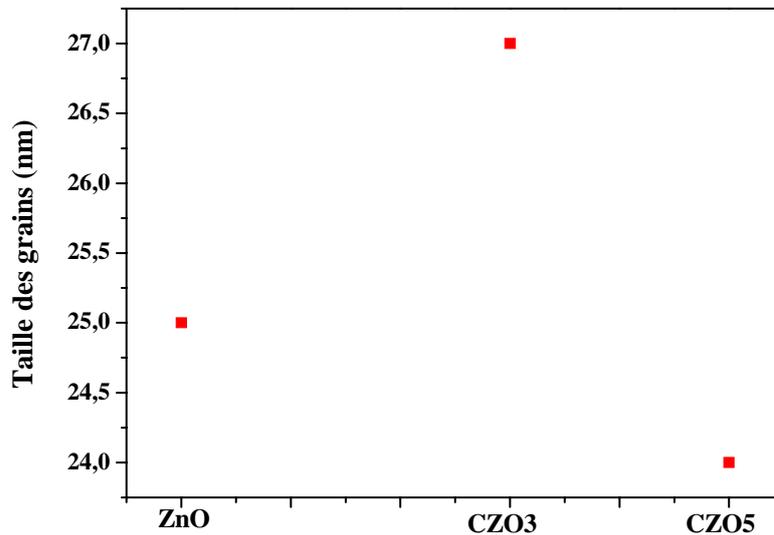


Figure III.7. Variation en fonction du taux de dopage de cobalt de la taille des grains des couches minces de ZnO et CZO déposées sur Si(111).

Dans la *figure III.8* on a tracé l'évaluation de la taille des cristallites avec le taux du dopage Co pour les substrats Si-polycristallins. La couche mince CZO3 présente la taille le plus grande présentant ainsi une meilleure cristallinité par rapport aux deux autres couches ZnO et CZO5.



*Figure III.8. Variation de la taille des grains des couches minces ZnO et CZO déposées sur Si-polycristallin pour différents taux de dopage en cobalt.*

### c. Contraintes.

Les contraintes dans les films ont été estimées à partir des spectres de diffraction en exploitant le décalage de la position du pic (002) par rapport à l'angle de diffraction de ZnO massif et pur. Sur les *figures III.9-12*, on a rapporté les variations de la contrainte en fonction du dopage en cobalt pour les différents substrats.

Les valeurs des contraintes déduites dans ces couches sont présentées dans le *tableau III.1*. Les contraintes mettent en jeu une énergie qui tend à provoquer la migration des atomes de dopage Co vers des sites plus stables au sein du réseau cristallin de l'oxyde ZnO. En somme, l'amélioration de la cristallinité et de la taille des grains dans une couche mince de ZnO est à l'origine de la diminution des contraintes.

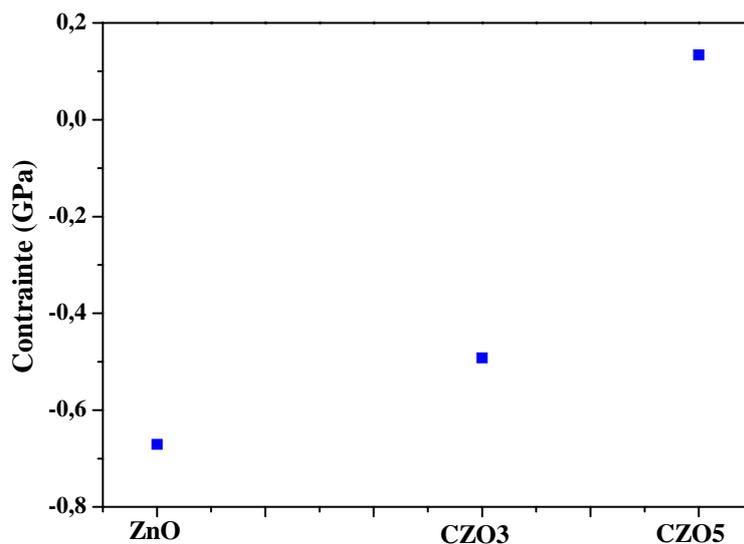


Figure III.9. Variation des contraintes dans les couches minces ZnO et CZO déposées sur un substrat de verre pour différents taux de dopage en cobalt.

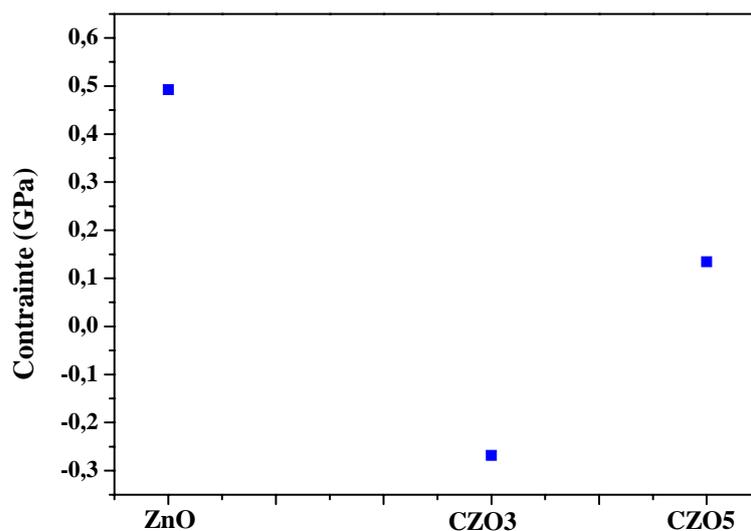


Figure III.10. Variation des contraintes dans les couches minces ZnO et CZO déposées sur Si(100) pour différents taux du dopage en cobalt.

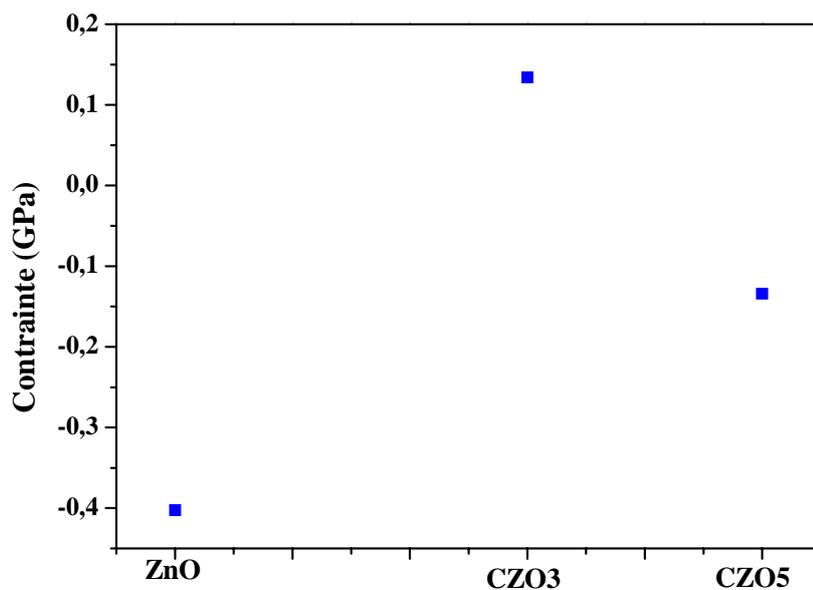


Figure III.11. Variation des contraintes dans les couches minces ZnO et CZO déposées sur Si(111) pour différents taux du dopage en cobalt.

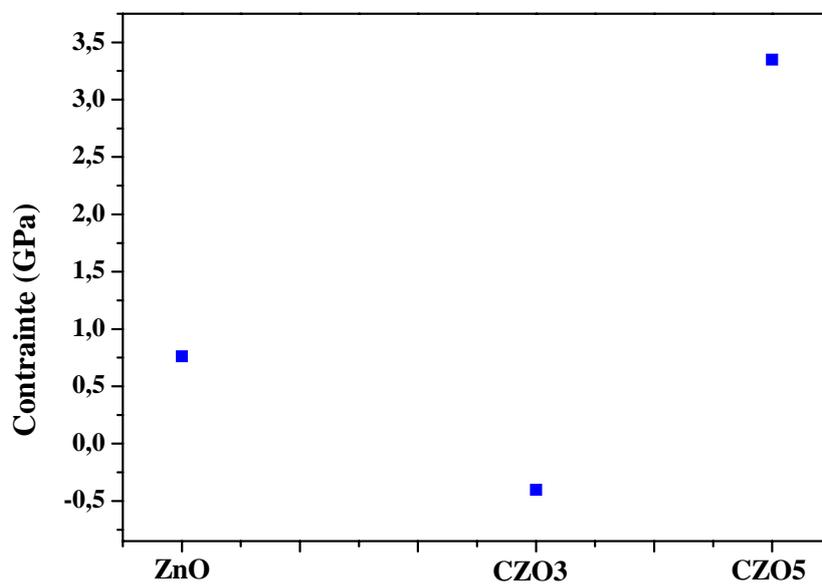


Figure III.12. Variation des contraintes dans les couches minces ZnO et CZO déposées sur Si-polycristallin pour différents taux du dopage en cobalt.

### III.2. Analyse par AFM.

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

#### a. Substrats en verre.

La *figure III.13* montre des images AFM en 2D et 3D des couches déposées avec différents dopage de cobalt CZO. La rugosité de surface  $R_{ms}$  des différents échantillons est calculée à partir des images AFM en utilisant le logiciel "NanoRule". Les valeurs obtenues sont regroupées sur le *tableau III.2*.

Il est tout à fait clair que l'état de surface des couches est influencé par l'augmentation de la concentration de dopage. Toutes les couches présentent des surfaces non régulières. Les mesures de la rugosité montrent que la couche CZO3 est plus rugueuse que les autres films. Ces morphologies de surface sont potentiellement appliquées dans l'amélioration du piégeage de la lumière et particulièrement dans le domaine du photovoltaïque.

*Tableau III.2. Valeurs de la rugosité de surface des couches ZnO et CZO déposées sur des substrats en verre.*

<i>Matériau</i>	<i>Rugosité de surface <math>R_{ms}</math> (nm)</i>
ZnO	15.61
CZO3	1.89
CZO5	11.26

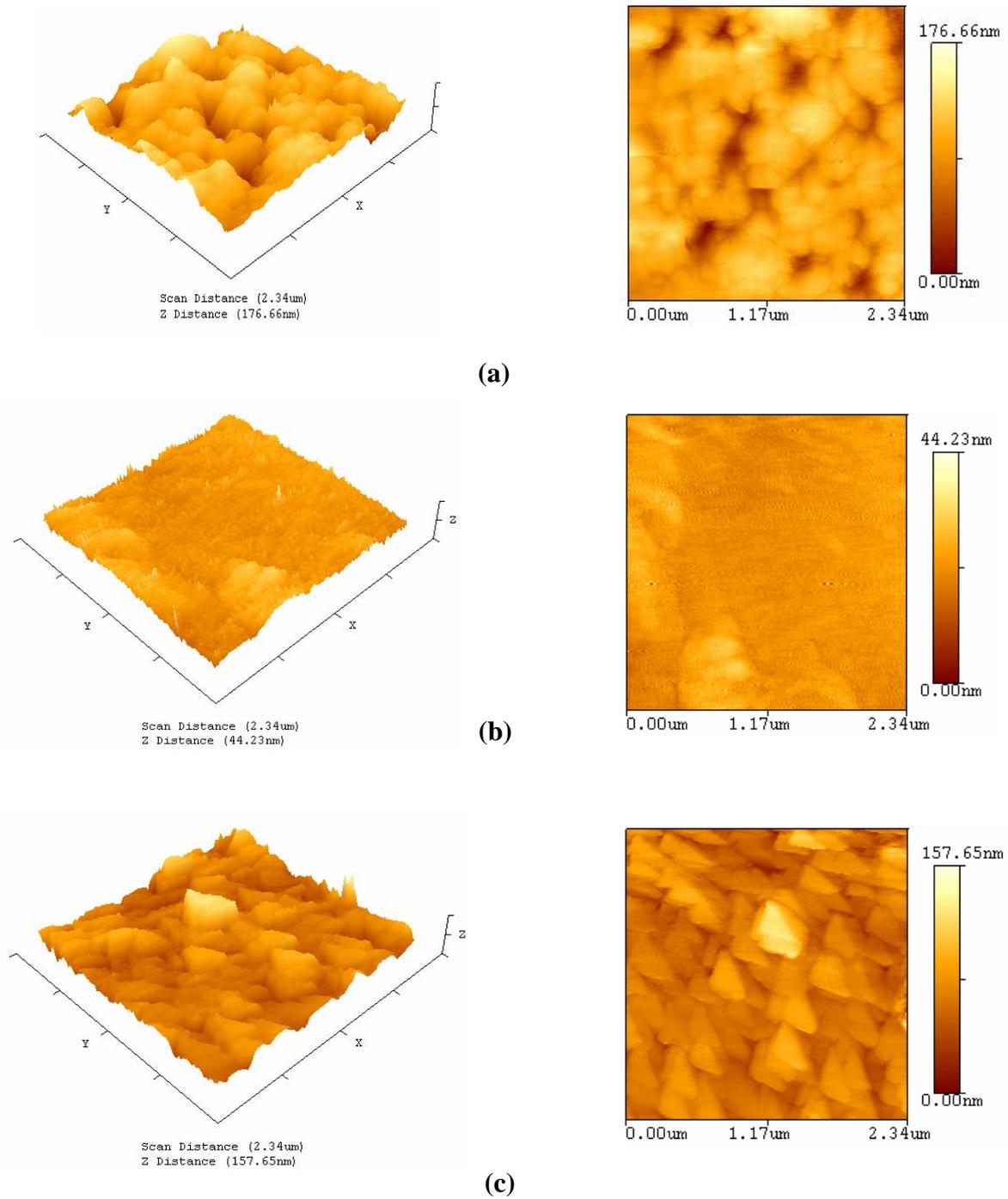


Figure.III.13. Images 2D et 3D AFM des couches minces ZnO et CZO déposées sur du verre: ZnO pur (a), CZO3 (b), CZO5 (c) enduisant plus de  $2.34 \mu\text{m} \times 2.34 \mu\text{m}$ .

**b. Substrats en siliciums.****- Si(100).**

La *figure III.14* présente des images AFM des couches CZO préparées avec différents dopage sur un substrat Si(100). Les valeurs obtenues de la rugosité de surface des différents échantillons, calculées à partir des images AFM, sont présentées sur le *tableau III.3*. Ces valeurs montrent que la rugosité Rms des couches ZnO diminue dans cas de CZO5 et augmente dans film CZO3.

Les mesures de la rugosité (*tableau III.3*) montrent que la couche CZO5 déposée sur le substrat Si (100) est la moins rugueuse. La morphologie des couches montre des structures généralement denses et compactes, ce qui les rend très efficaces pour le piégeage de la lumière dans les cellules solaires en couches minces à base de silicium.

*Tableau III.3. Valeurs de la rugosité de surface des couches ZnO et CZO déposées sur des substrats Si(100).*

<i>Matériau</i>	<i>Rugosité de la surface Rms (nm)</i>
ZnO	6.45
CZO3	11.55
CZO5	3.10

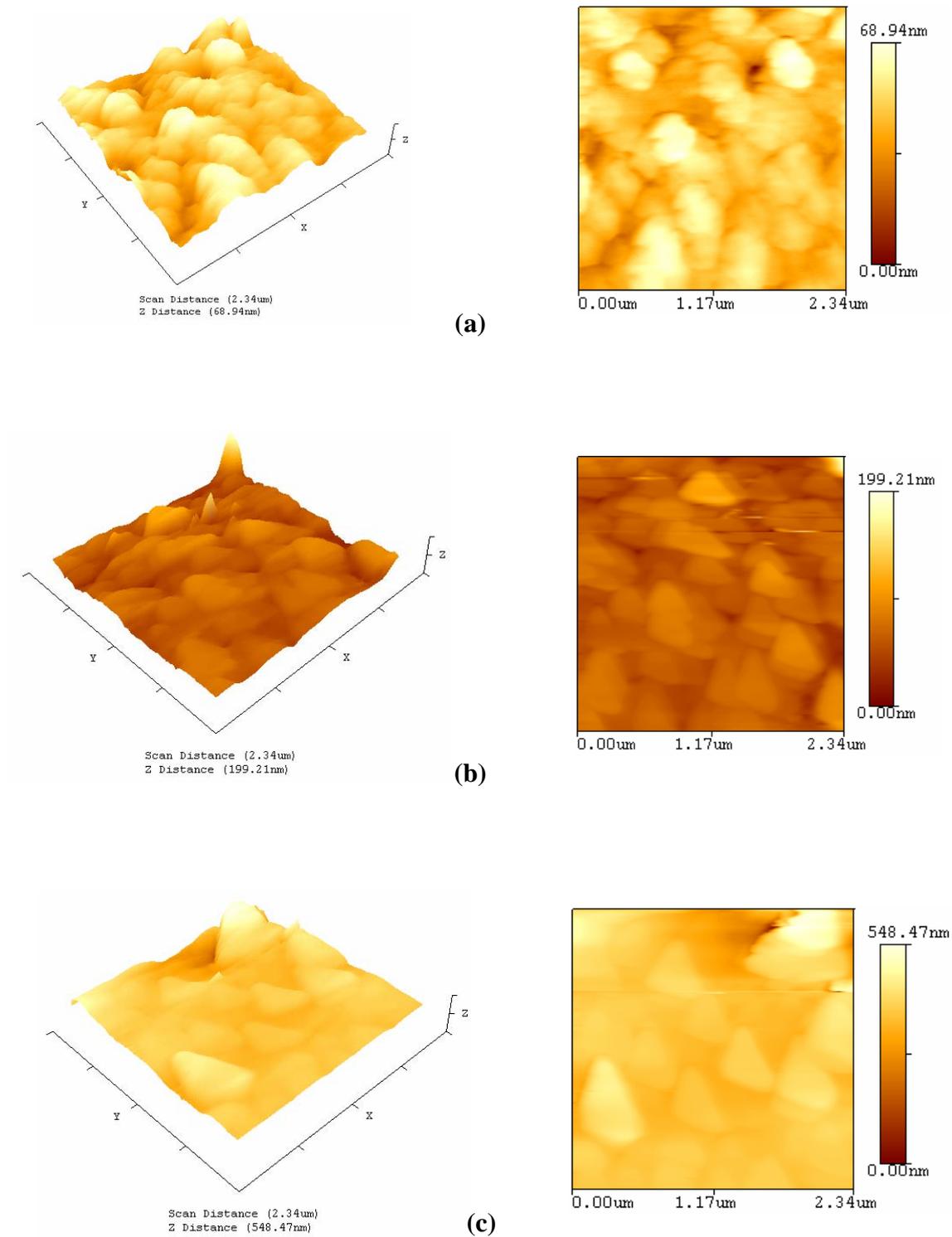


Figure.III.14. Images 2D et 3D AFM des couches minces ZnO et CZO déposées sur Si(100): ZnO pur (a), CZO3 (b), CZO5 (c) enduisant plus de  $2.34 \mu\text{m} \times 2.34 \mu\text{m}$ .

**- Si(111).**

La *figure III.15* montre des images AFM des couches minces non dopées ZnO et dopées CZO déposées sur un substrat Si(111). Les valeurs obtenues de la rugosité de surface des différents échantillons est calculé aussi à partir des images AFM et elles sont présentées sur le *tableau III.4*. Ces valeurs montrent que la rugosité Rms des couches ZnO diminue dans le cas de CZO3 et augmente dans le film CZO5.

Les mesures de la rugosité (*tableau III.4*) montrent que la couche CZO3 est plus rugueuse dans le cas du dépôt réalisé sur un substrat Si(111). Les observations AFM des couches montrent des structures moins compactes.

*Tableau III.4. Valeurs de la rugosité de surface des couches ZnO et CZO déposées sur des substrats Si(111).*

<i>Matériau</i>	<i>Rugosité de surface Rms (nm)</i>
ZnO	9.36
CZO3	6.03
CZO5	20.04

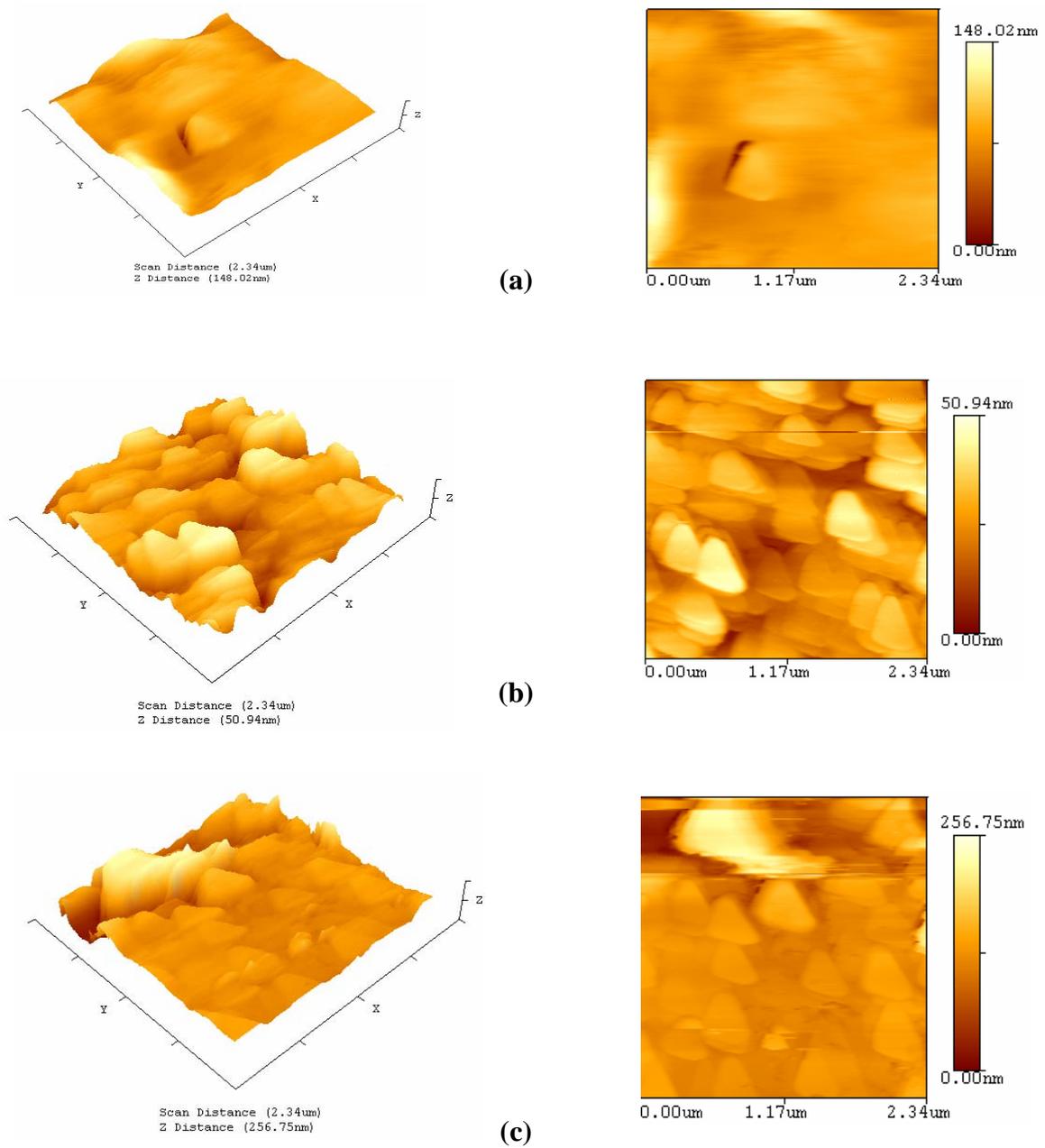


Figure.III.15. Images 2D et 3D AFM des couches minces ZnO et CZO déposées sur Si(111): ZnO pur (a), CZO3 (b), CZO5 (c) enduisant plus de  $2.34 \mu\text{m} \times 2.34 \mu\text{m}$ .

**- Si-Polycristallin.**

L'étude de la morphologie par AFM de la surface des échantillons de ZnO dopé au cobalt déposées sur le substrat Si-Polycristallin nous permet de révéler l'effet du dopage de cobalt et du substrat sur la rugosité surfacique des films. Les images AFM en 2D et 3D correspondantes sont présentées sur la *figure III.16*.

Les valeurs obtenues de la rugosité de surface des différents échantillons est bien-entendu calculé à partir des images AFM et elles sont rassemblées sur le *tableau III.5*. Ces valeurs montrent que la rugosité Rms des couches augmente avec le dopage en cobalt.

Dans les échantillons dopé CZO3 et CZO5, la forme des grains à son tour est pyramidale d'une part mais avec une structure plus ou moins compacte. D'autre part, on constate une augmentation considérable dans la valeur de la rugosité : Rms=78.85 nm dans le cas du dopage 3%at.Co. Cela se traduit par une amélioration dans la cristallinité.

*Tableau III.5. Valeurs de la rugosité de surface des couches ZnO et CZO déposées sur le substrat Si-Polycristallin avec 0% (a), 3% (b), 5% (c).*

<i>Matériau</i>	<i>Rugosité de surface Rms (nm)</i>
ZnO	7.05
CZO3	78.85
CZO5	35.38

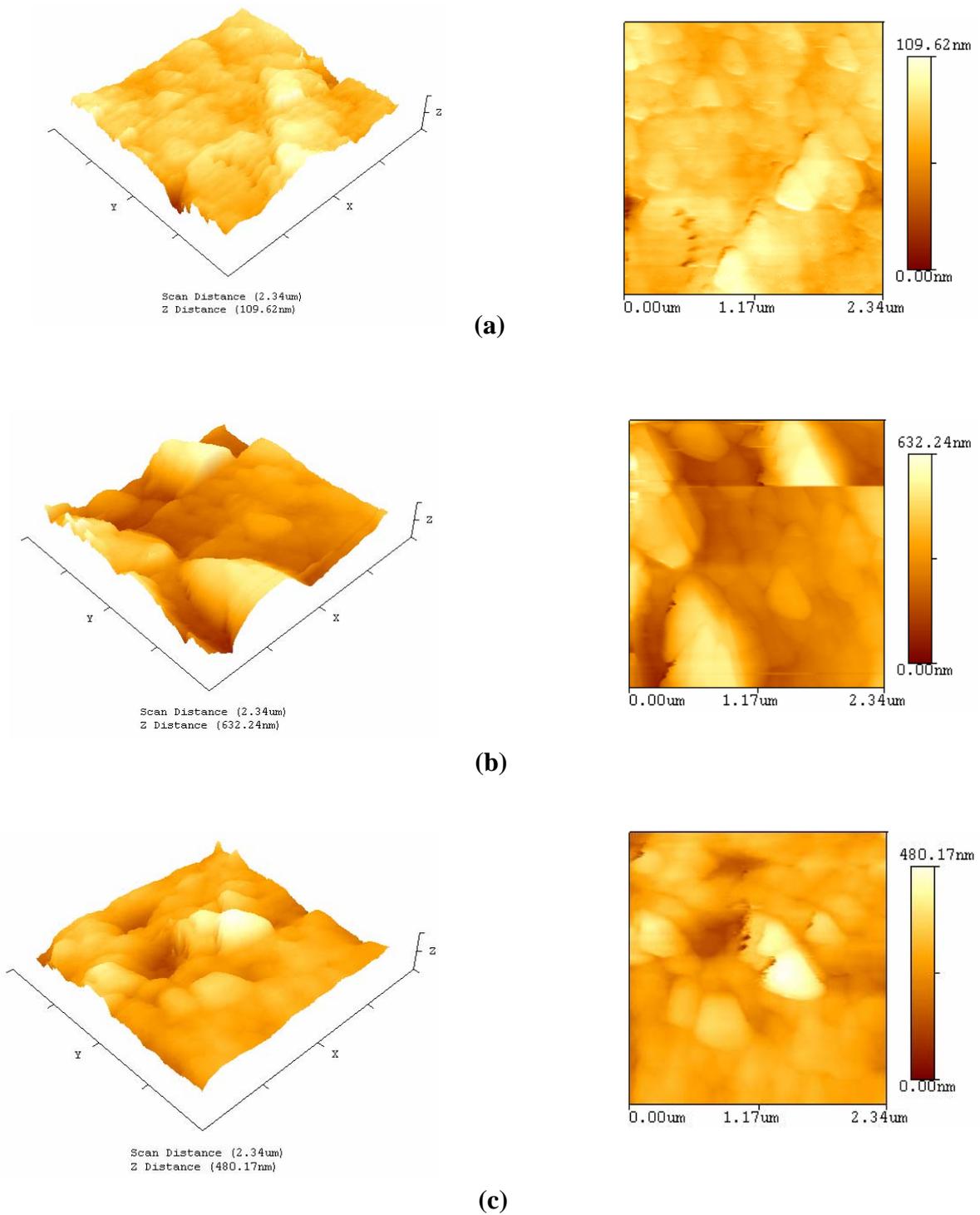


Figure.III.16. Images 2D et 3D AFM des couches minces ZnO et CZO déposées sur Si-polycristallin: ZnO pur (a), CZO3 (b), CZO5 (c) enduisant plus de  $2.34 \mu\text{m} \times 2.34 \mu\text{m}$ .

### III.3. analyse de l'influence du substrat.

#### a. Structure.

La superposition des spectres des rayons X correspondant aux trois séries d'échantillons ZnO, CZO3 et CZO5 est illustrée par les *figures III.17-19*. Elle permet de déterminer l'état structural des films déposés sur les différents substrats (verre, Si(100), Si(111), Si-Polycristallin). On observe dans tous les films qu'il apparait deux pics de diffraction pour les angles de diffraction  $2\theta$  égaux à  $34^\circ$ ,  $72^\circ$  qui correspondent aux pics (002) et (004) de la structure hexagonale wurtzite respectivement.

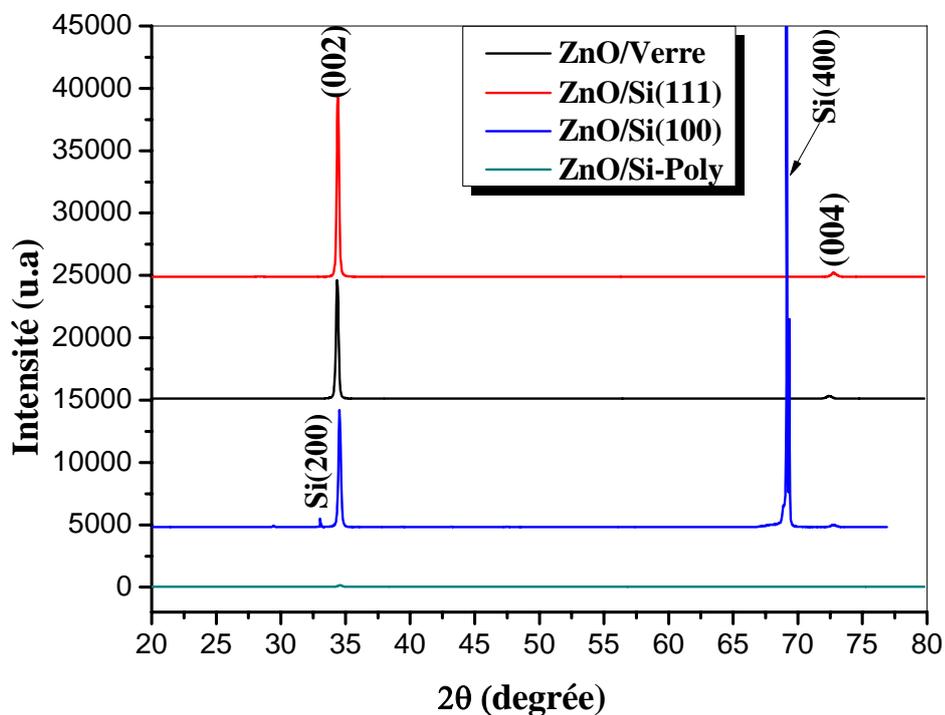


Figure III.17. Spectres de DRX de la couche mince ZnO pure déposée sur différents substrats.

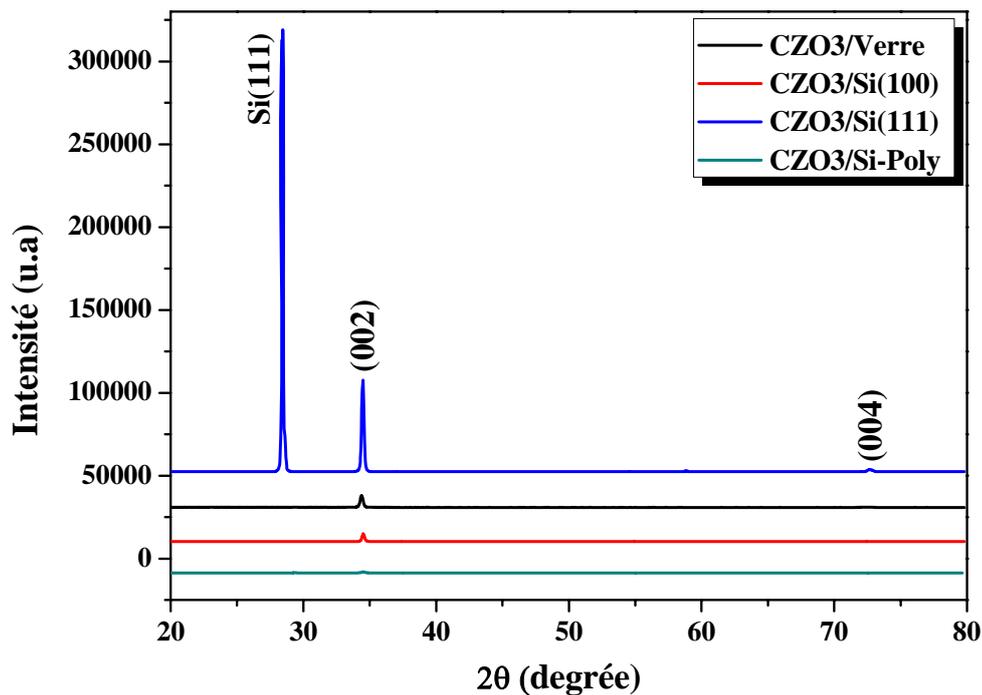


Figure III.18. Spectres de DRX de la couche mince CZO3 déposée sur différents substrats.

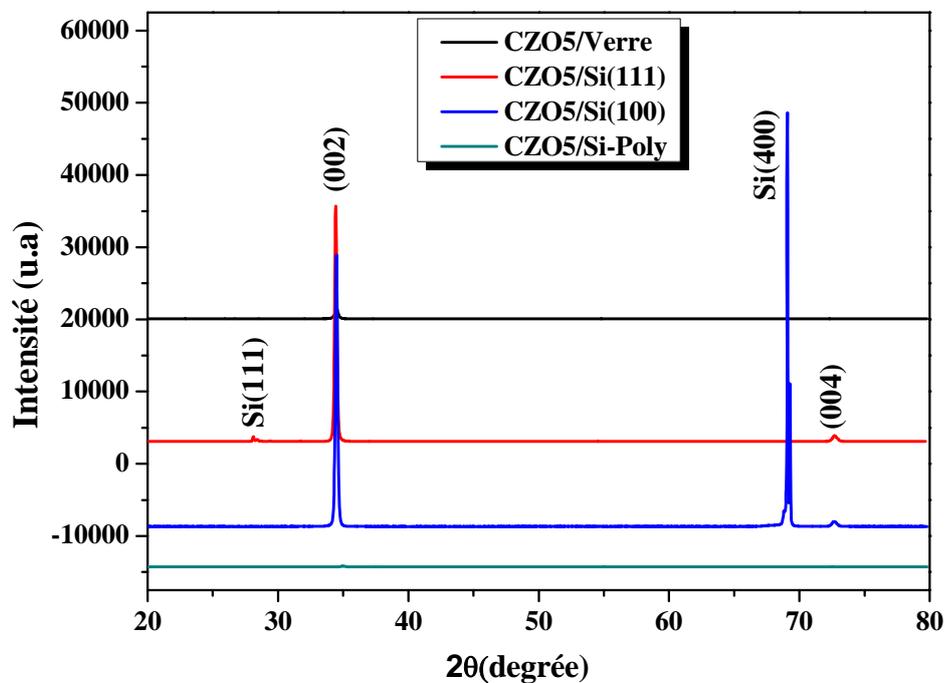


Figure III.19. Spectres de DRX de la couche mince CZO5 déposée sur différents substrats

A partir du *tableau III.1*, on peut mettre en évidence l'influence du substrat sur les paramètres de la structure cristalline des films. Le *tableau III.6* regroupe les résultats expérimentaux obtenus pour des films d'oxyde de zinc pur.

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

<i>Film</i>	<i>2θ (°)</i>	<i>Taille des grains (nm)</i>	<i>Distance inter réticulaire (nm)</i>	<i>Contrainte (GPa)</i>	<i>Paramètre de la maille c (nm)</i>
ZnO/verre	34.36	37	0.2610	- 0.67	0.5220
ZnO/Si(111)	34.40	40	0.2607	- 0.40	0.5214
ZnO/Si(100)	34.54	38	0.2597	+ 0.49	0.5194
ZnO/Si-Poly	34.58	22	0.2594	+ 0.76	0.5188

### **b. Taille des grains.**

Les résultats de la variation de la taille des grains en fonction du dopage, relatifs aux quatre substrats sont présentés dans les *figures III.20-22*.

La nature des substrats utilisés influent sur la microstructure des couches minces d'oxyde de zinc non dopé et dopé Co (voir *figures III.20-22* et *tableau III.6*). En effet, les résultats expérimentaux montrent que la cristallinité la plus faible des films (faible valeur de la taille des grains) est obtenue pour des substrats de silicium polycristallin. La décroissance de la taille des cristallites avec la teneur Co est importante dans le cas du verre. La meilleure cristallinité est obtenue pour des substrats de Si monocristallin pour lesquels la diminution de la taille des grains devient notable pour la valeur élevée du taux de dopage.

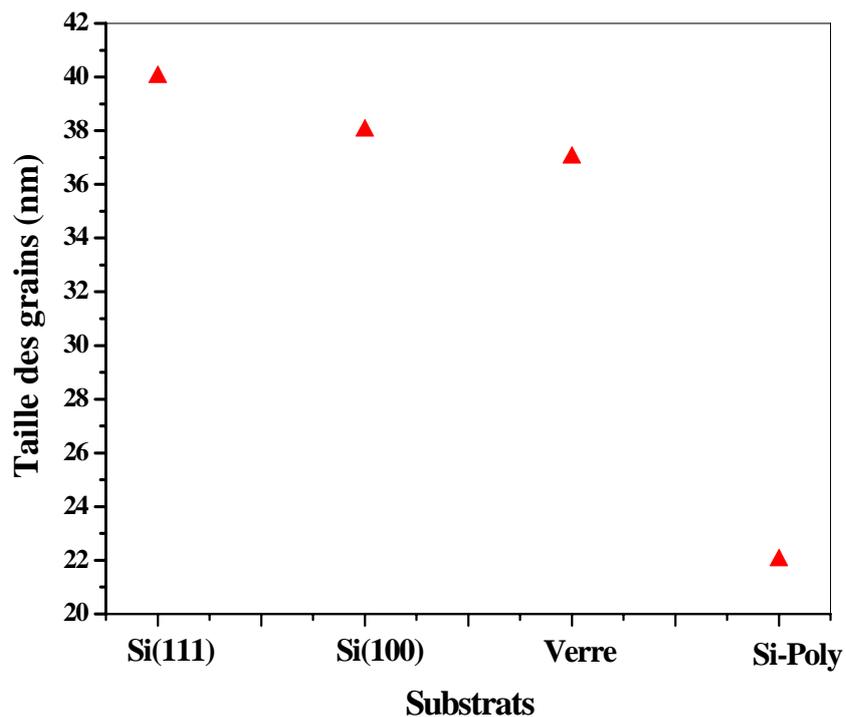


Figure III.20. Variation de la taille des grains des couches minces de ZnO pure déposées sur différents substrats.

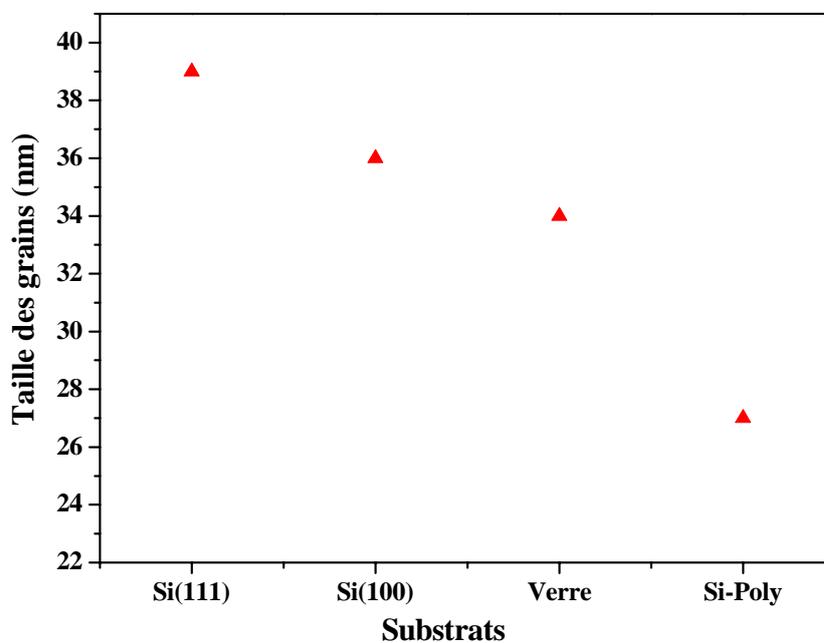


Figure III.21. Variation de la taille des grains des couches minces CZO3 déposées sur différents substrats.

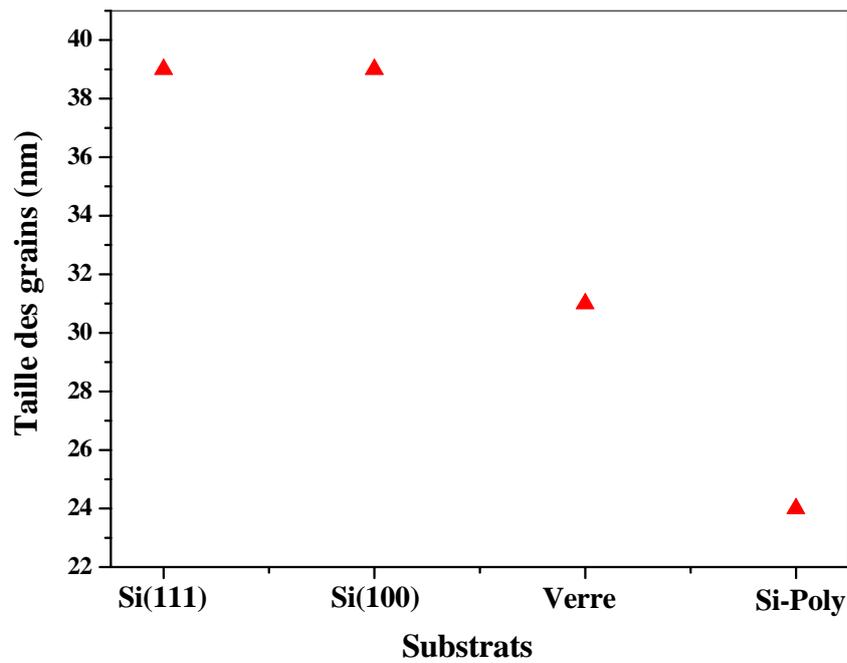


Figure III.22. Variation de la taille de grains du pic des couches minces CZO5 déposées sur différents substrats.

### c. Contraintes.

Les figures III.23-25, donnent la variation des contraintes en fonction des différents substrats dans les films ZnO non dopé, CZO3 et CZO5.

les résultats montrent clairement que les contraintes internes détuites sont compressives et extensives dans tous les cas indépendamment de la teneur de Co.

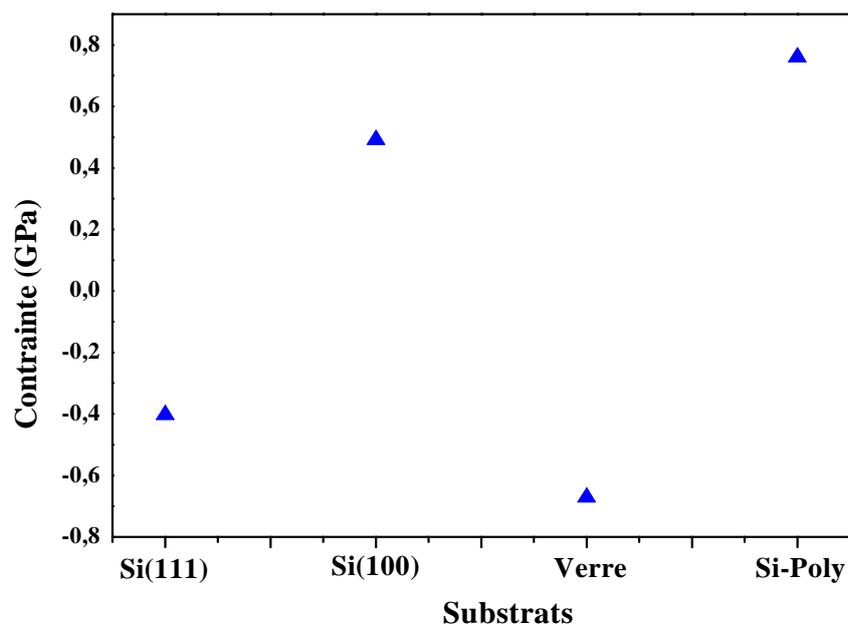


Figure III.23. Variation des contraintes dans les couches minces de ZnO déposées sur différents substrats.

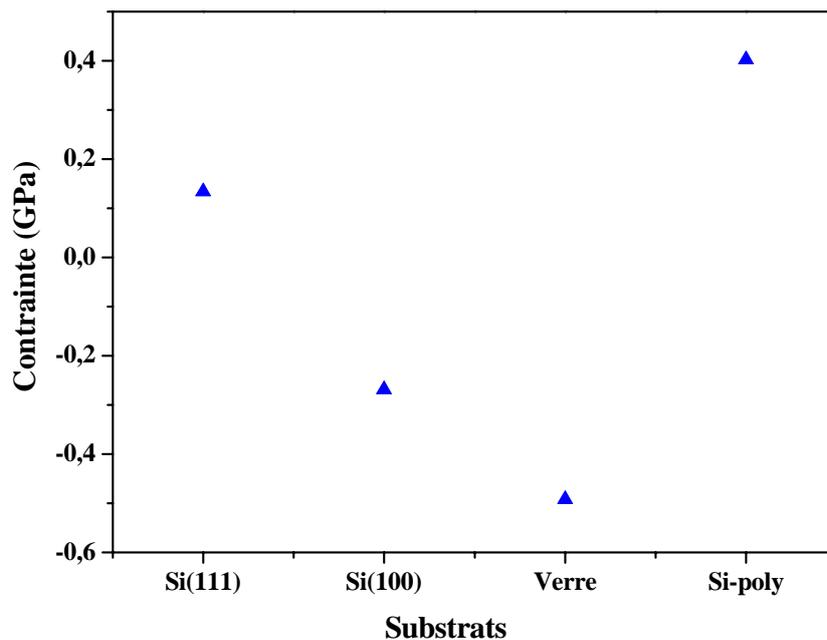


Figure III.24. Variation des contraintes dans les couches minces CZO3 déposées sur différents substrats.

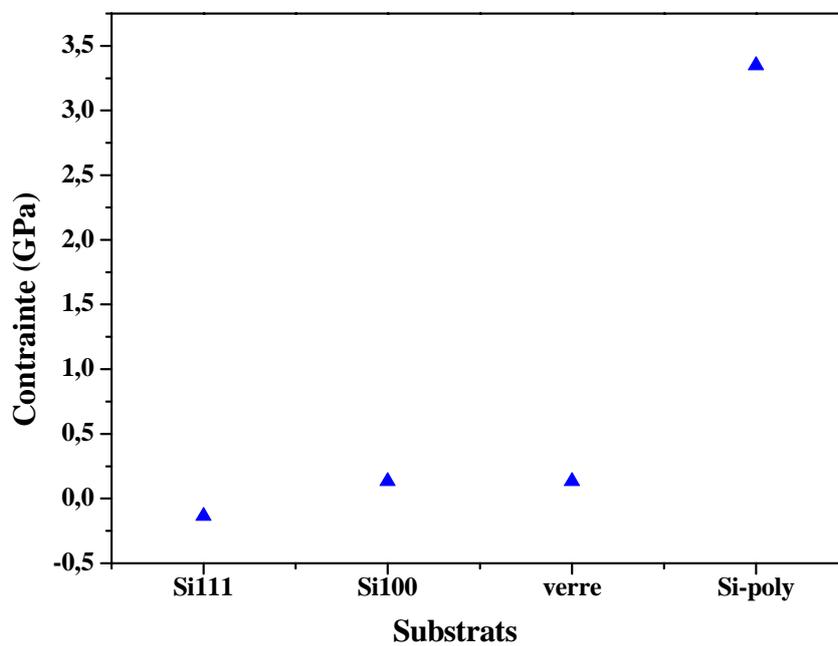
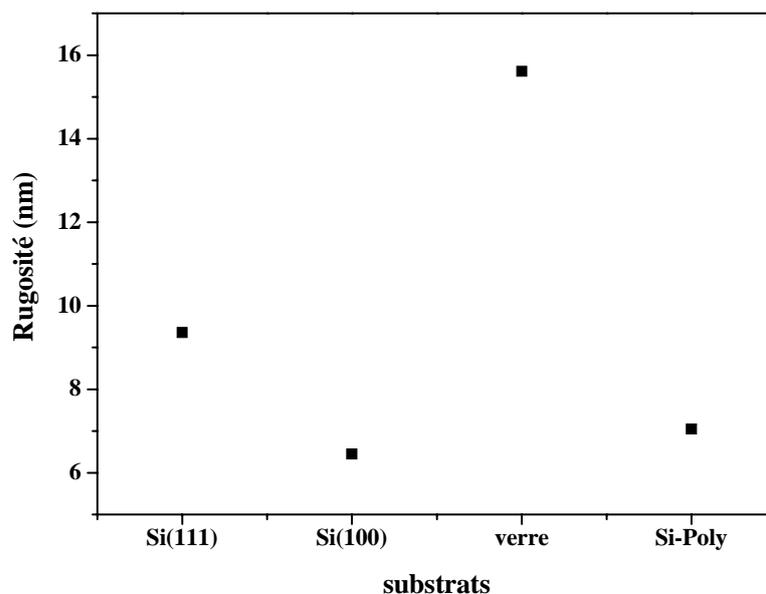


Figure III.25. Variation des contraintes dans les couches minces CZO5 déposées sur différents substrats.

#### d. Morphologie.

Pour mieux mettre en évidence l'influence de la nature des substrats employés sur l'état de surface des films d'oxyde de zinc déposés, on a tracé l'évolution de la rugosité  $R_{ms}$  avec les différences types de substrat et pour différents taux de dopage *figure III.26-28*. Les analyses ont été réalisées sur des surfaces au plus égal à  $2.34 \mu\text{m} \times 2.34 \mu\text{m}$ .

Si on fait abstraction aux conditions expérimentales qui varient sensiblement d'un dépôt à un autre, on s'aperçoit que la surface la plus lisse est obtenue sur Si(100) et Si(111). Alors que le dopage en cobalt fait augmenter la rugosité d'une façon significative pour les films déposés sur des substrats de silicium polycristallin. L'inverse est constaté pour la substrat de verre, ce qui indique une diminution de la rugosité de la surface quand le dopage en cobalt croît.



*Figure III.26. Evolution de la rugosité  $R_{ms}$  des films minces ZnO déposés sur différents substrats.*

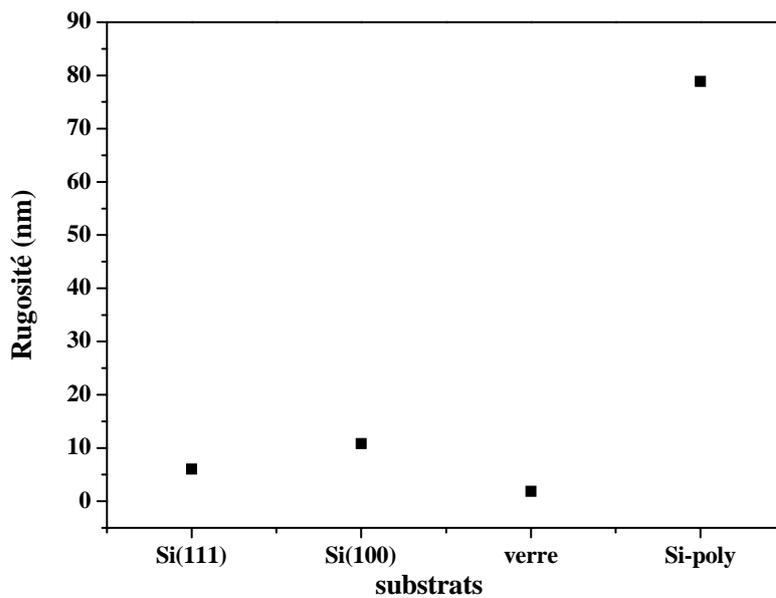


Figure III.27. Evolution de la rugosité Rms des films minces CZO3 déposés sur différents substrats.

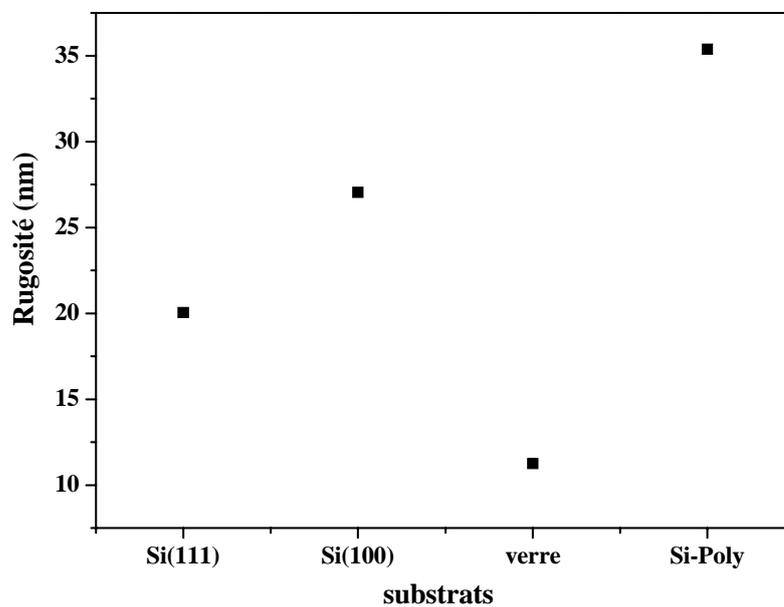


Figure III.28. Evolution de la rugosité Rms des films minces CZO5 déposés sur différents substrats.

### III.2. Analyse par RBS.

Les analyses RBS ont l'avantage de pouvoir définir le profil de concentration en éléments des échantillons. En d'autres termes, les spectres énergétiques RBS permettent de déterminer, en plus de l'épaisseur du film, la proportion d'oxygène et de zinc, formant la couche non dopé, et aussi la teneur de l'élément dopant Co. Les valeurs des épaisseurs des films étudiés et leurs compositions atomiques sont déduites des spectres simulés et elles sont données dans le *tableau III.7*.

*Tableau III.7. Valeurs des épaisseurs des films étudiés et leurs compositions atomiques déterminées à l'aide de la technique RBS.*

<i>Film</i>	<i>Epaisseur (nm)</i>	<i>Composition atomique (%)</i>		
		<i>Zn</i>	<i>O</i>	<i>Co</i>
ZnO	370	57.8	42.2	0
CZO3	305	45.7	51.3	3.0
CZO5	345	55.6	39.0	5.4

Le faisceau analytique utilisé est constitué par un faisceau d'ions  $4\text{He}^+$  d'énergie égale à 2 MeV délivrés par un accélérateur électrostatique. Les particules incidentes rétrodiffusées par les noyaux des atomes cibles sont détectées suivant un angle de rétrodiffusion de  $170^\circ$  par rapport à la direction initiale. Cet angle permet de maximiser le rendement de rétrodiffusion, donc la sensibilité de détection. Les spectres caractéristiques de nos échantillons modèles sont présentés sur les *figures.III.29.a-c*.

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

La *figure III.29.a* montre un exemple de spectre RBS expérimental et simulé d'une couche mince d'oxyde de zinc non dopé déposée sur un substrat de Si(100). Le spectre RBS

est constitué d'un signal Zn du côté des hautes énergies et d'un signal O du côté des faibles énergies. Le plateau énergétique apparaissant entre ces deux pics correspond à l'élément Si du substrat. La simulation de ce spectre a permis d'estimer à 370 nm l'épaisseur de la couche ZnO et de déterminer les compositions atomiques moyennes de Zn et O de valeurs 57.8 et 42.2 % at. respectivement. Il ressort de cette analyse RBS que l'oxyde de zinc formé est non stœchiométrique avec un manque d'oxygène et, donc, un excès de zinc.

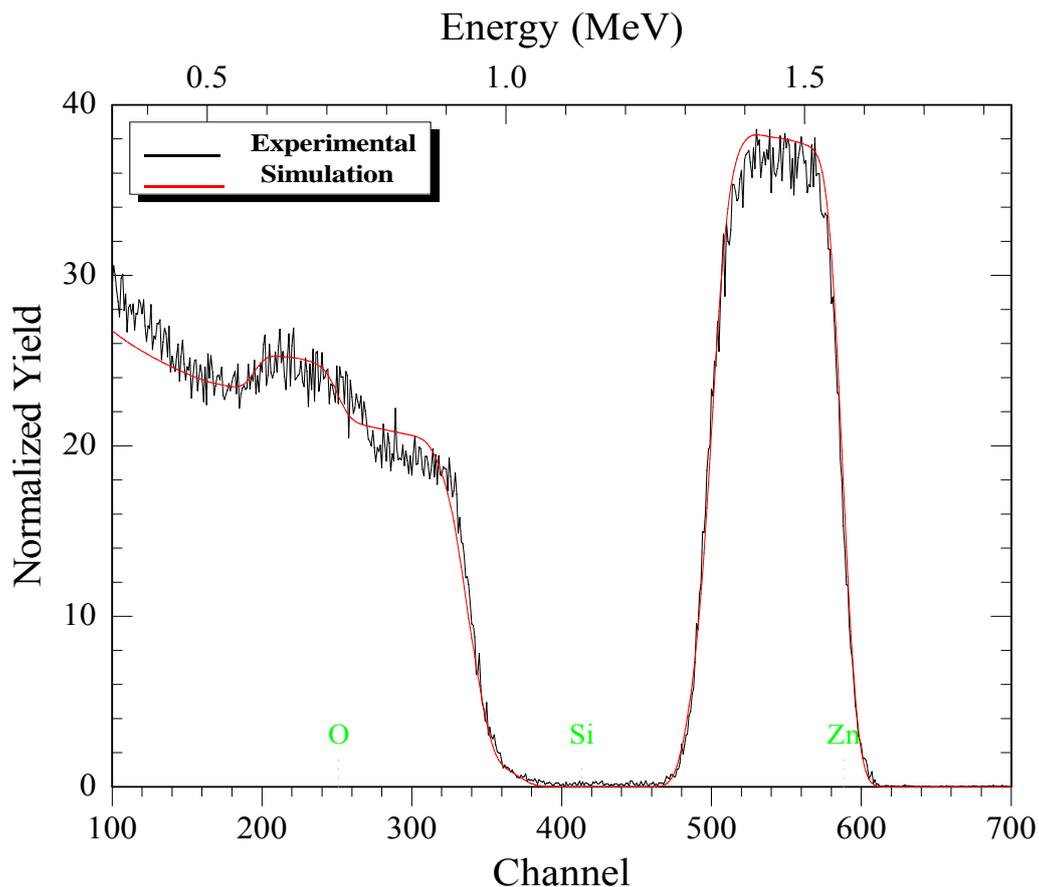


Figure III.29.a. Spectre RBS expérimental et simulé d'une couche mince d'oxyde de zinc déposée sur un substrat Si(100).

La figure III.29.b représente le spectre énergétique RBS enregistré dans une couche mince d'oxyde de zinc dopé 3 %at cobalt et déposée sur un substrat de Si(100) (échantillon CZO3). On voit clairement que l'aspect du spectre RBS est analogue à celui de la figure III.29.a, c'est à dire il est constitué de trois signaux relatifs à l'oxygène, le silicium et le zinc. Les valeurs des compositions atomiques obtenues par simulation RBS sont 51.3 % O, 45.7 % Zn et 3.0 % Co. Il est intéressant de constater que la concentration atomique de cobalt est très proche de sa valeur nominale. Cependant, la couche CZO3 admet une épaisseur égale à environ 305 nm, nettement inférieure à celle du film ZnO non dopé. Ce fait peut être

facilement confirmé en superposant les deux spectres RBS. Le signal RBS de Zn est plus large en énergie dans le premier cas, sachant que l'étendue énergétique des signaux RBS des éléments est proportionnelle à l'épaisseur renfermant ces éléments.

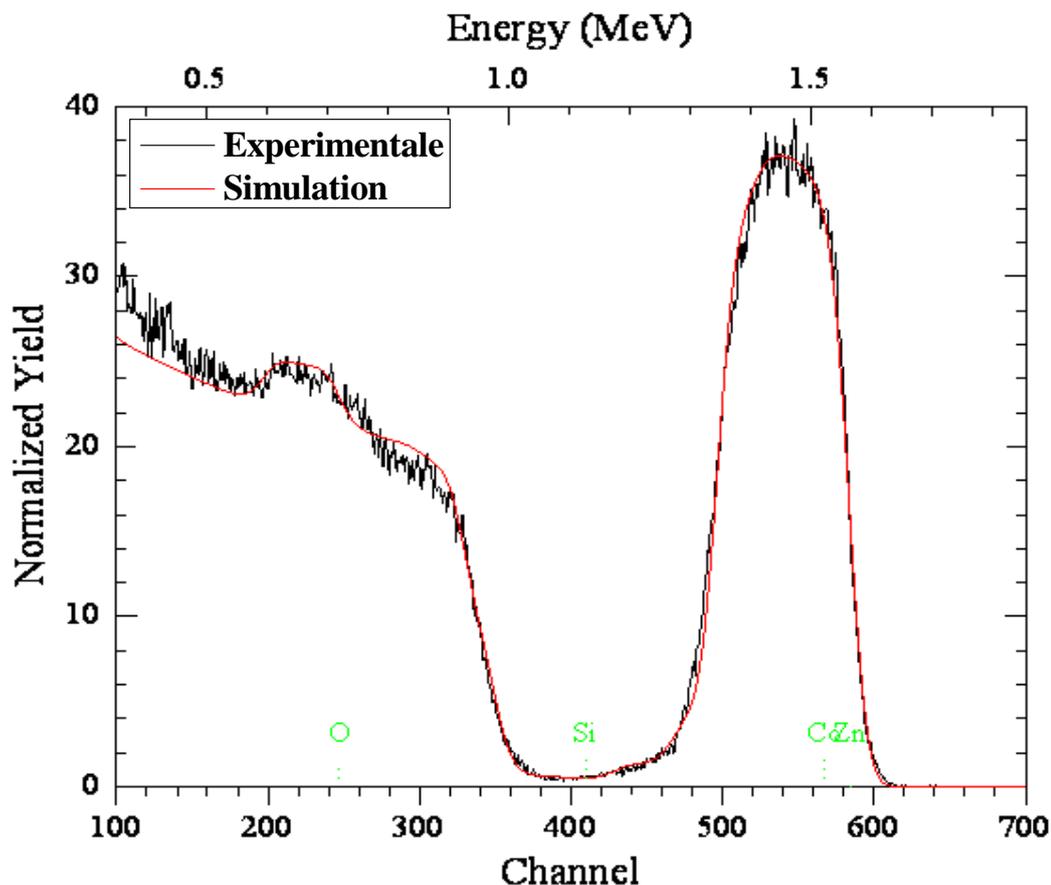


Figure III.29.b. Spectre RBS expérimental et simulé d'une couche mince d'oxyde de zinc dopé 3 % at. cobalt CZO3 et déposée sur du substrat Si(100).

La figure III.29.c montre le spectre RBS correspondant à l'échantillon CZO5 formé d'une couche mince d'oxyde de zinc dopé 5 %at. cobalt et déposée sur un substrat Si(111). D'une façon analogue aux deux situations précédentes, la simulation RBS a abouti à la valeur environ 345 nm pour l'épaisseur du film CZO5 et aux concentrations atomiques 55.6% Zn, 39 % O et 5.4% Co. La concentration atomique nominale de Co s'avère être très proche de la valeur mesurée expérimentalement par RBS.

Il ressort donc que le procédé de dépôt par ablation laser n'affecte pas la composition du dopage de la couche par rapport à la cible pulvérisée. Par contre, le transport des éléments Zn et O depuis la cible vers le substrat n'est pas stœchiométrique avec un défaut d'oxygène.

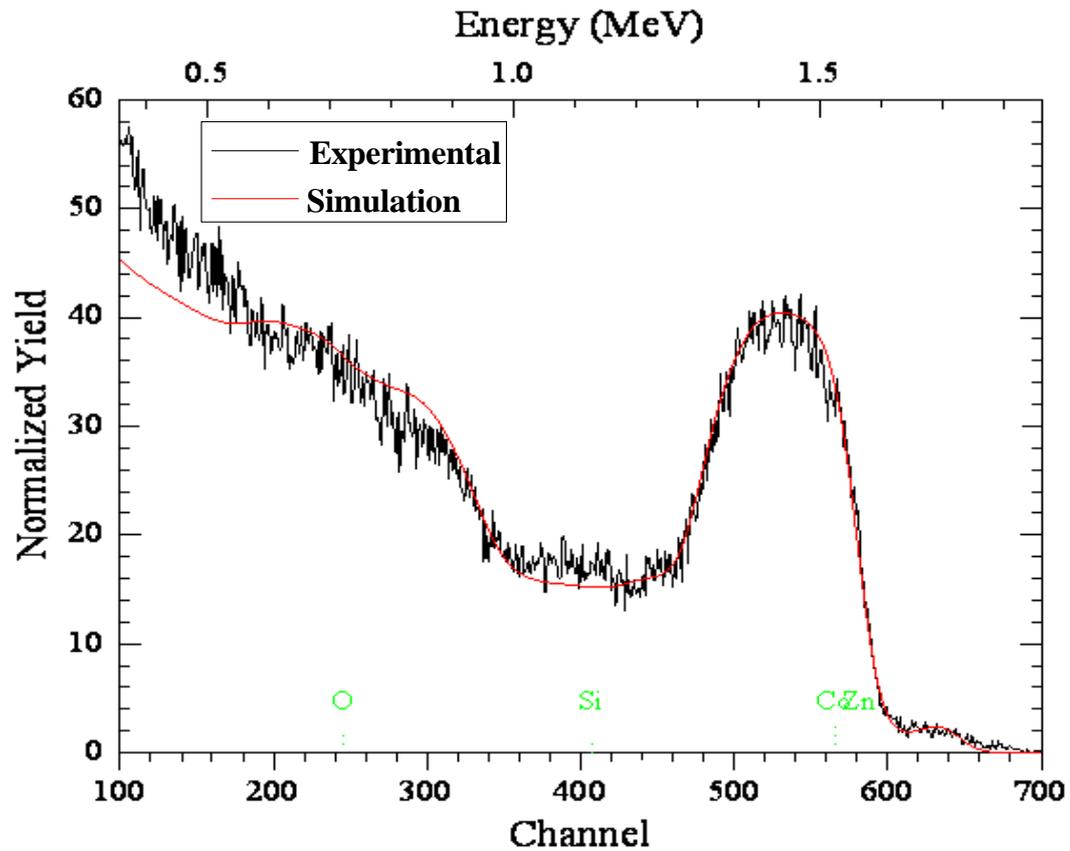


Figure III.29.c. Spectre RBS expérimental et simulé de l'échantillon CZO5 formé d'une couche mince d'oxyde de zinc dopé 5% at. Cobalt sur un substrat Si(111).

Les spectres des figures III.29 sont constitués des signaux énergétiques relatifs au zinc (~1.5 MeV), au silicium (~ 1 MeV) et à l'oxygène (~ 0.7 MeV).

La distribution des atomes Co dans la matrice de ZnO est homogène tout au long de l'épaisseur de la couche mince et il n'y a aucune évidence quant à d'éventuelles inhomogénéités de concentrations ou formation d'autres composés.

### III.3. Propriétés optiques.

Comme nous l'avons déjà indiqué dans le premier chapitre, l'oxyde de zinc présente des propriétés optiques intéressantes pour plusieurs applications. Dans ce sous-chapitre, nous allons présenter les résultats d'analyse des principales grandeurs optiques des échantillons soumis à l'étude telles que la transmittance, le gap optique et l'indice de réfraction. La transmission est un paramètre important permettant de mesurer la qualité des couches de ZnO déposées, elle doit être maximale dans le visible. Les films de ZnO sont déposés sur un substrat du verre.

Tous les films ont montré une transmission moyenne de 75% dans la région visible du spectre (*figure III.30*). Ce résultat est très important car notre but est de préparer des couches transparentes qui servent comme électrodes pour des applications de dispositifs optoélectroniques. Un déplacement vers le bleu est remarquable à la limite d'absorption de ZnO avec l'augmentation de la concentration de cobalt dans les films.

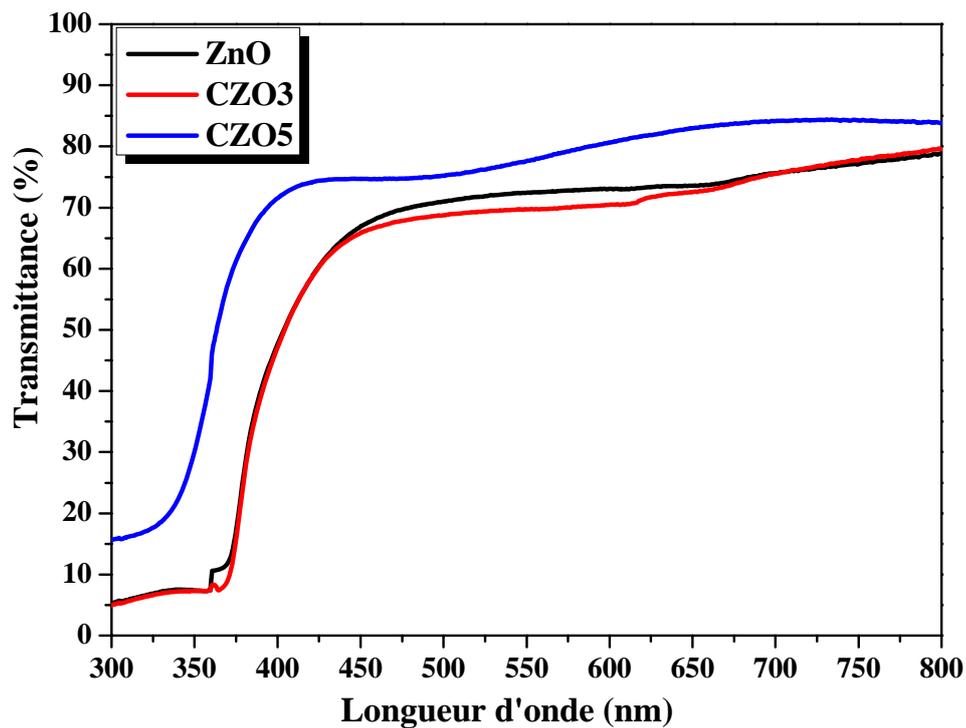


Figure III.30. Spectres de transmission optique des films ZnO et CZO déposés sur du verre.

Bien que l'allure générale des spectres soit identique, ceux-ci sont composés de deux régions:

- Une région caractérisée par une forte absorption située à  $\lambda < 400$  nm, cette absorption est due à la transition électronique inter bande, ce qui justifie son utilisation pour la détermination du gap optique des films.
- Une région d'une grande transmittance, elle est de l'ordre de 50 à 84 % pour l'ensemble des films sur une large gamme de longueur d'onde de 400 à 800 nm comme rapportée d'ailleurs par plusieurs auteurs [148]. Cette transparence élevée est l'une des propriétés qui explique l'intérêt porté aux couches minces de ZnO.

Ces couches minces sont caractérisées par des spectres optiques très proches. Ces derniers montrent que les films minces d'oxyde de zinc sont transparents dans le visible et opaques dans l'ultra violet.

A partir du spectre de transmission d'une couche, on peut calculer le coefficient d'absorption et le gap optique du matériau qui la constitue, en utilisant les deux relations citées au paragraphe du chapitre II.

A partir des représentations graphiques utilisant les valeurs du gap optique calculées à partir de la *figure III.31*. Les énergies de bande interdites déterminées à partir des spectres pour les couches minces déposées sur de verre ont pu être déterminées et elles sont égales à 3.23 pour le film de ZnO, 3.26 et 3.37 eV pour les couches ZnO dopé au cobalt 3 et 5 % at. respectivement. Les valeurs obtenues sont proches de la valeur rapportée sur ZnO pur (3.37 eV) quand le dopage en Co croît de 0 à 5% atomique. Ce pendant, la variation de ces valeurs est attribué au décalage de Burstein-Mouss [149]. Le gap des films augmente avec l'ajout de cobalt.

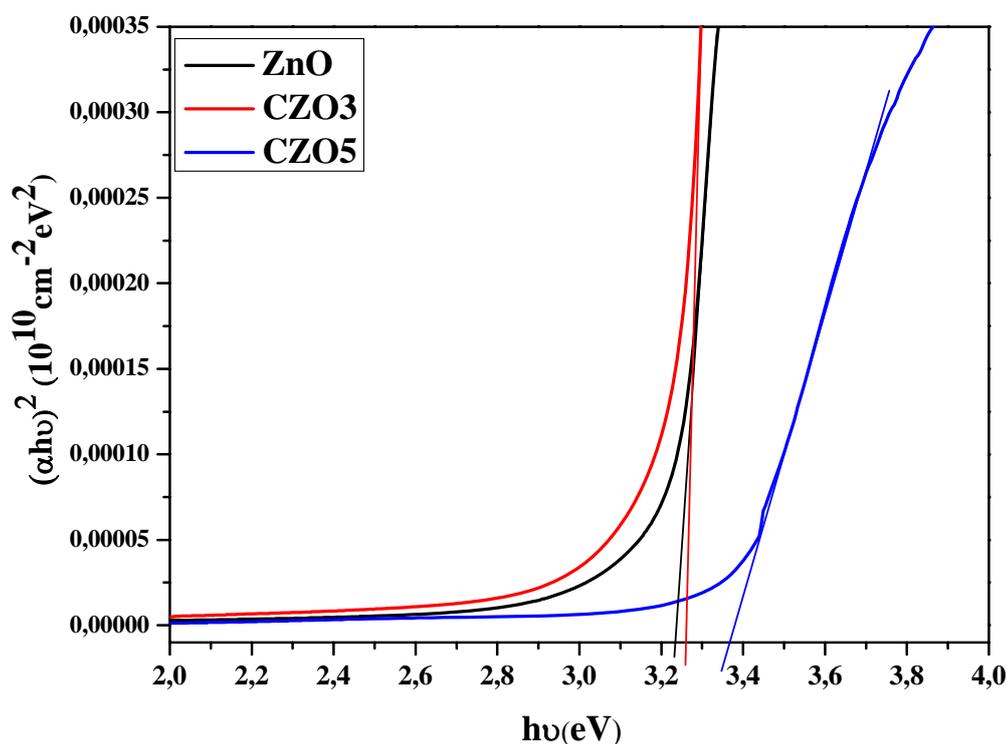


Figure III.31. Courbe  $(\alpha hv)^2$  en fonction de  $hv$  pour des films ZnO et CZO déposés sur du verre.

La figure III.32 montre la variation du gap optique des couches ZnO et CZO en fonction de taux de dopage. A partir de cette figure, on constate une augmentation du gap optique de 3.23 à 3.37 eV quand la concentration de dopage en cobalt croît de 0 à 5%. L'augmentation du gap optique avec le dopage est probablement provoquée par la variation de la taille des grains car l'échantillon. Il est facile de constater que le film qui admet qui est admet la cristallinité de faible taille présente la plus forte valeur du gap, alors que le gap le plus faible est associé aux films ayant une taille des grains relativement plus grands. La variation du gap optique semble suivre une variation monotone avec le taux de dopage Co.

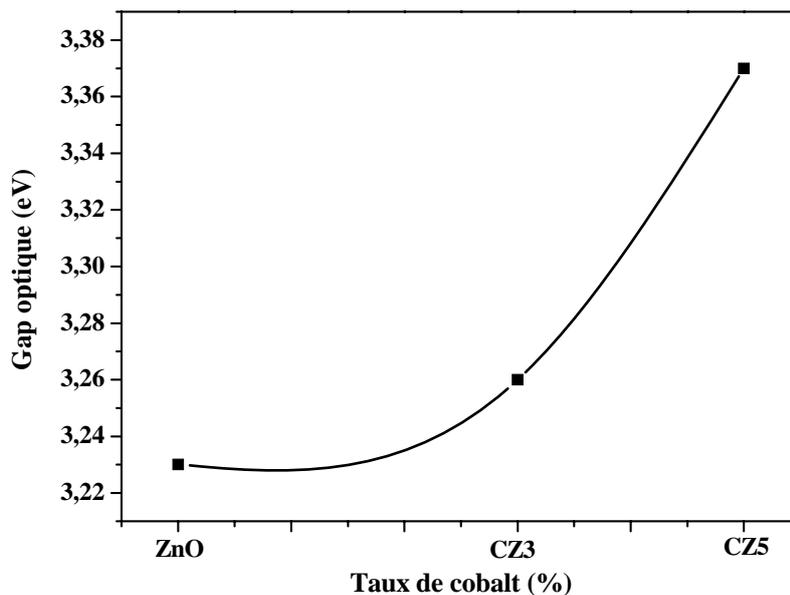


Figure III.32. Variation du gap optique en fonction du taux de cobalt des films ZnO et CZO déposés sur de verre.

Les valeurs des indices de réfraction des films minces ZnO et CZO sur du verre sont regroupées dans le *tableau III.7*. L'indice de réfraction diminue avec la concentration du dopage de cobalt et varie de 2,34 pour ZnO jusqu'à 2,30 pour CZO. Ces données sont en général en bon accord avec de la littérature [150].

*Tableau III.8. Indices de réfraction des films minces ZnO et CZO déposés sur des substrats en verre.*

Couche mince	ZnO	CZO3	CZO5
Indice de réfraction	2.34	2.33	2.30

# *Conclusion générale*



## Conclusion Générale.

L'étude a porté sur la déposition et la caractérisation des couches minces TCO à base d'oxyde de zinc non dopé (ZnO) et dopé en cobalt (CZO). Les couches minces ZnO et CZO ont été déposées par ablation laser pulsé (PLD) sur des substrats de verre et Si chauffés à 450°C. Cette technique (PLD) a permis la croissance de films bien orientés avec un très bon contrôle des éléments déposés.

L'étude est réalisée scindée en deux étapes. La première étape de l'étude a porté sur l'effet de dopage et la deuxième étape a concerné la déposition des films sur différents substrats.

Les couches minces de ZnO présentent généralement une structure hexagonale de type wurtzite. Deux pics de diffraction ont été enregistrés pour des angles de diffraction  $2\theta$  égaux à 34 et 72° et qui correspondent aux pics (002) et (004) de la structure hexagonale wurtzite. Les couches CZO présentent une croissance préférentielle suivant l'axe c. De plus, aucun pic relatif au cobalt métallique ou à l'oxyde CoO n'a été observé. L'analyse par DRX indique que les couches minces ZnO et CZO déposées ont une structure cristalline de haute qualité avec une orientation préférentielle suivant l'axe c.

Les pics de DRX pour certains échantillons se déplacent vers les fortes valeurs de  $\theta$  d'autant plus que la teneur du dopant Co augmente. Ceci conduit à une diminution du paramètre c, donc, la distance interréticulaire, qui est égale à  $c/2$  pour le plan (002) dans la structure hexagonale wurtzite. Les valeurs du paramètre c de la maille, déduites des spectres de la DRX, varient entre 0.5130 et 0.5220 nm. Cette diminution du paramètre de réseau est produite probablement par l'incorporation des ions  $\text{Co}^{2+}$  dans les sites substitutionnels.

Les pics de DRX dans d'autres échantillons se déplacent vers les faibles valeurs de  $\theta$ , ce qui correspond à une augmentation du paramètre c. Cette augmentation du paramètre de réseau est produite probablement par l'incorporation des ions  $\text{Co}^{2+}$  dans les sites interstitiels ou une dilatation du réseau.

La taille des grains est calculée en utilisant la formule de Debye- Scherrer. Elle varie de 24 à 40 nm quand la concentration du cobalt varie de 0 à 5% atomique.

La couche mince de ZnO non dopée déposée sur un substrat Si(111) présente la taille des grains la plus grande, ce qui atteste d'une meilleure cristallinité par rapport aux autres

couches dopées au cobalt.

D'une manière générale, le dopage de films et la présence des impuretés sont des moyens très efficaces pour augmenter ou réduire les contraintes internes des matériaux élaborés sous forme de couches minces. Les contraintes dans les films ZnO ont été estimées à partir de l'exploitation du décalage de la position du pic (002) des spectres de diffraction X par rapport à  $\theta = 34^\circ$ . Les valeurs des contraintes trouvées dans les couches sont situées entre (- 0,67) et (+ 3.35) GPa. La présence des contraintes extensives est probablement due à l'insertion d'atomes étrangers dans le réseau cristallin.

L'étude par AFM de la morphologie de la surface des échantillons ZnO dopé au cobalt sur les différents substrats permet d'avoir une idée relative à l'effet de dopage en cobalt et de la nature des substrats sur la rugosité surfacique des films. Les valeurs de la rugosité de surface des couches ZnO déposées sur les substrats de verre, de silicium polycristallin et monocristallin varient entre 2 et 79 nm.

Les spectres obtenus par la méthode RBS permettent de déterminer l'épaisseur et la proportion d'oxygène et de zinc et renseigne sur le dopage en cobalt. Les spectres simulés montrent la présence des couches ZnO d'épaisseurs 370-305 nm avec une distribution homogène de la concentration du cobalt dans les films dopés.

La caractérisation optique sur une gamme de 400 à 800 nm a montré que les films sont transparents avec une valeur de l'ordre de 50 à 84% dans la région visible, un déplacement vers le bleu est remarquable à la limite d'absorption de ZnO avec l'augmentation de la concentration du cobalt dans les films.

Les valeurs des énergies de bande interdite sont déterminées à partir des spectres de transmittance. Elles sont trouvées égales à 3.23 pour les couches minces déposées sur de verre et 3.37 eV pour les couches ZnO dopé au cobalt.

Les couches CZO synthétisées présentent une forte transparence et une surface plus ou moins rugueuse, ce qui les rend très adaptées pour une application de contact de surface dans les cellules solaires en couches minces.

# *Références*



---

**Références.**

- [1] A. Hafdallah, Thèse de magister de l'Université de Constantine, (2007).
- [2] S. Ismat Shah, D. Glocker, "Handbook of Thin Film Process Technology", Institute of Physics Publishing Bristol & Philadelphia, (1995).
- [3] Barnes, Concerning the reflection power of metals in thin layers for the infrared, *Phys. Rev.* 38, 338(1931).
- [4] K.B. Blodgett, Use of interference to extinguish reflection of light from glass, *Phys. Rev.* 55, 391(1939).
- [5] I. Berbezier, A. Ronda, A. Portavoce, SiGe nanostructures: new insights into growth processes, *J. Phys. Condens. Matter* 14, 8283(2002).
- [6] C. Teichert, Self-organization of nanostructures in semiconductor heteroepitaxy, *Phys. Rep.* 335-365 (2002).
- [7] J. Stangl, V. Holy, G. Bauer, Structural properties of self-organized semiconductor nanostructures, *Rev. Mod. Phys.* 76, 725(2004).
- [8] Hari Singh Nalwa (Eds), Ferroelectric and dielectric thin films, *Handbook of Thin Film Materials*, San Diego: Academic Press, 3,(2002).
- [9] D.P. Norton, Synthesis and properties of epitaxial electronic oxide thin-film materials, *Mat. Sci. Eng. R* 43, 139(2004).
- [10] M. Dawber, K.M. Rabe, J.F. Scott, Physics of thin-film ferroelectric oxides, *Rev. Mod. Phys.* 77, 1083(2005).
- [11] R.M. Waser, Microstructure of ceramic thin films, *Current Opinion in Solid State & Materials Science* 1, 706(1996).
- [12] B.D. Terris, T. Thomson, Nanofabricated and self-assembled magnetic structures as data storage media, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 38, R199(2005).
- [13] M. Mitsuya et S. Imazeki, *Rev. Sci. Instr.* 61, 2466(1990).
- [14] H. Alius et R. Schmidt, *Rev. Sci. Instr.* 61, 1200(1990).
- [15] L.I. Popova, M.G. Michailov, V.K. Gueorguiev and A. Shopov, *Thin Solid Films* 186, 259-262(1990).
- [16] H. Katto and Y. Koga, *J. Electrochem. Soc.* 118/B76, 1619-1623(1971).
- [17] M. T. Duffy and W. Kern, *RCA review* A25, 754-770(1970).
- [18] J.M. Mochel, US Patent, 2564- 707(1951).
- [19] J.E. Hill, and R.R. Chamberlin, US Patent, 3, 084-148(1964).

- 
- [20] D. Meyerhofer, *J. Appl. Phys.* 49, 3993(1978).
- [21] d.b. wolfe, j.c. love, k.e. paul, m.l. chabinye and g.m whitesides, *Appl. Phys. Lett.* 12, 80(2002).
- [22] j.p. boilot, f. Chaput, l. Malier, a. Brun, y. Levy et j.p. galaup, *Images de la Physique*, Presse Universitaire de France, (1998).
- [23] b. Darracq, f. Chaput, k. Lahlil, j.p. boilot, y. Levy, v. Alain, l. Ventelon and m. Blanchard-desce, *Optical Materials*, 9, 265(1998).
- [24] J. zhang, b. li, z. wang, g. cheng and s. dong, *Analytica Chimica Acta*, 71 388(1999).
- [25] D. Bouchier, thèse, Orsay, p. 122(1985).
- [26] A. Bosseboeuf, thèse, Orsay, p. 223(1989).
- [27] McClanahan E.D, Laegreid N, "Sputtering by particle bombardment III", Berlin: Springer Verlag, Chapter 7, Production of thin films by controlled deposition of sputtered material, 339(1991).
- [28] Maissel L, Glang R, "Handbook of thin film technology". New York: McGraw-Hill, (1970).
- [29] M.W. Allen, P. Miller, R.J. Reeves, S.M. Durbin, *Appl. Phys. Lett.* 90, 062104(2007).
- [30] X. Gao, X. Li, W. Yu, *J. Phys. Chem. B*, 109, 1155(2005).
- [31] R.R. Reeber, *J. Appl. Phys.*, 41, 5063(1970).
- [32] J.G. Serrano, A.H. Romero, F.J. Manjon, R. Lauck, M. Cardona, A. Rubio, *Phys. Rev. B*, 69, 094306(2004).
- [33] K. Ueda, H. Tabata, T. Kawai, *Appl. Phys. Lett.* 79, 988(2001).
- [34] A.C. Tuan, J.D. Bryan, A.B. Pakhomov, V. Shutthanandan, S. Thevuthasan, D.E. McCready, D. Gaspar, M.H. Engelhard, J.W. Rogers Jr., K. Krishnan, D.R. Gamelin, S.A. Chambers, *Phys. Rev. B*, 70, 054424(2004).
- [35] P. Sharma, A. Gupta, K.V. Rao, F.J. Owens, R. Sharma, R. Ahura, J.M. Osorio Guillen, G.A. Gehring, *Nature Mater.* 2, 673(2003).
- [36] N.S. Norberg, K.R. Kittilstved, J.E. Amonette, R.K. Kukkadapu, D.A. Schwartz, D.R. Gamelin, *J. Am. Chem. Soc.* 30, 126(2004).
- [37] A.S. Pereira, M. Peres, M.J. Soares, E. Alves, A. Neves, T. Monteiro, T. Trindade, *Nanotechnology*, 17, 834 (2006).
- [38] C. Messaoudi, S. Abd-lefdil, D. Sayah, M. Cadene, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 1,

181(1998).

- [39] H. Saeki, H. Tabata, T. Kawai, *Chem. Comm.*, 120, 439(2001).
- [40] P. Baud, H. Brusset, J. Joussot-Dubien, J. Lamure, P. Pascal, *Nouveau traité de chimie minérale*, ed. M.e. Cies. Paris, 5, 188(1962).
- [41] B. J. Lokhand, M. D. Uplane, *App. Surf. Sci.* 167, 243-246(2000).
- [42] Van Heerden, P. Bhattacharya, R.S. Katiyar, *Materials Science and Engineering B103*, 9-15(2003).
- [43] Shan FK, Liu GX, Lee WJ, Lee GH, Kim IS, Shin BC, et al. *J Cryst Growth*, 277, 284-92 (2005).
- [44] U. Rössler, *Phys. Rev.* 184, 733(1969).
- [45] L. Brus, *J. Phys. Chem.* 90, 2555(1986).
- [46] A. Teke, Ü. Özgür, S. Dogan, X. Gu, H. Morkoç, B. Nemeth, J. Nause, H.O. Everitt, *Phys. Rev. B*, 70, 195207(2004).
- [47] Y. Mi, H. Odaka, S. Iwata, *Japoneese J. Appl. Phys.* 38, 3453(1999).
- [48] L. Brus, *The Journal of Quantum Electronics*, QE-22, 1909(1986).
- [49] M.L. Steigerwald, L. Brus, *Acc.Chem. Res.* 23, 183(1990).
- [50] L. Brus, *J.Chem. Phys.* 79, 5566(1983).
- [51] S.J. Pearton, C.R. Abernathy, M.E. Overberg, G.T. Thaler, D.P. Norton, N. Theodoropoulou, A.F. Hebard, Y.D. Park, F. Ren, J. Kim, L.A., Boatner, *J. Appl. Phys.*, 1, 93(2003).
- [52] P.F. Gerhardinger and R.J. McCurdy, *Thin Films for Photovoltaic and Related Device Applications*, *Mater. Res. Soc. Symp*, Pittsburg, Proc. 426,399(1996).
- [53] C. Wagner, *J. Chem. Phys.* 18, 69(1950).
- [54] *Handbook of Chemistry and Physics*, 56th Edition, Ed. R.C. Weast, CRS Press (1975).
- [55] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin Solid Films*, 165, 348(1999).
- [56] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna. *Cryst. Res. Technol.* 35, 1193(2000).
- [57] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, *App. Phys. Lett.* 80(2002).
- [58] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 31, L71(1998).

- 
- [59] W. Li, D. Mao, F. Zhang, X. Wang, X. Liu, S. Zou, Q. Li, and J. Xu, Nucl. Instrum. Methods. Ph ys. Res. B169, 59(2000).
- [60] P. Fons, K. Iwata, S. Niki, A. Yamada, K. Matsubara, J. Cryst. Growth, 627, 201-202(1999).
- [61] B. Lin, Z Fu, Y. Jia, App. Phys. Lett. 79, 943(2001).
- [62] Y. Chen, D.M. Bagnall, H.J. Koh, K.T. Park, K. Hiraga, Z. Zhu, and T. Yao. J. App. Phys. 84, 3912(1998).
- [63] Q.P. Wang, D.H. Zhang, Z.Y. Xue, X.J. Zhang, Optical Materails, 26, 23 (2004).
- [64] B.J. Jin, S. Im, S.Y. Lee, Thin soild films, 107, 366(2000).
- [65] P. Zu, Z.K. Tang, G.K.L. Wong, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, and Y. Segawa Solid State Commun. 103, 459 (1997).
- [66] S. Cho, J. Ma, Y. Kim, Y. Sun, G. K. L. Wang, and J. B. Ketterson, App. Phys. Lett. 75, 2761(1999).
- [67] G. Changxin, F. Zhuxi, and S. Chaoshu, Chin. Phys. Lett, 16, 146(1999).
- [68] K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, and J. A. Voiget, App. Phys. Lett, 68, 403(1996).
- [69] M. Lu, A. H. Kitai, and P. Mascher, J. Lumin, 35, 54(1992).
- [70] Q.P. Wang, D.H. Zhang, Z.Y. Xue, X.T. Hao, App. Surf. Sci, 123, 201(2002).
- [71] B.J. Jin, S.H. Bae, S.Y. Lee, S. Im. Mat. Sci & Eng, B71, 301(2000).
- [72] J. Joussot-Dubien, Nouveau Traité de Chimie Minérale, Masson & Cie. Paris, V, (1962).
- [73] Özgür Ü , Y.I. Alivov , C. Liu , A. Teke , M.A. Reshchikov , M.A. Dogan , V. Avrutin , S.J. Cho , H. Morkoc J. Appl. Phys 98, 041301(2005).
- [74] J.P. Monsier ; S. Chakrabarti ; B. Doggett ; E. McGlynn ; M.O. Henry ; A. Meaney Pro. SPIE. 6474- 64740I(2007).
- [75] V. Srikant, D.R. Clarke, J. App. Phys, 83, 5447(1998).
- [76] K.I. Chopra, S. Major and D.K. Pandya, Thin solid \_lms 1, 102(1986).
- [77] T. Aoki, Y. Shimizu, A. Miyake, A. Nakamura, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka, p-Type ZnO Layer Formation by Excimer Laser Doping, physica status solidi b, 911, 229-232(2001).

- 
- [78] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C. G. Van de Walle, *Phys. Rev.B*, 61, 15019(2000).
- [79] K. Tominaga, T. Murayama, I. Mori, T. Ushiro, T. Moriga, I. Nakabayashi, *Thin Solid Films*, 267, 386(2001).
- [80] T.L.Chu, S.S.Chu, *Solid-State Electronics*, 38, 533(1995).
- [81] De la torre Y Ramos J. Thèse de doctorat, (2003).
- [82] F-Josef Haug, Thesis of doctorat, (2001).
- [83] J. Nishino, Shigeo Ohshio, and Kiichiro Kamata, *J. Am. Ceram. Soc*, 75, 72-3469(1992).
- [84] I. Wuled Lengooro, Yun Chan Kang, Takafumi Komiya, Kikuo Okuyama and Noboru Tohge, *Jpn. J. Appl. Phys.* 288-290(1998).
- [85] C. Mazon, J. Muci, A. Sa-Neto, A. Ortiz-Conde and F.J. Garcia, *IEEE*, CH2953-8/91/10000-1156(1991).
- [86] G.C. Bond, "Heterogeneous catalysis, Principale and Applications", second edition (Oxford).
- [87] J. M. Davidson, C. H. Lawrie, and K. Sohail. *Ind. Eng. Chem. Res.* 34, 2981(1995).
- [88] G. Gordillo, and C. Calderon, *Adv. Mat. Sci & Tech*, 70, 223(1997).
- [89] T.R. Rubin, J.G.Calvert, G.T. Tankin, W. Mac-Nevvin, *J. Am. Chem*, 57, 2850(1953).
- [90] M.C.Markham, M.C.Hanan, S.W. Evans., *J.Am.Chem.Soc*, 76, 82(1954).
- [91] H.Yoshiki, K.Hashimoto, A.Fujishima, *J.Elctrochem.Soc.*, 142 (1995) 428.
- [92] Yasua Iida, *AIST Today*, 3, 14(2003).
- [93] A. Dal-corso, M. Posternak, R. Resta, A. Balderesci, *Phys.Rev. B* 50, 10715(1994).
- [94] C.S. Chen, C.T. Kuo, T.B. Wu, I.N. Lin, *Jpn. J. Appl. Phys. (Part 1- Regular Papers, Short Notes and Review Papers)*, 36, 1169 (1997).
- [95] [http://web.ujfgrenoble.fr/PHY/intra/Formations/M2/EEATS/CSEE/PGEL53A2/ Guide\\_Conception\\_reseaux/05\\_surtensions\\_coordination\\_de\\_1\\_isolement/Conce05f.PDF](http://web.ujfgrenoble.fr/PHY/intra/Formations/M2/EEATS/CSEE/PGEL53A2/ Guide_Conception_reseaux/05_surtensions_coordination_de_1_isolement/Conce05f.PDF).
- [96] K. Soulantika, L. Erades, M. Sauvan, F. Senocq, A. Maisonnat, B.Chaudret, *Adv. Funct. Mater.* 13, 553(2003).
- [97] M.C. Jeong, B.Y. Oh, O.H. Nam, T. Kim, J.M. Myoung, *Nanotechnology*, 17, 526(2006).

- [98] J.A. Rodriguez, T. Jirsak, J. Dvorak, S. Sambasivan, D. Fischer, *J. Phys. Chem. B*, 104, 319(2000).
- [99] J.X. Wang, X.W. Sun, Y. Yang, Y.C. Lee, O.K. Tan, L. Vayssieres, *Nanotechnology*, 17, 4995(2006).
- [100] Z.L. Wang, *Adv. Mater.* 15, 432(2003).
- [101] M. Lahmani, C. Bréchnignac, P. Houdy, *Les nanosciences-2. Nanomatériaux et nanochimies*, ed. Echelles. Paris, (2006).
- [102] V. Khenov, M. Klapper, M. Koch, K. Müllen, *Macromolecular Chemistry Physics*, 95, 206(2005).
- [103] K. Westermark, H. Rensmo, A.C. Lees, J.G. Vos, H. Stiegbahn, *J. Phys. Chem. B*, 106, 10108(2002).
- [104] J.A. Anna Selvan, H. Keppner, A. Shah, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 426, 497 (1996).
- [105] R. G. Gordon, *Proceedings of the Materials Research Society Symposium* 426(1996).
- [106] T. Minami, S. Ida, T. Miyata, Y. Minamino, *Thin Solid Films*, 268, 445(2003).
- [107] Jean-Christophe Orlianges Thèse de Doctorat, Université de Limoges 2003.
- [108] G.A. Shafeev, L. Bellard, J.M. Themlin, C.C.Fauquet-Ben Ammar, A. Cross and W. Marineb *Surface Coating and Technology*. 80, 224(1996).
- [109] G.A. Shafeev, L. Bellard, J.M. Themlin, C.C.Fauquet-Ben Ammar, A. Cross and W. Marine *Applied Physics Letters*. 68, 773(1996).
- [110] I. OZEROV, Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, (2004)
- [111] J.H. VAN DER MAAS et HEYDEN, "Basic Infrared Spectroscopy", Second édition, (1972).
- [112] G. Fang, D. Li, B. Yao, *Vacuum*, 68, 363(2003).
- [113] M. Maâche, Université de Biskra, (2005).
- [114] G. Huertas, Thèse de doctorat, université de Bordeaux, (2006).
- [115] <http://pagesperso-orange.fr/smart2000/tressailage.htm>.
- [116] L. Li, L. Fang, X.M. Chen, J. Liu, F.F. Yang, Q.J. Li, G.B. Liu, S.J. Feng, *Physica E* 41, 169–174(2008).

- 
- [117] W. Walter, S. Chu, *Materials Letter*, 55, 67(2002).
- [118] T.B. Bateman, *Applied Physics*, 33 (11), 3309(1962).
- [119] P. Scherrer, *Göttinger Nachr*, 2, 98(1918).
- [120] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, *Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy*, *Phys. Rev. Lett.* 49, 57(1982).
- [121] R.J. Hamers, *Scanned probe microscopies in chemistry*, *J. Phys. Chem.* 100, 13103(1996).
- [122] G. Binnig, C.F. Quate, Ch. Gerber, *Atomic Force Microscope*, *Phys. Rev. Lett.* 56, 930(1986).
- [123] Y. Martin, H.K. Wickramasinghe, *Magnetic imaging, by "force microscopy" with 1000 Å resolution*, *Appl. Phys. Lett.* 50, 1455(1987).
- [124] C.M. Mate, G.M. McClelland, R. Erlandsson, S. Chiang, *Atomic-scale friction of a tungsten tip on a graphite surface*, *Phys. Rev. Lett.* 59, 1942(1987).
- [125] P. Maivald, H.J. Butt, S.A.C. Gould, C.B. Prater, B. Drake, J.A. Gurley, V.B. Elings, P.K. Hansma, *Using force modulation to image surface elasticities with the atomic force microscope*, *Nanotechnology* 2, 103(1991).
- [126] *Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry*, Edit. Frank A. Settle, Edit. Prentice Hall, U.S.A, (1997).
- [127] R. JURGEN MEYER-ARENDT, *Introduction to Classical and Modern Optics*, Fourth edition, Published by Prentice-Hall Inc, (1995).
- [128] F. Ynineb, *Thèse de magister Université de Constantine*, (2009).
- [129] G. Huertas, *Thèse de doctorat, université de Bordeaux*, (2006).
- [130] A.Moustaghfir, *Thèse de doctorat, université Blaise Pascal*, (2004).
- [131] S. Hariech, *Thèse de magister, université Constantine*, (2009).
- [132] T. Gungor, H. Tolunay., *J. Non-Cryst. Solids.* 282, 197-202(2001).
- [133] T. Gungor, H. Tolunay, *Turk J Phys.* 26, 269 – 275(2002).
- [134] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouna, M. Troyon, *Material Chemistry and Physics.* 80, 438-445(2003).
- [135] C.C. Chen, M.M. Nasrallah, and H.U. Anderson, *J. Electrochem. Soc.* 12,140 3555(2003).
- [136] C.J. Brinker, G.C. Frye, A.J. Hurd, and C.S. Ashley, *Thin Solid Films*, 1, 97-201 (1991).
- [137] N. Ekem, S. Korkmaz, S. Pat, M.Z. Balbag, E.N. Cetin, M. Ozmumca, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 5218-5222 (2009).
- [138] L.H. Van, M.H. Hong, J. Ding, *Journal of Alloys and Compounds* 449, 207–209 (2008).

- 
- [139] M. Subramanian, M. Tanemura, T. Hihara, V. Ganesan, T. Soga, T. Jimbo, *Chemical Physics Letters* 487, 97–100 (2010).
- [140] Chao Xu, Lixin Cao, Ge Su, Wei Liu, Xiaofei Qu, Yaqin Yu, *Journal of Alloys and Compounds* 497, 373–376 (2010).
- [141] L.J. Zhuge, X.M. Wu, Z.F. Wu, X.M. Yang, X.M. Chen, Q. Chen, *Materials Chemistry and Physics* 120, 480–483 (2010).
- [142] Shanying Yang, B.Y.Man, M.Liu, C.S.Chen, X.G.Gao, C.C.Wang, B.Hu , *Physica B* 405, 4027-4031 (2010).
- [143] L.H. Van, M.H. Hong, J. Ding, *Journal of Alloys and Compounds* 449, 207–209(2008).
- [144] Lee H.J, Jeong S.Y, Cho C.R, et Park C.H, *Applied Physics Letters*, 81 (21), 4020 (2002).
- [145] Xingyan Xu, Chuanbao Cao, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 321, 2216–2219 (2009).
- [146] L.J. Zhuge, X.M. Wu, Z.F. Wu, X.M. Yang, X.M. Chen, Q. Chen, *Materials Chemistry and Physics* 120, 480–483(2010).
- [147] A. Neiderhofer, P. Nesladek, H.D. Männling, K. Moto, S. Veprek and M. Jille, *Surf. Coat. Technol.* 173, 120-121(1999).
- [148] Xue-Chao Liu, Er-Wei Shi, Zhi-Zhan Chen, Hua-Wei Zhang, Li-Xin Song, Huan Wang, Shu-De Yao, *Journal of Crystal Growth* 296, 135–140 (2006).
- [149] L. A. Goodman, *RCA Rev*, 35, 613(1974).
- [150] Q H. Yashikawa and S. Adachi, *Japanese Journal of Applied Physics*, 36, 6237 (1997).

## المساهمة في دراسة لشريحة أكسيد الزنك

### ملخص

هذه المذكرة درست شرائح رقيقة بطريقة الإستئصال الليزري من أكسيد الزنك غير مطعمة و مطعمة بالكوبالت وخصائصها بوضعها على مساند الزجاج و السليسيوم المسخنة حراريا في درجة حرارة  $450^{\circ}\text{C}$ . الشعاع المستعمل هو الليزر  $\text{KrF}$  eximer ( $248\text{ nm}$ ,  $25\text{ ns}$ ,  $2\text{ J/cm}^2$ ). البنية البلورية لشريحة  $\text{ZnO}$  هي سداسية مع نمو تفضيلي وفق الإتجاه (002). و تم تحليلها بواسطة مجهر القوة الذرية (AFM) لدراسة مورفولوجية السطح و خشونته مطياف ردفوررد لتحديد التركيب و السمك. شفافية العينات من رتبة 75% في المجال المرئي بعرض النطاق الممنوع يتغير ما بين 3.23 و 3.37 eV عندما تكون الشرائح مطعمة بالكوبالت تتزايد بالتزايد من 0 إلى 5% ذريا.

---

## Contribution in the study of properties of ZnO films

### Abstract

This work concerns the development by the pulsed laser deposition technique of the conducting transparent oxide thin films of ZnO and ZnO doped cobalt (CZO) and their characterization.

Synthesized films have been on glass and silicon substrates heated at 450<sup>0</sup>C. The used source was a KrF excimer laser (248 nm, 25 ns, 2 J/cm<sup>2</sup>). Different experimental techniques have been carried out to analyse the fabricated films; the X-ray diffraction (XRD) for analysis of films structure; atomic force microscopy (AFM) used to study morphology and surface roughness, Rutherford backscattering spectroscopy for determination of the atomic composition and thickness of films. The transmittance was of the order 75% in visible with an optical band gap varying from 3.23 to 3.37 eV when the content of Co doping increases from 0 to 5 at.%.

**Keywords:** *thin films, ZnO doped cobalt, doping, PLD, XRD, AFM, RBS.*

# Contribution à l'étude des propriétés de films ZnO

## Résumé

Ce travail porte sur l'élaboration par la technique de l'ablation laser pulsé (PLD) des couches minces d'oxydes transparentes conductrices ZnO non dopé (ZnO) et dopé au cobalt (CZO) et leur caractérisation.

Les films ont été déposés sur des substrats de verre et de silicium chauffés à 450°C. La source utilisée est un laser excimer KrF (248 nm, 25 ns, 2 J/cm<sup>2</sup>). Les couches fabriquées ont été ensuite analysées par plusieurs techniques : la diffraction des rayons X (DRX) pour analyser la structure des films, la microscopie à force atomique (AFM) pour l'étude de la morphologie et de la rugosité des surfaces, la spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS) pour la détermination de la composition et de l'épaisseur, et enfin la spectrophotométrie UV-visible pour déterminer les propriétés optiques des couches minces ZnO et CZO. La structure des films déposés est hexagonale de type wurtzite avec une orientation préférentielle suivant l'axe (002). La caractérisation optique dans la gamme 400 à 800nm a montré que les films sont transparents avec une valeur de la transmittance de l'ordre de 75 % dans le visible. L'énergie de la bande optique interdite varie de 3.23 à 3.37 eV quand le dopage en cobalt croît de 0 à 5% at.

**Mots clés :** couche mince, ZnO non dopé, ZnO dopé cobalt, PLD, DRX, AFM, RBS.