

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

N° d'ordre :

Série :

**MEMOIRE PRESENTE POUR OBTENIR**  
**LE DIPLOME DE MAGISTER**  
**EN SCIENCES DES MATERIAUX**

**Option : Semiconducteurs**

**THEME :**

*Contribution à l'étude structurale et microstructurale de films  
ZnO obtenus par ablation laser*

Présenté par :

**Adel TAABOUCHE**

Soutenu le 30 /11 /2010

Devant le Jury :

Président :	K. MIROUH	Prof Université Mentouri-Constantine
Rapporteur :	A. BOUABELLOU	Prof Université Mentouri-Constantine
Examineurs :	S.E. BARAMA	Prof Université Mentouri-Constantine
	E. BOUDJEMAA	M.C. Université Mentouri-Constantine

# Remerciements

*Ce fut pour moi un grand honneur d'avoir la chance de réaliser ce mémoire au sein du Laboratoire des Couches Minces et Interfaces à l'Université Mentouri-Constantine. Ce mémoire m'a permis de rencontrer plusieurs personnes qui m'ont aidé à accomplir ce travail dans les meilleures conditions et pour lesquels j'exprime mes remerciements les plus sincères.*

*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 d'abord à remercier Monsieur **A. BOUABELLOU**, professeur à l'Université Mentouri-Constantine, qui m'a fait l'honneur d'encadrer ce mémoire, m'a accompagné dans la préparation de ce travail avec une grande assiduité ainsi qu'avec des qualités humaines remarquables, et dont la 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.*

*Merci à messieurs **S.E. BARAMA** et **E. BOUDJEMAA** respectivement professeur et maître de conférences à l'Université Mentouri-Constantine, pour avoir accepté d'examiner mon travail.*

*Je remercie tout particulièrement l'inoubliable défunt **R. Halimi**, professeur à l'Université Mentouri -Constantine, que Dieu ait son âme en Son Vaste Paradis, et qui fut partie de l'accomplissement de ce mémoire.*

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

*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 mes collègues Mr **F. Kermiche** et Melle **S. Menakh** qui ont partagé avec moi tant de moments, heureux ou ardu, et qui m'ont aidé au cours de cette période de travail.*

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

*Enfin, à toute ma famille, petits et grands, pour leur support, leurs présence ainsi que leur soutien, en particulier mes parents, ma frangine Amina et mes frangins, un **merci infini**.*

# Table des matières

Introduction générale.....	1
<b><i>Chapitre I : Etude bibliographique relative aux couches minces de ZnO et les techniques de dépôt</i></b>	
I-1. Propriétés physiques de l'oxyde de zinc.....	3
I.1.1. Propriétés cristallographiques de ZnO.....	3
I.1.2. Structure électronique de bande.....	7
a. Paramètres des caractérisations de la structure de bande de GaN et de ZnO.....	9
b. Influence des défauts sur la structure de bande.....	11
I.1.3. Propriétés optiques.....	12
I.1.4. Propriétés électriques de ZnO.....	13
I.2. Applications des couches minces ZnO.....	15
I.2.1 Application aux photopiles solaires.....	15
I.2.2. Applications optoélectroniques.....	17
I.2.3. Optoélectronique dans les hétérostructures à base de ZnO.....	17
I.3. Les oxydes transparents et conducteurs (TCO).....	17
I.3.1. Généralités : qu'est-ce qu'un TCO.....	17
I.3.2. Choix d'un TCO.....	21
I.4. Techniques expérimentales de dépôt des couches minces.....	22
I.4.1. Dépôts physiques en phase vapeur.....	22
I.4.1.1. La pulvérisation cathodique.....	23
I.4.1.2. L'évaporation sous vide.....	25
I.4.1.3. Le dépôt par ablation laser pulsé (PLD).....	26
I.4.1.3.1. Composition du plasma d'ablation Laser.....	26
I.4.1.3.2. Expansion du plasma d'ablation Laser.....	27
I.4.1.3.3. Le principe du dépôt.....	28
I.4.2. Dépôts chimiques en phase vapeur.....	32
I.4.2.1. Sol-gel.....	34
I.4.2.2. Principe général du procédé spray.....	36
a. Solution de dépôt (source).....	36
b. Génération des gouttelettes (transport).....	37
c. Réaction chimique sur le substrat (dépôt).....	37

---

**Chapitre II: Préparation des films ZnO et technique de caractérisation**

II.1. Choix d'une technique de dépôt en couches minces.....	39
II.2. Conditions expérimentales de dépôt.....	39
II.2.1. Préparation des substrats.....	39
II.2.2. Préparation des cibles .....	40
II. 3. Techniques de caractérisation.....	40
II.3.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	40
Détermination de la taille des grains et des contraintes.....	44
II.3.2. Microscopie à force atomique (AFM).....	46
II.3.3. Analyse RBS.....	48
a. Principe de la spectroscopie RBS.....	48
b. Conditions expérimentales.....	52
II.3.4. Caractérisation optique.....	52

**Chapitre III: Résultats et discussions**

III.1. Analyse par RBS.....	58
III.2. Analyse par diffraction des rayons X.....	61
III.2.1. Effet du dopage.....	61
III.2.1.1. Substrat de verre.....	61
III.2.1.2. Substrat de silicium Si(100).....	64
III.2.1.3. Substrat de silicium Si(111).....	68
III.2.1.4. Substrat de silicium polycristallin (Si-poly).....	71
III.3. Analyse par AFM.....	78
III.3.1. Effet de dopage.....	78
III.3.2. Effet des substrats.....	84
III.4. Propriété optique.....	86
Conclusion Générale.....	89
Références bibliographiques.....	91

---

---

# *Introduction générale*

---

## **Introduction générale**

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

Parmi les nombreuses techniques d'élaboration de matériaux micro- ou nano-structurés, on peut citer 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).

Les échantillons relatifs à cette étude sont préparés par ablation laser pulsé de l'oxyde non dopé (ZnO) et dopé en aluminium (AZO). La technique PLD est un procédé de laboratoire qui permet le dépôt d'une multitude de composés de haute pureté allant des supraconducteurs à haute température critiques aux matériaux durs. La pureté des dépôts ne dépend dans ce cas que de la pureté de la cible utilisée. La technique PLD présente également l'avantage 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 de qui s'adapte le mieux pour la croissance de tels oxydes en couches minces ou sous forme de nanostructures avec une composition et une stœchiométrie contrôlée, et une structure cristalline de qualité. Les propriétés structurale, optique et électronique de tels films d'oxydes étant fortement dépendantes de la nature et de la concentration des défauts de structure présents dans ces couches.

Il s'agit d'étudier la croissance par ablation laser de l'oxyde de Zinc non dopé et dopé à l'aluminium en films minces, en fonction des conditions expérimentales (le type des substrats

et le taux de dopage), et de corrélérer leurs propriétés optiques (valeur du gap, transmittance) avec leurs caractéristiques morphologiques.

Dans le premier chapitre, nous commençons par une étude bibliographique générale et une description du matériau étudié dans son aspect fondamental. Aussi, une attention particulière est portée sur les applications des oxydes transparents conducteurs (TCO).

Le deuxième chapitre décrit d'une part les différentes étapes expérimentales suivies pour préparer les échantillons ZnO et AZO. D'autre part les techniques expérimentales mises en œuvre y l'élaboration de ce travail de thèse. En premier lieu, nous détaillons les conditions de dépôts de sont décrites.

Dans le troisième et dernier chapitre, nous présentons les résultats d'analyse la composition et détermination de l'épaisseur par RBS et étude des propriétés structurales, morphologiques et optiques des échantillons élaborées. L'évolution de ces propriétés physiques en fonction du dopage et du type des substrats utilisés y est étudiée et analysée.

Enfin, nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale sur les résultats d'analyse expérimentale obtenus.

---

# *Chapitre I*

*Etude bibliographique relative aux  
couches minces de ZnO et les  
techniques de dépôt*

---

## I-1. Propriétés physiques de l'oxyde de zinc

Les principales propriétés physiques de l'oxyde de zinc de structure hexagonale [1] sont regroupées dans le tableau 1.

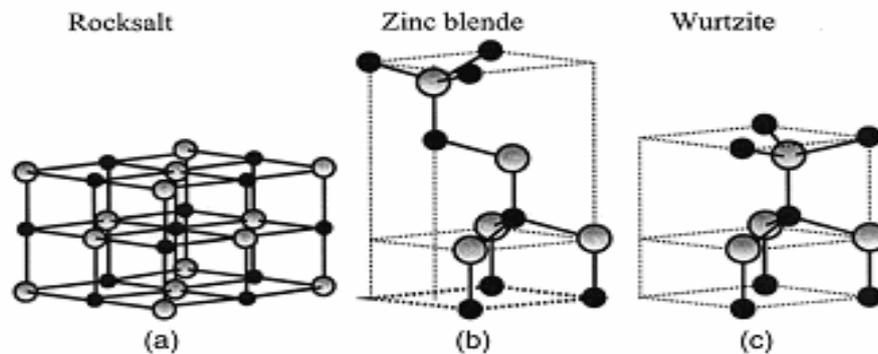
**Tableau 1 :** Propriétés physiques de l'oxyde de zinc à structure hexagonale.

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

### I.1.1. Propriétés cristallographiques de ZnO

Les semi-conducteurs II-VI cristallisent dans la structure zinc blende ou wurtzite. Ces deux types de structure sont formés de l'empilement de plans d'anions et de cations successifs de maille hexagonale. Cette structure permet des liaisons  $sp^3$  de symétrie tétraédrique caractéristiques des liaisons covalentes des semi-conducteurs. Les semi-conducteurs II-VI sont formés d'anions  $A^{2-}$  (A=O, S, Se, Te) et de cations  $B^{2+}$  (B=Zn, Cd, Hg). Les composés ZnA et CdA sont semi-conducteurs. On limitera l'étude aux composés à base de ZnO.

On connaît actuellement trois phases cristallographiques différentes pour l'oxyde de zinc (figure I.1) : la phase B4 (Wurtzite), la phase B3 (Blende) et la phase B1 (Rocksalt). La structure Wurtzite (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, La structure Rocksalt (NaCl) est obtenue lorsqu'une pression hydrostatique (10-15 GPa) est appliquée sur la structure Wurtzite. Cette dernière est une phase métastable qui peut persister à pression atmosphérique.



**Figure I.1 : Représentation des structures de ZnO : (a) cubique rocksalt, (b) cubique zinc blende et (c) hexagonal wurtzite.**

La phase wurtzite (WZ) se distingue de la phase blende de zinc (ZB) seulement par la séquence d'empilement des couches d'atomes. Les plans hexagonaux s'empilent suivant la séquence ABCABC selon [111] en phase ZB (figure I.2(c)) et suivant la séquence ABAB selon [0001] en phase WZ (figure I.2(d)).

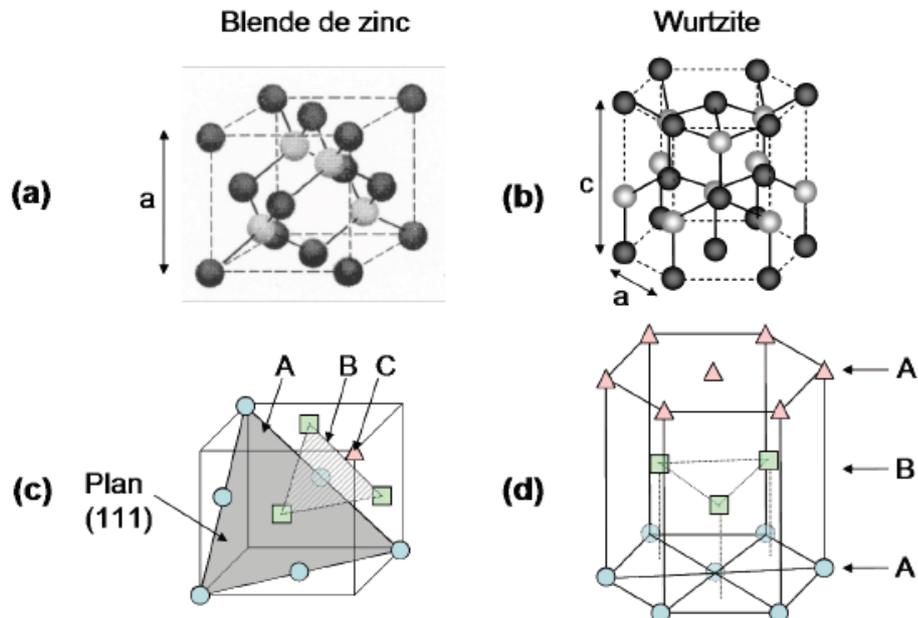
La structure blende de zinc appartient au groupe d'espace  $F43m$  ( $T_d$ ) et correspond à deux sous-réseaux cubiques à face centrées formés respectivement des atomes de la colonne III et V décalés l'un de l'autre du quart d'une diagonale du cube. Le paramètre de maille  $a$  correspond à la longueur d'une arête du cube.

La structure wurtzite appartient au groupe d'espace  $P63mc$  ( $C_{6v}^4$ ) et correspond à deux sous-réseaux hexagonaux compacts composés d'atomes de chacune des deux colonnes (III-V ou II-VI) décalés de  $3/8c$ ,  $c$  et  $a$  étant les paramètres de maille (figure I.2(b)). Ils forment un empilement de type ABAB selon l'axe [0001] aussi appelé axe  $c$  de la structure wurtzite. Dans cette thèse nous nous intéresserons uniquement à la structure de type Wurtzite.

Le tableau (2) illustre la différence entre ces deux structures.

**Tableau 2:** Comparaison entre les propriétés des deux structures de ZnO.

	Structure wurtzite	Structure cubique
Paramètre de réseau (Å)	$a=3.24$ $c=5.20$	$a=4.28$
Coordination (Z)	2	4
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	5.6	6.9
Groupe spatial	$P63mc$	$Fm3m$
Condition d'apparition (kbar)	Pression atmosphérique	Haute pression $p \geq 100$



**Figure I.2 :** Représentation schématique de la structure cristallographique (a) blende de zinc et (b) wurtzite. Les séquences d'empilement de couches atomiques sont mises en évidence en (c) et (d) : **ABCABC en blende de zinc et ABAB en wurtzite.**

L'oxyde de zinc cristallise dans les conditions normales suivant une structure de type wurtzite, donnée par la figure I.2.b.

La maille hexagonale de la structure Wurtzite se caractérise par trois constantes de réseau  $a$ ,  $c$  et  $u$  ;  $a$  étant le côté d'un losange constituant la base,  $c$  le côté parallèle à l'axe  $oz$  et  $u$  est une coordonnée intérieure le long de cet axe. Ces constantes déterminent la position relative des sous-réseaux de l'anion  $O^{2-}$  et du cation  $Zn^{2+}$ . La coordonnée  $u$  est définie par la relation suivante :

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

D'après cette relation, on remarque que le paramètre  $u$  est sans dimension. La distance séparant les plans réticulaires d'indices  $(h,k,l)$  est donnée par la relation :

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

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

$$0,225 \leq \frac{R_a}{R_c} \leq 0,414$$

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

L'origine de cette condition provient des considérations suivantes :

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

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

Avec

$$\frac{c}{a} = 2\sqrt{\frac{2}{3}}$$

Et

$$2R_a < a$$

➤ Comme la structure H.C dérive de la structure cubique à face centré (C.F.C.) de la blende, on a aussi

$$\frac{R_a}{R_c} = 0,414$$

Dans le tableau 3, on présente un récapitulatif des caractéristiques importantes de l'oxyde de zinc. D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion indiquées dans le tableau, on peut remarquer que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal [2], laissant des espaces vides de rayon 0,95 Å. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès

puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi qu'aux propriétés catalytiques et chimiques du solide [3].

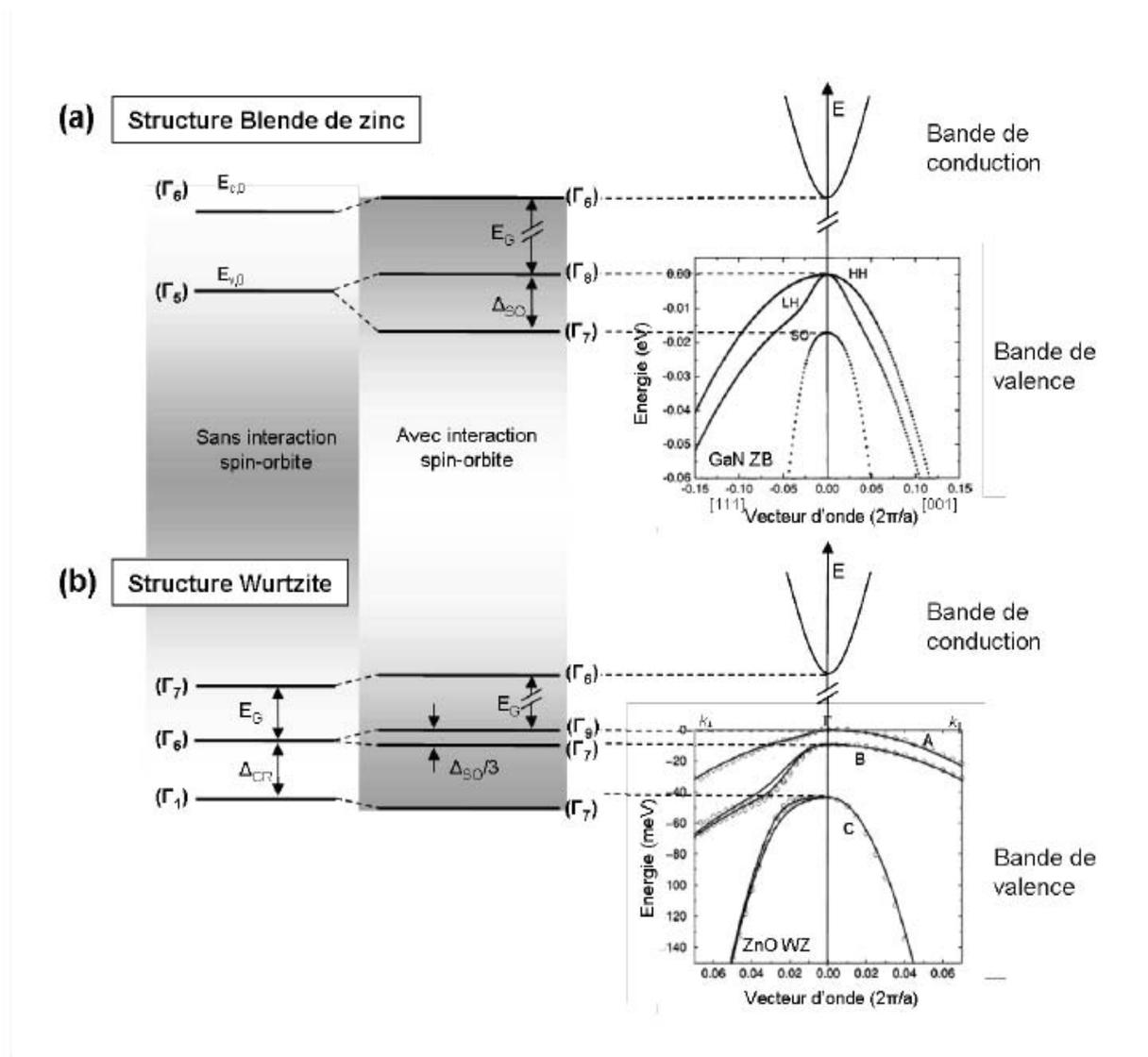
**Tableau. 3** : Récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO

Réseau		Hexagonal Wurtzite	
Paramètres de maille		$a = 3,2499 \text{ \AA}$ $\implies c/a = 1,6019$ $c = 5,2060 \text{ \AA}$	
Distance entre $O^{2-}$ et $Zn^{2+}$ , (les plus proches voisins)		Suivant l'axe c $d = 1,96 \text{ \AA}$	Pour les trois autres $d = 1,98 \text{ \AA}$
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	Liaison covalente	Zn neutre = $1,31 \text{ \AA}$	O neutre = $0,66 \text{ \AA}$
	Liaison ionique	$Zn^{2+} = 0,60 \text{ \AA}$	$O^{2-} = 1,38 \text{ \AA}$
		$Zn^{2+} : 0,70 \text{ \AA}$	$O^{2-} : 1,32 \text{ \AA}$ (Pauling) [4]
		$Zn^{2+} : 0,78 \text{ \AA}$	$O^{2-} : 1,24 \text{ \AA}$ (Goldsmith)[5]
		$Zn^{2+} : 0,60 \text{ \AA}$	$O^{2-} : 1,38 \text{ \AA}$ (Shannon) [6]
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique		$Zn^{2+} = 0,74 \text{ \AA}$ $O^{2-} = 1,24 \text{ \AA}$	

### I.1.2. Structure électronique de bande

Dans un matériau semiconducteur, les porteurs sont libres de se mouvoir selon les trois directions de l'espace. Les états d'énergie qui leur sont accessibles sont répartis selon des bandes d'énergie dont la structure exacte est déterminée par le potentiel cristallin et ses symétries. La description des propriétés optiques de semiconducteurs à gap direct ne nécessite généralement que la connaissance des états électroniques au voisinage du centre de la zone de Brillouin, au point  $\Gamma$ .

Nous allons donc décrire ici les structures de bandes des semiconducteurs de chacune des deux phases ZB et WZ qui diffèrent en raison des différences entre leurs structures cristallographiques.



**Figure. 1.3 :** Représentation schématique de la structure de bandes d'un semiconducteur de structure cristallographique de type (a) blende de zinc (exemple pour GaN, d'après [7]) et (b) wurtzite, d'après [8] (exemple pour ZnO, d'après [9]).

Plus de détails sur la structure de bandes peuvent être trouvés dans la référence [10] et les références incluses.

Dans le cas de la structure wurtzite (groupe ponctuel  $C_{6v}$ ), l'abaissement de la symétrie du cristal entraîne une levée de dégénérescence partielle de la bande de valence par l'interaction avec le champ cristallin. L'écart entre les bandes de valence est alors donné par l'énergie  $\Delta_{CR}$ . L'interaction spin-orbite conduit ensuite à lever la dégénérescence de la bande de valence de plus haute énergie donnant ainsi lieu à trois bandes de valence non dégénérées, appelées bandes A, B et C (voir Figure. I.3(b)).

Dans ZnO, la nature exacte des états de valence A et B en terme d'ordre des états de symétrie  $\Gamma_7$  ou  $\Gamma_9$  a fait l'objet d'un débat très animé [11-13]. Les calculs théoriques et les

mesures expérimentales ont du mal à trancher dans la mesure où  $\Delta_{SO} < \Delta_{CR}$  tandis que pour les autres semiconducteurs II-VI, l'énergie de couplage spin-orbite est toujours plus grande que l'énergie du couplage avec le champ cristallin [14]. Nous verrons par la suite que nos expériences sont insensibles à cet ordre des bandes de valence A et B.

a. **Paramètres caractéristiques de la structure de bandes de GaN et de ZnO** ; la valeur des énergies de bande interdite, de spin-orbite et de champ cristallin pour les semiconducteurs auxquels nous allons nous intéresser sont donnés dans le tableau 4. La Figure I.4 permet de comparer les valeurs des énergies de bande interdite de GaN et de ZnO par rapport à celles de plusieurs autres familles de semiconducteurs III-V et II-VI.

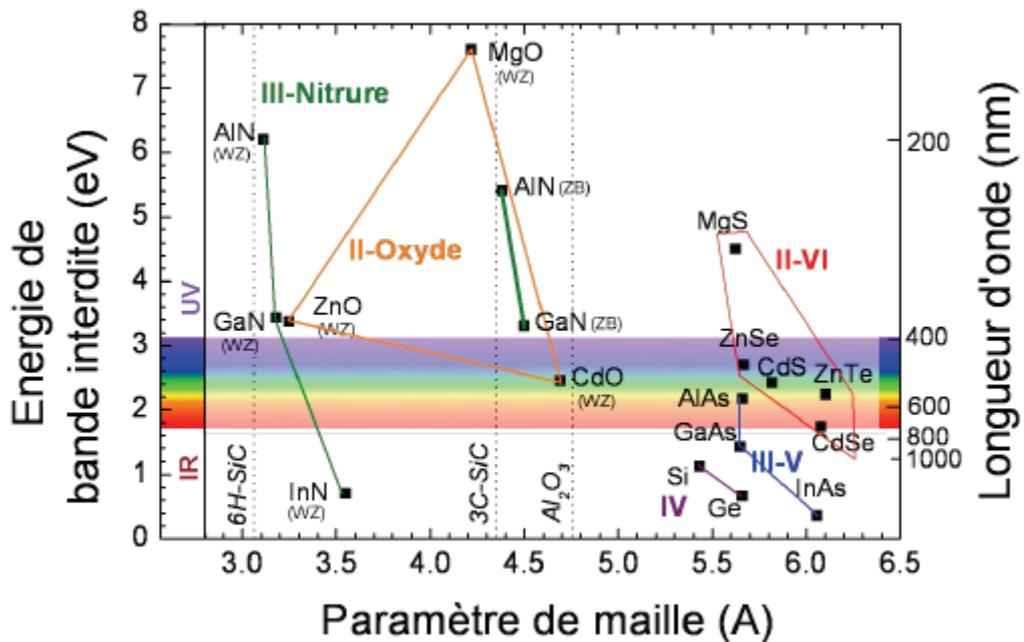
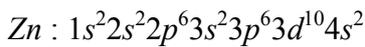
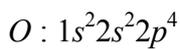


Figure 1.4 : Energie de bande interdite en fonction du paramètre de maille pour plusieurs familles de semiconducteurs, [13, 15-17].

**Tableau. 4 :** Paramètres caractéristiques de la structure de bandes de GaN, AlN et ZnO (d'après [13, 18, 19, 11])

	Phase	GaN	AlN	ZnO
Eg (eV)	WZ	3.39	6.28	3.37
à 300 K	ZB	Γ : 3.299 X : 4.52	Γ : 5.4 X : 4.9 (gap indirect)	Γ : 3.27 -
Δ <sub>SO</sub> (meV)	WZ	17	19	8-16
	ZB	17	19	-
Δ <sub>CR</sub> (meV)	WZ	10	-169	39-42

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



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la zone de conduction du semi-conducteur du ZnO.

La figure I.5 illustre l'allure de la structure de bande du ZnO. Il existe en réalité six bandes Γ résultantes des états 2p de l'oxygène, et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s du Zinc.

La structure électronique de bandes montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point Γ. La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3,2 eV.

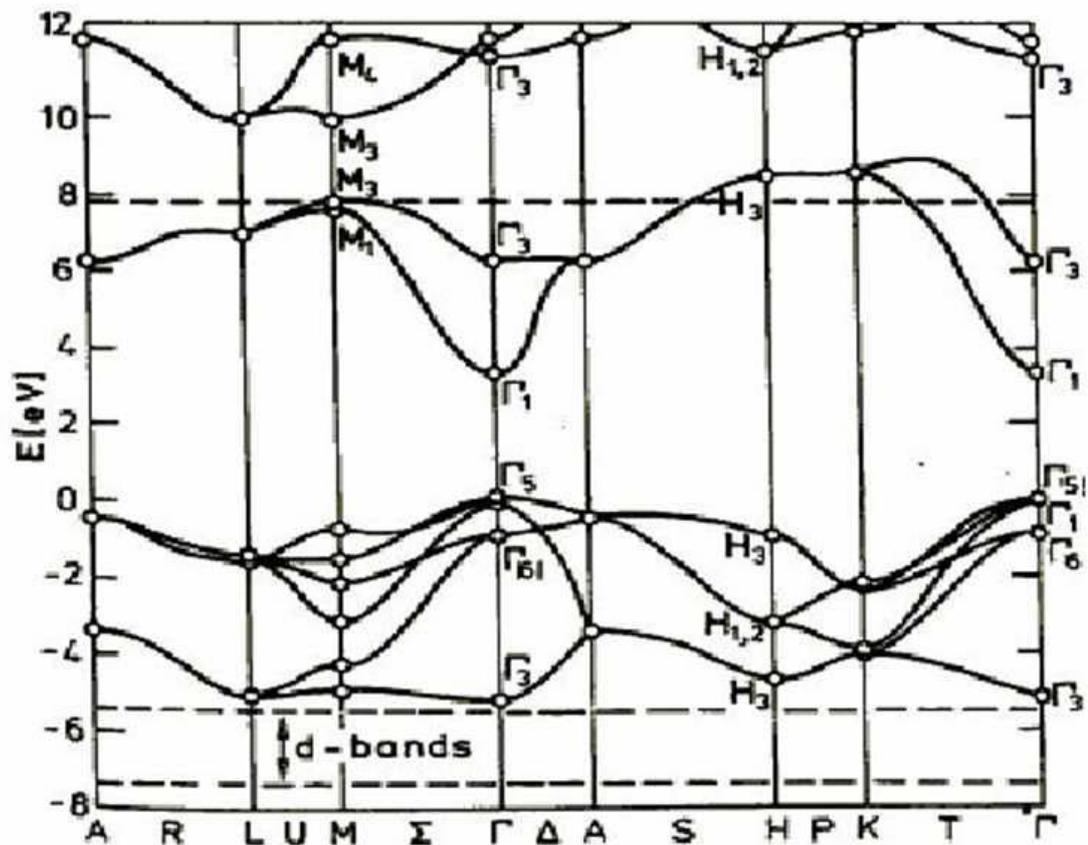
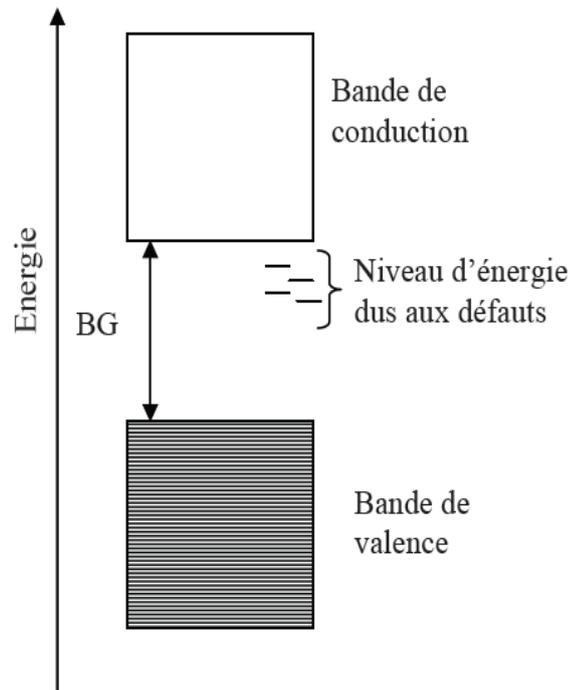


Figure I.5. Structure de bande de ZnO en utilisant le pseudo-potentiel de  $O^{6+}$  (la référence zéro correspond au maximum d'énergie de la bande de valence)

### b. Influence des défauts sur la structure de bandes

Les solides cristallins ne sont jamais parfaits, et il existe toujours des défauts qui affectent les diagrammes de bandes des solides. Par exemple, pour le cristal de ZnO, les défauts dans le réseau cristallin peuvent se présenter sous forme d'atomes manquants ou d'atomes en position interstitielle, mais également sous forme d'impuretés métalliques.

Ces défauts induisent alors des niveaux d'énergie discrets dans le diagramme électronique de ces matériaux comme le montre la Figure I.6. Les conditions d'élaboration sont responsables de la création des défauts.



*Figure I.6. Schéma de bandes pour ZnO.*

### I.1.3. Propriétés optiques.

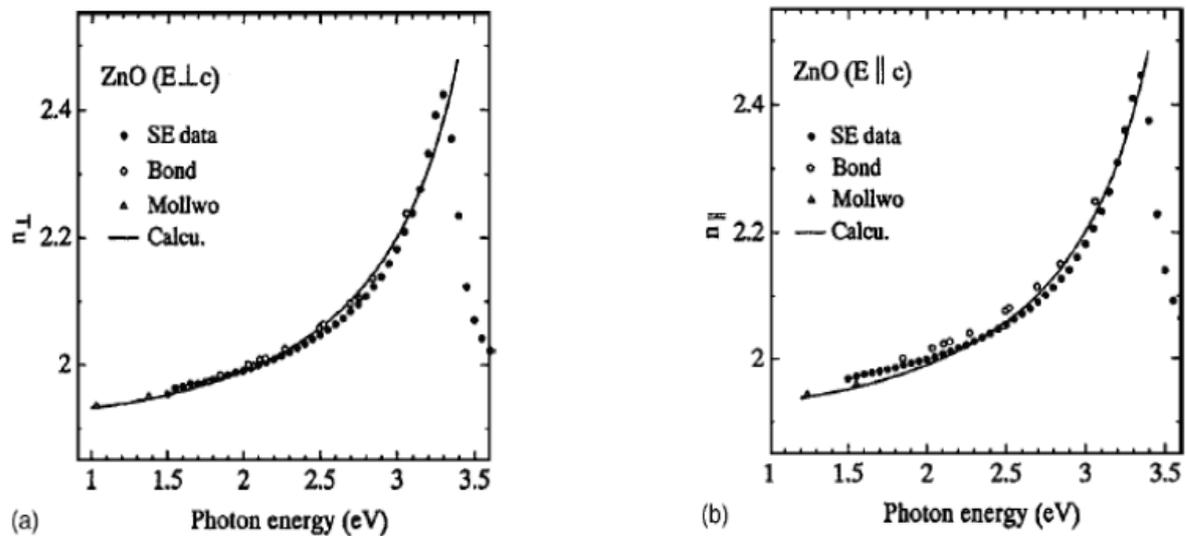
L'interaction de la lumière (onde électromagnétique) avec la matière (électrons du matériau) peut expliquer les propriétés optiques d'un matériau.

Lors de l'application de la théorie de dispersion sur un matériau, il convient de séparer l'absorption fondamentale de l'absorption des porteurs libres. Si seule la première contribution est présente, le matériau est qualifié de diélectrique. Le cas échéant, le matériau est un métal. Pour les semi-conducteurs, les deux contributions sont importantes. La première correspond au seuil d'absorption interbandes et sépare la zone d'absorption dans l'ultraviolet de la zone à forte transparence dans le visible. La seconde repère le front de la montée de la réflectivité dans l'infrarouge correspondant aux oscillations de plasma des électrons de conduction.

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

L'indice de réfraction ( $n$ ) est un paramètre physique important caractéristique des matériaux. La structure du cristal de ZnO est de type hexagonal compact, ce qui conduit à une anisotropie des propriétés physiques. Dans le cas de l'indice de réfraction, on obtient deux indices différents selon l'orientation du cristal, l'un noté  $n_o$  (polarisation  $E //$  à l'axe  $c$  du cristal) et

l'autre noté  $n_e$  (polarisation  $E \perp$  à l'axe  $c$  du cristal). La *figure I.7* montre la dispersion des indices de réfraction  $n_e$  et  $n_o$  en fonction de la longueur d'onde [20].



*Figure I.7. Courbe de dispersion des indices de réfraction  $n_e$  (a) et  $n_o$  (b) dans ZnO [20].*

L'indice de réfraction de l'oxyde de zinc sous la forme massive est égal à 2,0 [21]. En couches minces, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration des couches. L'indice de réfraction a une valeur variant entre 1,7 et 2,2 [22, 23]. 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 [24, 25]. L'oxyde de zinc dopé entre dans la classe des oxydes transparents conducteurs dits TCO. Très peu dopé, il peut être utilisé en luminescence [26].

Sous l'effet d'un champ électromagnétique intense, d'une énergie supérieure à l'énergie de la bande interdite (dans notre cas supérieure à 3,37 eV), l'oxyde de zinc émet des photons, c'est ce qu'on appelle la photoluminescence. En pratique, différentes émissions (bandes de luminescence) peuvent être observées en fonction des méthodes d'élaboration et de traitement. Dans les couches minces de ZnO, la luminescence visible est due aux défauts liés aux émissions des niveaux profonds (niveaux virtuels entre la bande de conduction et la bande de valence), tels que les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène [27].

#### **I.1.4. Propriétés électriques de ZnO**

ZnO possède des propriétés piézoélectriques dues à sa symétrie axiale [28]. C'est également un semi-conducteur II-VI intrinsèquement de type n. Le type p est très difficile à obtenir. Récemment il a été préparé, à partir de méthodes physiques [29] mais il n'a jamais été synthétisé à partir d'une méthode en solution. C'est un semi-conducteur dégénéré de type

n, La grande conductivité des couches d'oxydes ZnO purs est due à la forte concentration en porteurs (électrons), étant donné que la mobilité dans ces couches est considérablement plus faible que celle en volume du matériau correspondant. La forte concentration en électrons est attribuée à la déviation par rapport à la stœchiométrie (ou défauts dans la structure).

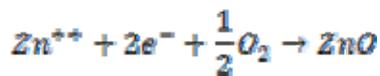
Il y a une certaine anomalie dans la littérature concernant l'énergie du gap. Srikant et Clarke [30] suggèrent que le gap d'énergie de ZnO à la température ambiante est de 3,3 eV, tandis qu'une bande de valence à la transition de niveau de donneur à 3,15 eV explique le fait qu'une valeur faible plus (typiquement 3,2 eV) est souvent rapportée.

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

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

Les mobilités des électrons dans des couches minces de ZnO rapportées, 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 [32].

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) [33] ;
- soit en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente (élément du groupe III, F-, Cl-).

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 du Zn [34]. 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) [35].

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 [36- 38], un traitement sous air ou sous oxygène donne un effet opposé pour des cristaux de faible résistivité [39,40].

## I.2. Applications des couches minces ZnO

L'oxyde de zinc présente un ensemble de propriétés physiques susceptibles d'aboutir à de nombreuses applications dans le domaine de l'électronique, la photovoltaïque et de l'optoélectronique.

### I.2.1. Application aux photopiles solaires

Les progrès réalisés durant ces dernières années dans la filière des photopiles solaires en couches minces à base de ZnO sont remarquables.

La structure de base d'une cellule solaire est donnée par la figure I. 8.

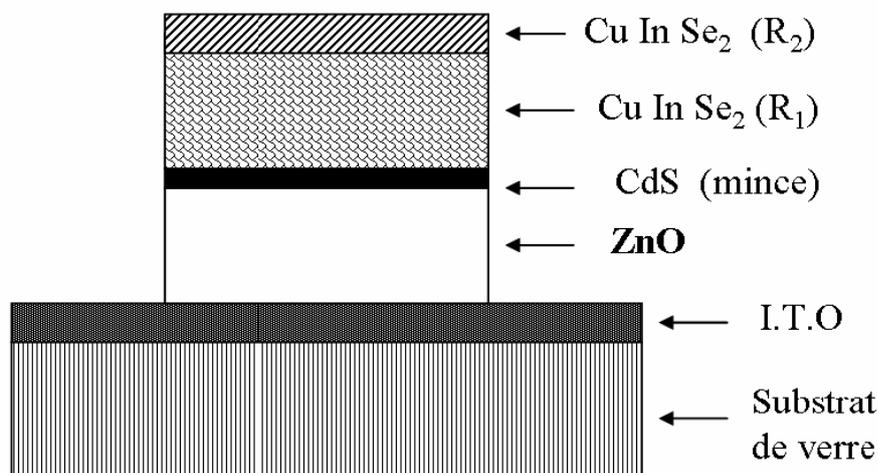


Figure I.8 : Vue en coupe d'une photopile solaire

Elle est composée d'un empilement de couches déposées suivant l'ordre suivant:

- Une électrode transparente et conductrice d'I.T.O. (oxyde d'indium dopé à l'étain) est déposée sur un substrat de verre utilisée comme contact arrière.

- Ensuite une couche d'oxyde de zinc non dopée ou dopée à l'aluminium ou à l'indium est déposée sur la couche d'I.T.O.

Pour former la jonction, on dépose le composé  $\text{CuInSe}_2$  en deux étapes :

- Une première couche  $R_1$  (de grande résistivité  $\rho = 10 \Omega \cdot \text{cm}$  ; d'épaisseur  $e = 1$  à  $1,5 \mu\text{m}$ ) formant l'hétérojonction avec la couche mince de CdS.
- Une deuxième couche  $R_2$  de faibles résistivité et épaisseur ( $\rho = 10 \Omega \cdot \text{cm}$  ;  $e = 0,8$  à  $1 \mu\text{m}$ ) permettant la prise de contact.

Par rapport à la photopile type CdS/ $\text{CuInSe}_2$ , l'introduction du ZnO permet un élargissement de la fenêtre de capture. Ceci va permettre un accroissement du courant de court-circuit. L'augmentation du photocourant provient du fait que :

\_ ZnO transmet des photons dont les longueurs d'onde sont comprises entre 380 nm et 520 nm jusqu'au  $\text{CuInSe}_2$  alors que normalement ils sont absorbés dans CdS mince.

\_ ZnO réduit les pertes par réflexion au-delà du spectre visible. Plusieurs facteurs limitent le photocourant comme :

- \_ les réflexions optiques,
- \_ l'absorption optique non désirée dans la couche frontale,
- \_ l'absorption optique incomplète dans la couche absorbante,
- \_ la collecte incomplète des porteurs minoritaires.

Pour y remédier, il faudrait :

- \_ améliorer la structure et la conductivité de la couche frontale transparente de ZnO afin de réduire les pertes par réflexions et par absorption plasma,
- \_ réduire l'épaisseur de la couche absorbante  $\text{CuInSe}_2$ ,
- \_ utiliser un réflecteur arrière qui susciterait l'absorption de photons dans la région active du composant,
- \_ augmenter la durée de vie des porteurs minoritaires et/ou utiliser des miroirs (par exemple BSF : champ de surface arrière) pour les porteurs minoritaires, ce qui devrait augmenter la réponse vers les grandes longueurs d'onde.

## **I.2.2. Applications optoélectroniques**

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

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

## **I.2.3. Optoélectronique dans les hétérostructures à base de ZnO**

Le formidable essor des filières industrielles basées sur le développement de la micro-électronique et de l'optoélectronique repose sur une seule propriété de l'électron : sa charge électrique. L'autre caractéristique de l'électron, son spin, est utilisée pour le stockage d'information par des matériaux magnétiques, mais elle a été jusqu'à présent complètement ignorée dans les semi-conducteurs.

Un effort important de recherche se développe actuellement afin d'utiliser simultanément la charge et le spin de l'électron. L'objectif est de réaliser l'intégration simultanée des capacités de stockage et de traitement de l'information, mais aussi d'exploiter, à terme, la nature quantique de l'état de spin devant conduire à l'ordinateur quantique. Les matériaux semi-conducteurs magnétiques sont particulièrement bien adaptés pour cette application.

Les prédictions théoriques les plus récentes montrent que des alliages semi-magnétiques à base de ZnO pourraient être ferromagnétiques à température ambiante, ce qui ouvrirait ainsi la voie extrêmement prometteuse de l'injection de courants de spin polarisés dans des hétérostructures semi-conductrices nonmagnétiques.

## **I.3. Les oxydes transparents et conducteurs (TCO)**

### **I.3.1. Généralités : qu'est-ce qu'un TCO**

Selon la théorie des bandes d'énergie, trois états électriques sont possibles : métal, isolant et semi-conducteur. Dans le métal, la bande de conduction (BC) et la bande de valence (BV) se recouvrent, permettant la libre circulation des électrons. Le semi-conducteur, quant à lui, a une bande interdite qui sépare BV et BC communément appelée gap et notée  $E_g$ . Les

électrons ne peuvent pas prendre les énergies situées dans cette bande. Il faut qu'ils acquièrent de l'énergie pour passer dans BC. Pour un gap supérieur à 4 eV, on parle d'isolant car même à température ambiante, BC est vide.

Un matériau, avec une transparence dans le visible et des propriétés de conduction, a des propriétés antinomiques d'un point de vue physique. En fait, les matériaux **conducteurs** tels que les **métaux réfléchissent** une grande partie du spectre électromagnétique dans la partie du visible grâce à leurs électrons libres. Les verres sont des matériaux communs **transparents** dans le visible. Un **verre** est un matériau **amorphe**, *i.e.* sa structure n'est pas cristallisée. Ce matériau a une valeur de gap très élevée et ne peut conduire un courant électrique. Il est alors dit **isolant**. A première vue, l'association des deux propriétés est incompatible.

Cependant, les semi-conducteurs possédant un large gap sont théoriquement transparents dans le domaine du visible. Le dépôt en couche mince de ce type de matériau assure une faible absorption. Grâce au dopage du matériau, soit un apport d'impuretés qui augmente le nombre d'électrons libres, la conduction est accrue pour en faire un « mauvais métal ».

Les oxydes métalliques sont en général des semi-conducteurs à large gap. Ils peuvent être symbolisés par MO avec M un atome de métal et O un atome d'oxygène. La méthode CLOA (Méthode de Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques) permet de donner une vision simple de la structure de bandes d'un tel matériau. La combinaison des orbitales 2p de O et nd de M (n étant le nombre quantique principal,  $n > 2$  pour avoir des couches d dans notre exemple) forment les liaisons  $\pi p$  liantes et  $\pi p^*$  antiliantes. L'orbitale 2p de O est prédominante et contribue principalement à  $\pi p$  formant le haut de la bande de valence (BC).

De même la combinaison des orbitales s, l'orbitale 2s pour l'oxygène et ns pour M, forment les orbitales  $\sigma_s$  liantes et  $\sigma_s^*$  antiliantes. L'orbitale ns de M sera prédominante et contribuera principalement à la formation de  $\sigma_s^*$  créant le bas de la bande de conduction (BC). Un exemple de cette application est donné dans la figure I.9 pour la formation de ZnO où l'écart entre  $\sigma_s^*$  et  $\pi_p$  forme le gap  $E_g$ .

Pour résumer, une vision simple consiste à voir la bande de valence essentiellement composée des orbitales 2p de O et la bande de conduction essentiellement composée de l'orbitale ns de M. La propagation des électrons est donc faite le long des orbitales ns de M.

Cette notion a été utilisée pour illustrer la possibilité de grande mobilité dans ces mêmes matériaux mais sous forme amorphe. H. Hosono a démontré la possibilité d'une forte mobilité dans les TCO amorphes [11]. Le semi-conducteur transparent  $2.CdO.GeO_2$  sous forme amorphe présente une grande mobilité d'environ  $10 \text{ cm}^2.V^{-1}.S^{-1}$ , comparé à un matériau amorphe plus commun a-Si:H ayant une mobilité de  $1 \text{ cm}^2.V^{-1}.S^{-1}$ .

Grâce à cette découverte le dépôt de TCO à basse température sans cristallisation est possible. L'équipe de Martins et Fortunado a ainsi déposé des films TCO amorphes sur substrat de papier et créé des transistors à base de matériaux transparents et conducteurs [41].

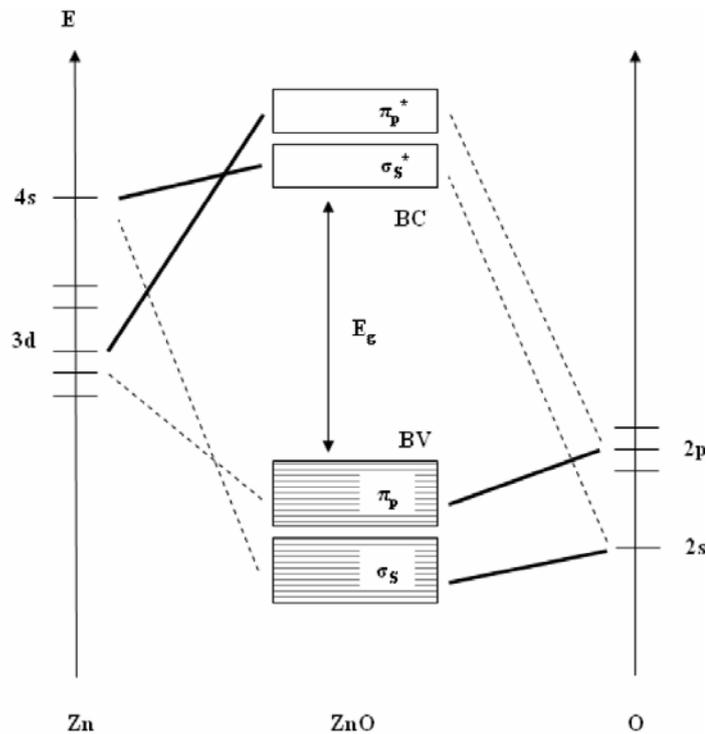


Figure I.9. Diagramme simplifié de la structure de bandes du ZnO.

Selon le niveau des orbitales et les différentes interactions possibles, certains oxydes métalliques ne sont pas des semi-conducteurs à grand gap. Par exemple, pour les oxydes composés des éléments de la colonne IV, l'oxyde de silicium  $SiO_2$  est isolant comme d'ailleurs l'oxyde de germanium  $GeO_2$ . L'oxyde d'étain  $SnO_2$  est un semi-conducteur et l'oxyde de plomb  $PbO_2$  a un comportement métallique.

Il existe un grand nombre d'oxydes métalliques possédant tous leurs propres propriétés. Ainsi, l'oxyde de vanadium possède une transition métal – semi-conducteur dépendant de la température. A une température de  $68^\circ C$ , le matériau change de structure et son comportement passe de semi-conducteur à métallique [42]. L'oxyde de titane, quant à lui, a une surface photocatalytique réagissant au rayonnement UV [43]. Une application possible est la

création d'une surface propre qui tue toute bactérie à son contact sous illumination UV. De nombreuses recherches actuelles tentent, grâce à des dopants tels que le bore ou le vanadium, de ramener son activité photocatalytique dans le domaine du visible [44, 45].

De nombreux autres matériaux sont étudiés tels que des oxydes ternaires  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ ,  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ ,  $\text{MgIn}_2\text{O}_4$  et  $\text{GaInO}_3$  [46] présentant des structures particulières telles que la structure delafossite [47].

Afin d'illustrer les différents phénomènes mis en jeu au sein de tous ces matériaux, **les notations de Kröger et Vink** ont été utilisées dans ce manuscrit. Ces conventions décrivent les charges électriques et les positions de défauts présentes dans le réseau d'un cristal. La notation d'un élément M avec une charge C dans un site S se note :  $M_S^C$ . Le M représente l'élément mis en jeu mais peut être aussi une vacance notée V, un électron ou un trou. Le C représente la charge avec  $M^-$  pour une charge négative,  $M^+$  pour une charge positive et  $M^x$  pour une charge neutre. Le S représente l'emplacement de l'élément, par exemple i, pour une position interstitielle. Les défauts intrinsèques et extrinsèques peuvent être écrits grâce à cette notation comme la capture d'un électron libre par une lacune de zinc :



Avant de décrire en détail les propriétés optiques et électriques des TCO, des solutions alternatives à l'utilisation de ces matériaux sont possibles. Des films de métaux extrêmement fins inférieurs à 10 nm, peuvent jouer le rôle de matériaux transparents et conducteurs. En effet, des couches d'or, d'argent ou de cuivre peuvent être utilisées à cet effet. De même, des fines couches de chrome et de nickel égalisent les performances de l'ITO comme le montrent Ghosh *et al.* dans leurs travaux [48]. Dans le cas de cellules solaires organiques, des recherches sont également poursuivies pour trouver un remplaçant organique, conducteur et transparent [49].

### Dopage n

Afin d'améliorer la conductivité des matériaux, le nombre de porteurs de charges est augmenté par le dopage. Selon le matériau ou le type de dopant, le dopage peut être de substitution, de vacances ou d'implantations interstitielles. Dépendant de la valence des dopants, accepteurs ou donneurs, le dopage induira une conductivité de type n ou p.

Le dopage par substitution peut se faire sur le cation (le métal) ou l'anion (l'oxygène).

Des paramètres tels que la solubilité solide du dopant dans le réseau du matériau hôte ou la taille du dopant, influenceront également la possibilité d'un dopage. Il existe de nombreux

dopages par substitution du cation. L'oxyde d'indium peut être dopé par du molybdène [50] pour améliorer ses caractéristiques ou bien par des éléments comme le titane [51]. Cependant, énormément de travaux se tournent vers la recherche et la compréhension du dopage qui a donné les meilleurs résultats. Notons ainsi le dopage à l'étain donnant l'oxyde d'indium dopé étain : ITO [52]. La littérature relate peu de travaux concernant des études de dopage autre qu'avec l'étain. Le dopage de l'oxyde de zinc ZnO est possible avec de nombreux éléments tels que Al [53], Ga [54], In [55] et autre. Il en est de même pour l'oxyde SnO<sub>2</sub> avec des éléments tels que Sb [56], Nb, Ta [57], ou des métaux de transitions Cu, Fe, Co et Ni [58].

La liste des éléments n'est pas exhaustive et ils existent de nombreux travaux sur beaucoup de sortes de dopage. Des exemples d'étude sur le co-dopage se trouvent dans la littérature comme par exemple le co-dopage Al-Ti du ZnO [59].

Les dopages par substitution de l'anion oxygène sont plus rares. Or, le dopage au fluor est l'un des meilleurs dopants pour SnO<sub>2</sub> [60]. Pour ZnO, des recherches sont menées sur des dopages au fluor mais aussi au bore [61] ou encore au lithium [62].

Tous les dopages évoqués ci-dessus renforcent le type n des TCO semi-conducteurs.

En effet, un niveau de dopant est créé sous BC et l'augmentation de dopage développe une bande d'énergie chevauchant la bande de conduction. Ainsi, un grand nombre d'électrons participent à la conduction, d'où l'augmentation de la conduction par dopage.

### Dopage p

Le dopage de type p reste, quant à lui, encore controversé. Comme vu précédemment, les TCO tels que le SnO<sub>2</sub> ou le ZnO sont intrinsèquement de type n. Un calcul théorique réalisé par Zhang *et al.* confirme cette tendance [63]. Néanmoins, depuis quelques années, de plus en plus de travaux expérimentaux portent sur les couches minces de TCO de type p grâce à différents dopages : ZnO:N [64], ZnO:Al-N [65], SnO<sub>2</sub>:Sb [66]. L'avènement de TCO de type p ouvrira la porte à une électronique transparente. Une des voies possibles sera peut être celle des TCO à structure delafossite [67] comme CuAlO<sub>2</sub>, une découverte de l'équipe d'Hosono [68].

### I.3.2. Choix d'un TCO

Les oxydes ont cependant une limite supérieure de conductivité  $\sigma$  et de transmission  $\alpha$ , déterminée par la théorie de transport des électrons dans un métal.

$$\sigma/\lambda = 4\pi^2 \epsilon_0 c^3 n (m^* \mu)^2 \lambda^{-2} e^{-2}$$

où  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide,  $c$  la vitesse de la lumière,  $n$  l'indice de réfraction de film,  $m^*$  la masse effective des électrons de conduction,  $\mu$  la mobilité,  $\lambda$  la longueur d'onde et  $e$  la charge électronique. Puisque les TCO ont des indices proches de 2 dans le visible, le meilleur TCO présentera le plus grand produit de mobilité et de masse effective. Par ailleurs, dans de nombreuses applications, et en particulier dans les systèmes d'affichage, il est souhaitable et nécessaire que le film ait une épaisseur minimale afin de conserver une surface aussi lisse que possible. Le paramètre important devient alors la conductivité, c'est à dire le produit de la mobilité par la concentration de porteurs. Cependant, en accroissant le nombre de dopants, ces derniers se comportent alors comme des défauts neutres qui limitent la mobilité. En comparant les TCO, on constate une concentration d'électrons rangée dans l'ordre suivant :



Enfin un paramètre important dans le choix d'un TCO, selon son utilisation, est la température minimale de déposition. Sur ce point précis, on constate une fois de plus que ITO et Ag sont les plus adaptés à des dépôts sur substrat sensible (comme les organiques).

#### I.4. Technique expérimentales de dépôt des couches minces

Les principales méthodes utilisées pour fabriquer des couches minces sous vide font appel à la technique de dépôt en phase vapeur chimique (CVD : Chemical Vapor Deposition) [69] et de dépôt en phase vapeur physique (PVD : Physical Vapor Deposition) [70]. La classification des méthodes est présentée sur le schéma de la figure I.10[71].

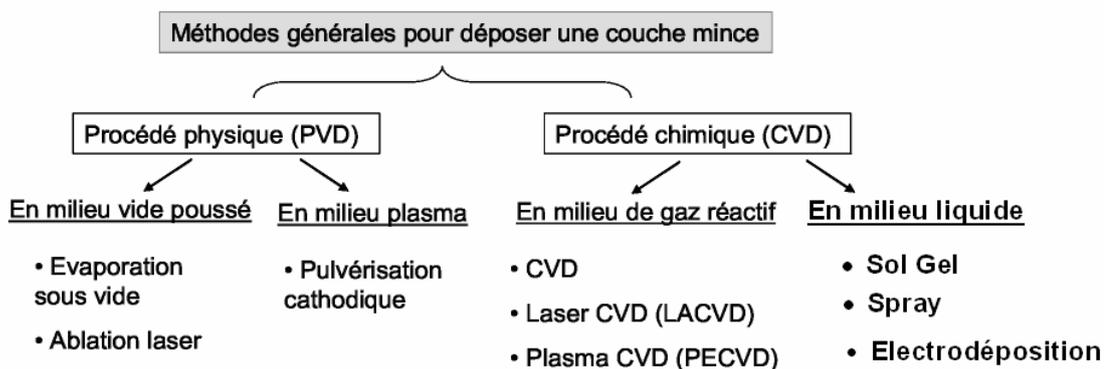


Figure I.10. Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces.

##### I.4.1. Dépôts physiques en phase vapeur

Les procédés par PVD regroupent principalement l'évaporation, la pulvérisation sous toutes ses formes et l'ablation laser. Dans la réalisation d'une couche on peut distinguer les trois étapes suivantes:

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

Ce type de dépôt présente beaucoup d'avantages par rapport au dépôt CVD.

Les films sont denses, le processus est facile à contrôler et il n'y a pas ou peu de pollution.

#### **I.4.1.1. La pulvérisation cathodique.**

Les techniques de pulvérisation sont généralement utilisées pour déposer toutes sortes de matériaux : métaux, matériaux réfractaires, diélectriques, céramiques. Des décharges de différents types peuvent être utilisées : continues (DC) ou alternatives (le plus souvent à haute radio fréquence (RF) : 13.6 MHz). Le principe de la pulvérisation consiste à bombarder la surface du matériau à déposer par les ions d'un gaz neutre, très souvent l'argon. Lors du choc avec la surface, ceux-ci communiquent leur énergie cinétique. L'éjection d'atomes ou de groupement d'atomes du matériau a lieu et ces derniers viennent se déposer sur le substrat. L'ionisation des atomes d'argon est réalisée dans une enceinte à vide qui peut atteindre  $\approx 10^{-6}$  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 et 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 pulvérisation est présenté sur la figure I.11. Les mécanismes physiques de pulvérisation sont traités dans de nombreux ouvrages [72, 73].

Il existe plusieurs variantes de la pulvérisation cathodique. Une très bonne synthèse de tous les systèmes de pulvérisation est faite dans les Techniques de l'Ingénieur par Bessot J-J [74].

Dans le cas particulier de la formation du ZnO, on utilise une cible de zinc, et l'on injecte conjointement à l'argon, de l'oxygène qui s'associe au zinc pour former des molécules de ZnO. L'intérêt de l'emploi d'une tension RF (13.56 MHz) réside dans le fait que grâce à la différence de mobilité entre les ions et les électrons, une auto polarisation négative va se développer sur la surface isolante en contact avec le plasma lorsque l'on doit déposer un isolant.

De ce fait, on va pouvoir déposer des matériaux isolants sans accumulation de charges sur la surface de la cible, ce qui provoquerait l'arrêt de la formation de plasma (voir figure I.11).

Mais pour qu'un tel procédé fonctionne, il faut que :

\_ La décharge soit continuellement maintenue durant toute une période de la forme d'onde AC. Cette condition est vérifiée si la fréquence est supérieure à 1 MHz. Dans ce cas, une période est plus courte que le temps nécessaire pour charger l'isolant et éteindre la décharge (temps de 1 à 10 *ms*). La plupart des plasmas sont générés à 13,56 MHz (fréquences réservées aux équipements industriels).

\_ Les électrons perdus par la surface isolante soient périodiquement régénérés. Cette condition est réalisée en régime établi lorsque la charge positive accumulée à la surface de la cible lors de l'alternance négative est remplacée par des électrons incidents lors de l'alternance positive.

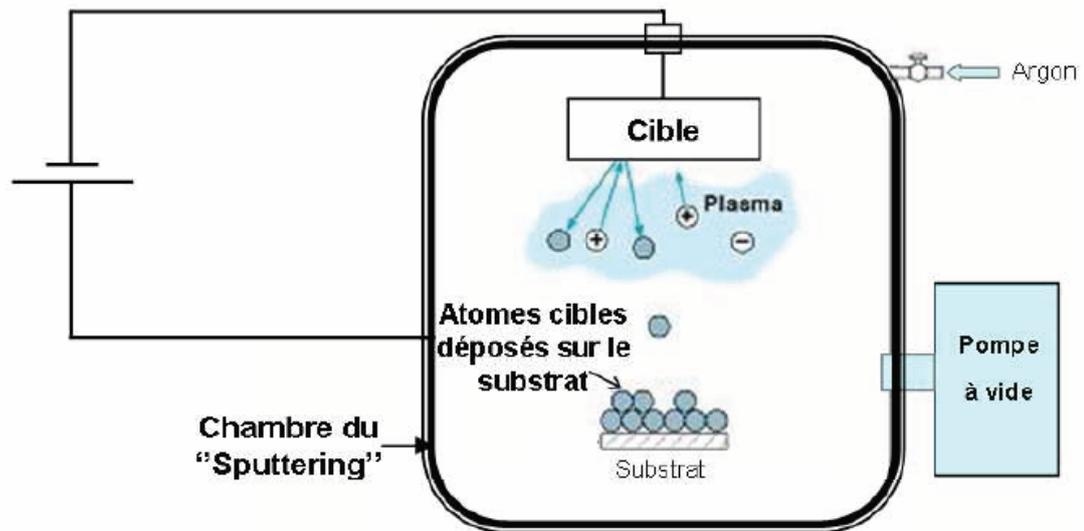
\_ Une configuration de champ électrique soit créée dans la chambre permettant aux ions d'énergie suffisante de bombarder et de pulvériser l'isolant de la cible. Pour vérifier cette condition, un champ électrique doit exister en face de la cible pour accélérer les ions avec une énergie suffisante pour pulvériser le matériau de la cible.

Un tel champ électrique est produit dans les systèmes RF par un phénomène appelé "auto polarisant" ou "self-bias".

\_ la pulvérisation dans la chambre soit limitée sur toutes les surfaces excepté la cible.

Cette condition est vérifiée si la surface de la cible montée sur une électrode est petite devant la surface de l'autre électrode qui est constituée de la chambre et du porte-substrat ayant un point commun avec la masse du générateur RF.

\_ la puissance RF soit accordée à la décharge pour optimiser la vitesse de dépôt.



*Figure I.11. Schéma de la technique de pulvérisation cathodique "Sputtering"*

Afin d'augmenter les vitesses de dépôts, la plupart des bâtis de pulvérisation sont équipés d'une cathode dite magnétron. Dans cette technique, on utilise un aimant permanent placé dans la cathode qui permet d'appliquer un champ magnétique parallèle à la surface de la cathode. Les électrons dans l'enceinte sont soumis à ce champ magnétique qui les piège autour de la cible et permet ainsi d'augmenter le taux d'ionisation et par conséquent le taux de pulvérisation. Pour permettre le dépôt des oxydes, des nitrures, des sulfures et des hydrures, des gaz chimiquement actifs comme l'oxygène ou l'azote sont introduits dans l'enceinte.

#### **I.4.1.2. L'évaporation sous vide.**

Les vapeurs du matériau à déposer sont obtenues en chauffant celui-ci par différents moyens : effet Joule, induction (couplage d'une génératrice haute fréquence), canon à électrons, faisceau laser ou arc électrique. L'évaporation est effectuée sous un vide poussé (pression de l'ordre de  $10^{-3}$  à  $10^{-4}$  Pa) [75].

Comme le flux de vapeur est localisé et directionnel, il est souvent nécessaire de soumettre le substrat à un mouvement de rotation ou de translation par rapport à la source d'évaporation, de manière à réaliser un dépôt homogène et d'épaisseur uniforme. Les meilleurs résultats sont obtenus sur des surfaces pratiquement perpendiculaires au flux de vapeur [76]. Lorsque la pression dans l'enceinte de dépôt n'est pas suffisamment basse les dépôts sont peu adhérents et souvent amorphes.

D'une manière générale, les principaux problèmes rencontrés lors d'une évaporation sont :

- la dissociation des oxydes,
- la réaction des matériaux à évaporer avec ceux avec lesquels ils sont en contact,
- les dégazages, la décomposition, les micro-explosions des matériaux à évaporer,
- la difficulté d'obtenir des couches d'alliages ayant la même composition que l'alliage de départ.

L'évaporation reste toutefois une méthode particulièrement appréciée dans l'élaboration des matériaux très purs et d'autant plus purs que la pression est faible, ce qui est le cas pour le procédé d'épithaxie par jets moléculaires [75,76].

Des couches minces de ZnO dopé ou non dopé, ont été préparées avec succès par évaporation sous vide [77-79].

#### **I.4.1.3. Le dépôt par ablation laser pulsé (PLD)**

La réalisation de couches minces de haute qualité nécessite la maîtrise et le contrôle de leur élaboration. Le choix d'une méthode de dépôt fait intervenir plusieurs critères:

- \_ La nature du matériau à déposer,
- \_ La vitesse de dépôt et l'épaisseur de la couche souhaitées,
- \_ Les contraintes imposées par le substrat (dégazage sous vide, température maximale,...),
- \_ La stœchiométrie désirée,
- \_ La qualité cristalline et la densité des dépôts,
- \_ L'adhérence du dépôt sur le substrat,
- \_ Enfin, la reproductibilité et le coût de la réalisation.

##### **I.4.1.3.1. Composition du plasma d'ablation Laser**

Dans le cas de la méthode de l'ablation laser pulsé, il est utile de présenter brièvement les principales caractéristiques des plasmas qui sont des milieux extrêmement complexes car composés de nombreuses espèces chimiques. Ils sont constitués par un gaz ionisé sous l'influence d'un champ électrique. Ce système, qui est hors équilibre thermodynamique, peut être considéré comme le quatrième état de la matière. Il est constitué de particules neutres et de particules chargées.

\_ Les particules neutres stables: Ce sont des atomes ou molécules qui, pour des temps de l'ordre du temps de séjour dans la chambre d'ionisation, ne se dissocient pas spontanément, ne réagissent ni entre eux ni avec les parois. En général, ils dominent en nombre toutes les autres espèces de particules.

\_ Les électrons : Les électrons libres représentent le véritable moteur des décharges électriques. Du fait de leur masse très faible, ils se déplacent beaucoup plus vite, à énergie égale, que les autres espèces. Ils répondent aux perturbations électromagnétiques sur des échelles de temps beaucoup plus courtes que les ions. Ce sont aussi les électrons qui, du fait de leur grande mobilité, sont responsables de la conductivité des plasmas.

\_ Les ions: Dans une ablation très puissante, les ions sont en général de composition chimique simple mais peuvent être multichargés.

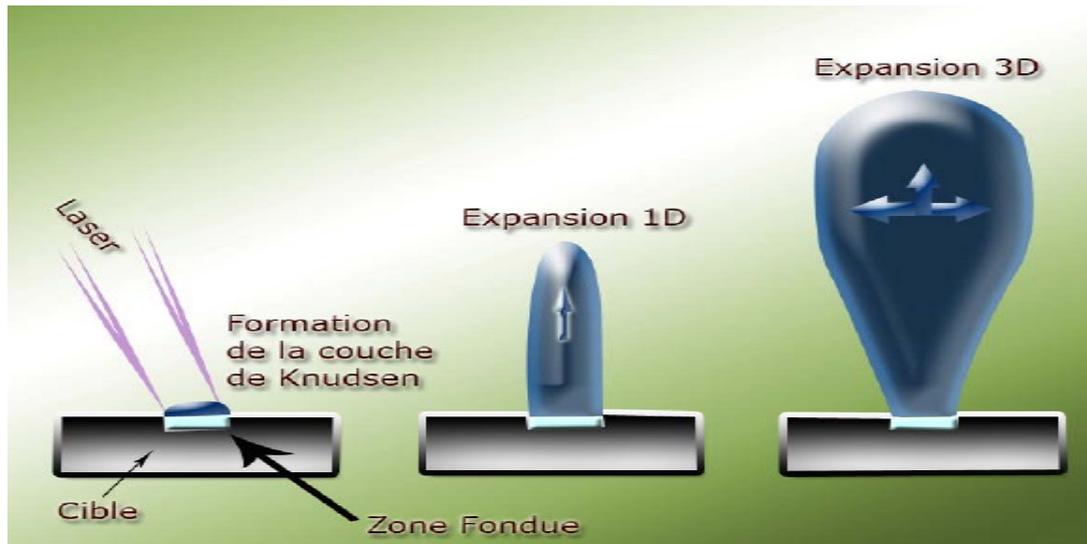
Par contre, dans les décharges réactives usuelles, les ions sont en général chargés une fois mais peuvent se présenter sous forme d'édifices moléculaires plus complexes à cause des réactions ion-molécule qui conduisent à une polymérisation dans la phase gazeuse.

\_ Les fragments moléculaires, ou radicaux libres: Un plasma réactif contient un grand nombre de fragments moléculaires qui, au bout d'un temps assez court, réagissent soit avec une autre molécule, soit avec la paroi.

\_ Les photons: Les photons sont le plus souvent émis par désexcitation des états électroniques: ils sont donc d'énergie bien définie. Les spectres de raies sont caractéristiques des espèces émissives et sont donc porteurs d'informations sur la composition du plasma.

#### **I.4.1.3.2. Expansion du plasma d'ablation Laser.**

Pour étudier la distribution des flux d'espèces dans le panache, il est nécessaire de s'intéresser à l'expansion du panache de vapeur sous vide. L'expansion du panache peut être divisée en trois phases: la formation de la couche de Knudsen suivie de l'expansion adiabatique du plasma, d'abord suivant une seule dimension (la normale à la cible), puis en trois dimensions (voir figure I.12).



*Figure I.12. Schéma des différentes étapes de l'expansion du panache consécutif à l'irradiation laser d'une cible sous ultraviolette.*

#### **I.4.1.3.3. Le principe du dépôt.**

La cible et le substrat sur lequel le film mince va être déposé sont placés en vis-à-vis dans une enceinte sous vide. Avant le dépôt, le substrat est chauffé à haute température ( $300 < T < 750^{\circ}\text{C}$ ). Le faisceau laser de haute énergie (souvent  $2\text{J}/\text{cm}^2$ ) est focalisé sur une cible en rotation du matériau massif (voir figure I.13). Le processus de dépôt du laser pulsé est un phénomène physique complexe. Ceci n'implique pas seulement l'interaction photonique de la radiation de haute énergie avec la cible solide, mais aussi la formation du plasma avec des espèces de haute énergie et le transfert du matériau arraché de la cible au travers du plasma (la plume) vers la surface du substrat. Le processus de dépôt par ablation laser pulse se fait donc en plusieurs étapes :

1. Interaction de la radiation avec la cible
2. Dynamique des matériaux ayant subi l'ablation
3. Dépôt des matériaux arrachés de la cible sur le substrat
4. Nucléation et croissance du film mince sur la surface du substrat.

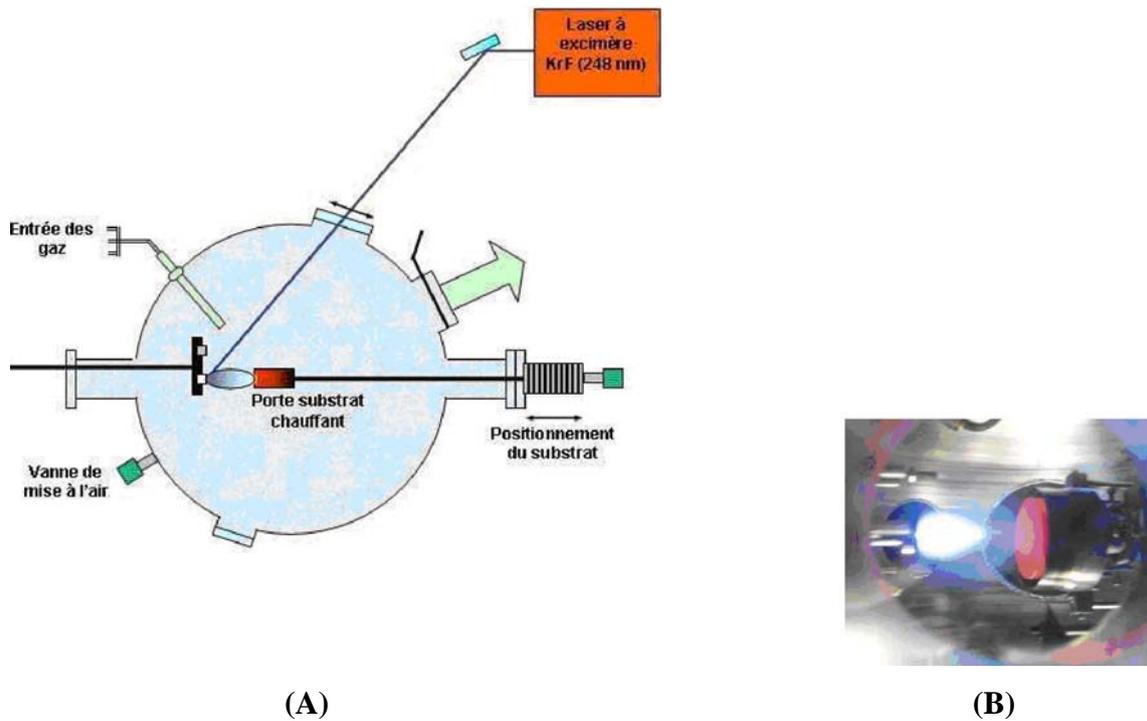
Chaque étape du processus est importante pour la qualité cristalline et épitaxiale du film, ainsi que son uniformité et l'obtention d'une faible rugosité de surface.

La première étape consiste en la destructuration du matériau de la cible sur une faible épaisseur. A une densité de flux suffisamment forte et un temps d'impulsion assez court, le

laser va transmettre son énergie aux atomes de la cible en créant un champ électrique tel que les liaisons dans le solide sont rompues. Les éléments sont ainsi dissociés de la surface de la cible et une très forte différence de potentiel va être créée. Les atomes vont alors être éjectés perpendiculairement à la surface de la cible. Le taux d'ablation instantané est fortement dépendant de la *fluence du laser* (ou énergie par unité de surface déposée par le laser) focalisée sur la cible. Les mécanismes d'ablation impliquent plusieurs phénomènes physiques complexes comme collisions, excitations thermiques, électroniques et autres.

Lors de la seconde étape, il y a formation d'un plasma et son expansion (voir image de la plume sur la figure I.13). Le matériel arraché de la cible est ainsi transmis de la cible vers le substrat d'après les lois de la dynamique des gaz. Ce plasma permet le transfert des atomes ou des ions de la cible vers le substrat. Différents paramètres jouent un rôle significatif sur la dynamique des matériaux arrachés de la cible. Tandis que la taille de l'impulsion laser et de la température du plasma ont des effets sur l'uniformité du film déposé, la *distance cible-substrat* va gouverner la propagation angulaire de l'ablation. La *pression du gaz* introduite dans l'enceinte influence aussi l'expansion de la plume. En effet, plus la pression dans l'enceinte est importante, plus la probabilité de collision entre les éléments du gaz de l'enceinte et le plasma va être grande.

La troisième étape est importante pour déterminer la qualité du film. Les atomes ou ions projetés sur le substrat vont se condenser et réagir avec l'atmosphère réactive dans le bâti, ce qui conduira à la croissance du film. Les espèces éjectées ayant une haute énergie affectent la surface du dépôt et peuvent induire différents types de dommages.



**Figure 1.13. Schéma en coupe du bâti d'ablation laser pulsé (A) et photo de la plume produite par le laser excimère (B)**

Ces espèces énergétiques arrachent des atomes de surface et une région de collision est formée entre le flux incident et les atomes arrachés. Le film croît après qu'une région thermalisée soit formée. La région sert comme une source pour la condensation des particules. Lorsque le taux de condensation est plus important que le taux de particules fournies par l'ablation, les conditions d'équilibre thermique peuvent être rapidement atteintes. La croissance du film sur la surface du substrat est ainsi obtenue par rapport au flux direct des particules arrachées de la cible et de l'équilibre thermique.

Enfin, il faut noter que la nucléation et la croissance de films cristallins dépendent aussi de plusieurs facteurs tels que la densité, l'énergie, le degré d'ionisation et le type de matériel condense ainsi que la température et les propriétés physico-chimiques du substrat. Les deux principaux paramètres thermodynamiques dans le mécanisme de croissance sont la température du substrat  $T$  et la sursaturation  $D_m$ . Ils peuvent être donnés par l'équation suivante :

$$D_m = k * T * \ln\left(\frac{R}{R_e}\right) \quad (I.1)$$

où  $k$  est la constante de Boltzmann,  $R$  est le taux de dépôt et  $R_e$  est sa valeur d'équilibre à la température  $T$  [80].

Le procédé de nucléation dépend des énergies interfaciales entre les trois phases

présentes : substrat, matériel condensé et la vapeur. L'énergie minimum à la formation du germe correspond à une valeur critique. La taille critique du germe dépend de la force motrice comme le taux de dépôt et la température du substrat. De larges germes sont caractéristiques d'une faible sursaturation. Ceci est dû à la création d'îlots isolés du film sur le substrat qui, par la suite, croissent et coalescent ensemble. Si la sursaturation augmente, la taille critique des germes diminue jusqu'à ce qu'elle atteigne le diamètre de l'atome. Il en résulte une nucléation à deux dimensions et leur forme serait des couches épitaxiées. Pour de plus large sursaturation, la nucléation couche par couche va dériver sur des couches incomplètes de croissance 3D.

Enfin, la croissance cristalline des films dépend de la mobilité de surface des atomes arrivant (ou atomes de la vapeur). Normalement, les atomes arrivant diffuseront sur plusieurs distances atomiques avant de se stabiliser et former le film. La *température de surface* du substrat détermine ainsi la capacité des atomes à diffuser. De hautes températures vont favoriser la croissance rapide de cristaux et la formation de cristaux sans défauts, tandis que de faibles températures impliquent une sursaturation importante qui favorisent des structures désordonnées ou même amorphes.

Metev et Meteva (1989) ont suggéré qu'à travers la formule N99 correspond au nombre de monocouches nécessaires pour que 99% du substrat soit recouvert. [80], l'épaisseur moyenne à partir de laquelle la croissance des films minces discontinue atteignent la continuité est donnée par :

$$N99 = 0.5 * \left(\frac{A}{R}\right)^{1/3} * \exp\left(\frac{-3E_{des} + 2E_{sd}}{3kT}\right) \quad (I.2)$$

où R est le taux de déposition (relié à la sursaturation), T est la température du substrat, A est une constante relative au matériau,  $E_{des}$  et  $E_{sd}$  sont les énergies d'activation pour la désorption des atomes arrivant et de diffusion de surface respectivement.

Dépendant des conditions expérimentales, telles que la densité de flux de plasma (déterminant le taux de déposition R) et la température du substrat, différentes structures peuvent être synthétisées allant de couches minces monocristallines, polycristallines aux couches amorphes. Ainsi, sous certaines conditions, une nucléation couche par couche est favorisée et un film plat et/ou ultrafin peut être produit. De plus, le dépôt rapide des espèces énergétiques d'ablation aident à augmenter la température de surface du substrat. Ainsi donc, la méthode PLD nécessite une plus faible température du substrat pour la croissance de films cristallins.

Le principal avantage de cette technique est donc le mécanisme d'ablation du matériau. Contrairement à l'évaporation thermique, qui produit une vapeur dépendante de la pression de vapeur des éléments de la cible, l'expulsion de matière produite sous l'impact du laser crée une plume de stœchiométrie similaire à celle de la cible. C'est ainsi que l'on comprend l'avantage de cette technique de dépôt lié à la relative facilité d'obtenir un film contenant plusieurs éléments dans les mêmes proportions stœchiométriques que dans la cible.

De plus, cette technique permet un très bon contrôle de croissance couche par couche, permettant d'obtenir une épaisseur choisie. Par changement de cible, des multicouches peuvent aussi être synthétisées.

Par exemple, les premiers super-réseaux de film supraconducteurs ont été réalisés par Norton *et al.* [81] avec les composés  $\text{BaCuO}_2/\text{SrCuO}_2$ . Des propriétés originales peuvent être étudiées comme le couplage d'échange magnétique entre différentes épaisseurs de couches ferromagnétiques et antiferromagnétiques dans les composés  $\text{SrMnO}_3/\text{SrRuO}_3$  préparés à l'aide de la méthode PLD par Padhan *et al.* [82].

#### **I.4.2. Dépôts chimiques en phase vapeur.**

Les méthodes par CVD permettent de réaliser des dépôts à partir de précurseurs gazeux qui réagissent chimiquement pour former un film solide déposé sur un substrat. Les méthodes de synthèse les plus utilisées sont :

\_ le dépôt par décomposition de composés organométalliques (MOCVD) soit à pression atmosphérique [83] ou à basse pression [84] ;

\_ le dépôt par pyrolyse d'aérosol, appelé aussi « spray pyrolysis » à partir de solutions aqueuses ou alcooliques est très employé surtout pour les oxydes car les dépôts sont élaborés sous atmosphère normale [85, 86];

\_ le dépôt par couche atomique (ALD) [87] ou epitaxiée (ALE) [88] et la photo-ALE [89];

\_ le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) [90], la photo CVD [91], et récemment le dépôt électrophorèse pour les films « nanofils » de ZnO [92].

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.

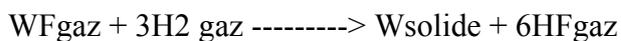
Cependant ces techniques ont l'inconvénient de donner lieu à des films contaminés par les résidus des précurseurs et celui d'avoir une température de réaction souvent élevée.

Le dépôt en phase vapeur chimique (CVD) est une méthode dans laquelle le ou les constituants d'une phase gazeuse réagissent pour former un film solide déposé sur un substrat.

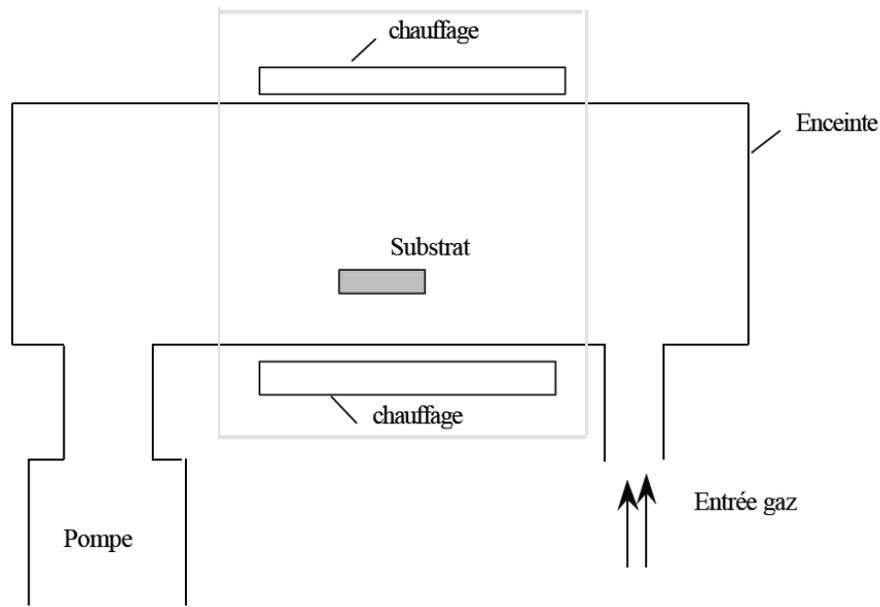
Les composés volatiles du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduits dans une enceinte où sont placés les substrats. Le film est obtenu par réaction chimique entre la phase vapeur et le substrat chauffé. Dans certains cas, une élévation de température est nécessaire pour maintenir la réaction chimique. Le CVD est un domaine interdisciplinaire, il comprend un ensemble de réactions chimiques, un processus thermodynamique et cinétique, un phénomène de transport [93]. La réaction chimique est au centre de ces disciplines: elle détermine la nature, le type et les espèces présentes. Il existe deux types de réacteurs: le réacteur à paroi chaude et le réacteur à paroi froide. Dans le cas du réacteur à paroi chaude, ce dernier est chauffé directement, ce qui permet d'opérer à plus faible pression: à peu près 75 mtorr, pour lesquels des dépôts se produisent sur les substrats, mais aussi sur les parois (technique LPCVD : Low-Pressure Chemical Vapor Deposition [94]). Dans le cas du réacteur à paroi froide, seul le substrat est chauffé, si bien que la réaction n'est effective qu'au niveau du substrat chauffé; elle se produit à pression atmosphérique. Le principe de cette méthode de dépôt est présenté dans la figure I.14 dans le cas de la paroi chaude.

A titre d'exemple, le dépôt d'un film de tungstène très réfractaire peut se faire à l'aide d'une méthode décrite par l'équation suivante :

600°C



Cette formule implique que si l'on mélange deux gaz WF<sub>6</sub> et H<sub>2</sub>, une couche de tungstène peut être obtenue. Avec la méthode CVD, il est possible de déposer des matériaux métalliques, diélectriques et composites.



*Figure I.14. Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique (CVD), réacteur à parois chaudes*

La réaction chimique peut être activée à l'aide d'un plasma. Cette méthode s'appelle "CVD plasma" ou PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). Dans ce cas, il y a création en plus de particules énergétiques [95].

La fabrication de couches minces métalliques grâce à ces méthodes s'est particulièrement développée ces dernières années. Les avantages de ce procédé sont les suivants : il est facile d'obtenir un assez grand nombre d'éléments ou de composés chimiques.

On obtient des couches de bonne qualité, un excellent recouvrement des marches, et une bonne adaptabilité dans une chaîne de production. De plus, elle offre la possibilité de réaliser des dépôts sélectifs [96], ce qui permet d'éliminer une étape de gravure et de planarisation de la surface. Les inconvénients sont les suivants : les films sont peu denses, ils sont souvent contaminés par des gaz très réactifs issus de la réaction chimique (hydrogène, fluor, chlore,...). Tous les matériaux ne peuvent être déposés par CVD, et le système de dépôt est une mise en œuvre relativement lourde.

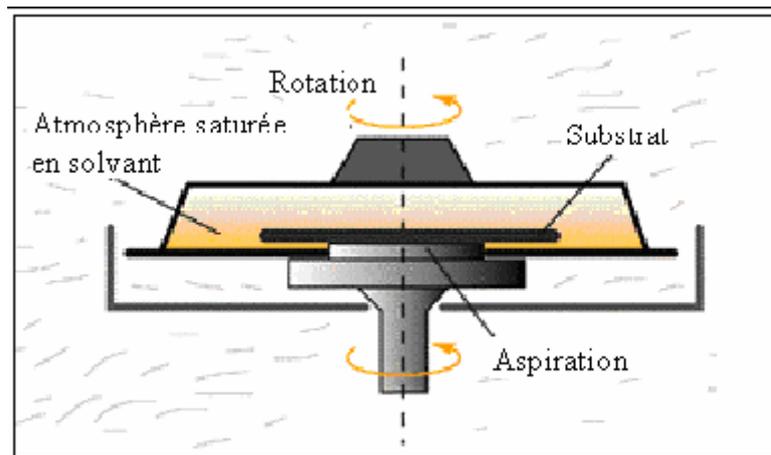
#### **I.4.2.1. Sol-gel :**

Le procédé sol-gel est l'une des voies chimiques de préparation des matériaux de type oxyde métallique tels que les céramiques et les verres. Il consiste tout d'abord en la mise au point d'une suspension stable (SOL) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces " sols " vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au

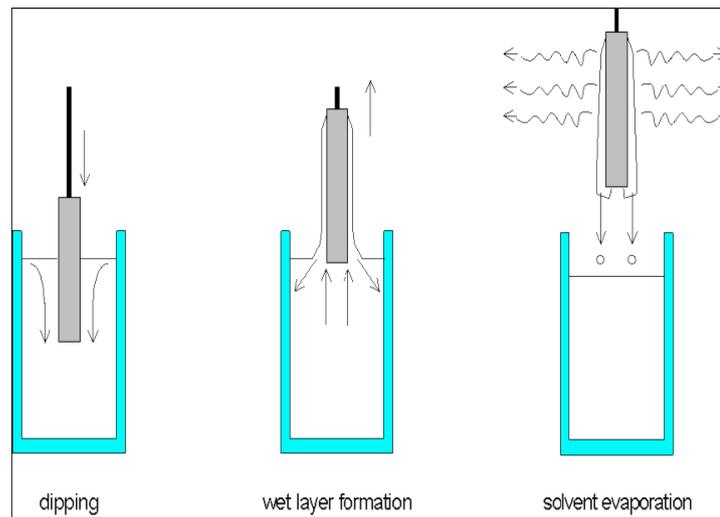
travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état " GEL ". Ces gels dits " humides " sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogel). Le dépôt proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes :

- Le " spin-coating " ou centrifugation (figure 1.15) 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 [97].
- Le " dip-coating " ou trempé (figure 1.16) est le procédé qui consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer ensuite avec une vitesse constante qui conditionne l'épaisseur du dépôt [98].

Le dépôt est ensuite séché puis recuit pour obtenir une cristallisation.



*Figure 1.15. Dispositif expérimental de dépôt par spin coating.*



**Figure 1.16. Dépôt de couches minces par dip-coating : le substrat est immergé dans la solution et remonté à vitesse constante**

Le choix d'une technique particulière de dépôt de couches minces dépend de plusieurs facteurs [99]. Les derniers sont le matériau à déposer, la vitesse de dépôt désirée, les limites imposées par le substrat, telle que la températures maximum de dépôt, l'adhérence du dépôt sur le substrat, le dépôt sur des substrats complexes ou non, la pureté du matériau envisagé pour la solution idéale et pour une solution de remplacement, aussi les considérations écologiques et la facilité d'approvisionnement du matériau à déposer.

#### **I.4.2.2. Principe général du procédé spray.**

Une solution de différents composés réactifs est déframmentée par un atomiseur en fines gouttelettes, puis projetée sur un substrat chauffé. La haute température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés [100]. L'expérience peut être réalisée à l'air libre si les constituants ne sont pas nocifs [101], et peut être préparée dans une enceinte sous un vide (environ  $50 \text{ Torr}$ ) dans le cas inverse [102]. La description de la formation des films par la méthode pulvérisation pyrolytique « Spray pyrolysis » peut être résumée comme suit:

- Formation des gouttelettes à la sortie du bec de la sonde.
- Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat chauffé par réaction de pyrolyse.

#### **a.Solutions de départ (source)**

La composition de la solution de départ est déterminée par les corps ou les réactifs dissous dans le dissolvant selon le rapport stœchiométrique prédéterminé. Comme

précurseurs, on emploie des matériaux chimiques, habituellement peu coûteux, tels que les nitrates, les chlorures et les acétates qui sont rangés dans la catégorie des réactifs [103].

L'eau distillée, ou l'alcool, est souvent employée comme dissolvant. Dans la solution de base il est nécessaire d'éliminer les problèmes de solubilité et de ségrégation de phase. où les différents composants se précipitent à des temps différents. Pour pallier à cela et obtenir des solutions homogènes, il est préconisé d'ajouter, pendant la préparation, une petite quantité d'acide (par exemple, nitrique) [104-105]. La concentration globale de la solution peut varier de  $0.01$  à quelques *moles/litre*. Notons que ce paramètre a pour effet de changer la taille moyenne des gouttes fluides éjectées [103].

D'après la littérature, quelques techniques incluent le préchauffage de la solution. Ce préchauffage peut, quelque fois, être utile et favoriser ou accélérer la réaction sur le substrat. Ceci permet d'accroître la vitesse de dépôt et d'améliorer la qualité des films résultants [102].

#### **b.Génération des gouttelettes (transport).**

L'homogénéité du matériau déposé peut être déterminée à partir de la taille des gouttelettes pulvérisées et de la concentration de la solution tandis que sa morphologie peut être également déterminée par la concentration et la vitesse des gouttelettes produites par les atomiseurs [100, 103]. Plusieurs méthodes d'atomisation ont été employées dans les études de spray pyrolyse, par exemples : pneumatique (l'air sous pression est le gaz vecteur) [106-107], ultrasonique [105], par gravitation [102] et autres.

Dans le dispositif de dépôt, la solution de base peut être véhiculée jusqu'au substrat sous l'effet de la compression d'un gaz. La conduite de gaz a deux avantages, d'une part l'écoulement peut être commandé avec beaucoup de sensibilité et d'autre part, les gaz utilisés peuvent également être employés en tant qu'éléments réactifs entrant dans la composition du matériau à déposer, tel que l'oxygène pour ZnO. Cependant, pour la plupart des semi-conducteurs composés, de l'azote  $N_2$  ou un gaz inerte est employé pour éviter les réactions chimiques entre les matériaux composés et /ou le dissolvant qui mèneraient à l'addition des impuretés. Dans certains cas, et afin d'empêcher l'oxydation des matériaux, un mélange binaire de  $N_2$  et  $H_2$  est employé en tant que gaz porteur [107].

#### **c.Réaction chimique sur le substrat (dépôt).**

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé ( $200-600^\circ C$ ), dans les conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface du substrat. Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent lieu à la formation de films

fortement adhérents [108]. On note que la réaction de décomposition en phase gazeuse, se produisant sur la surface du substrat, est une réaction endothermique qui exige des températures de substrat relativement élevées pour provoquer la décomposition des gouttelettes et activer la croissance de la couche.

---

## *Chapitre II*

*Préparation des films ZnO et  
techniques de caractérisation*

---

### II.1. Choix d'une technique de dépôt de couches minces

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

### II.2. Conditions expérimentales de dépôt.

- L'enceinte de dépôt est munie d'un hublot en quartz, positionné à 45° par rapport à la normale à la cible qui est en rotation, alors que substrat est maintenu fixe durant tout le processus de dépôt. La distance cible-substrat est fixée à environ 40 mm (ZnO) et 57 mm (AZO).
- Le groupe de pompage comporte une pompe primaire à palettes et une pompe secondaire à diffusion d'huile, ce qui permet d'atteindre un vide proche de  $5 \times 10^{-5}$  mbar avec une pression relais de  $10^{-2}$  mbar.
- Le laser utilisé dans cette étude est une source laser excimer KrF LAMBDA physic délivrant des impulsions de 25 ns à une longueur d'onde égale à 248 nm avec une fréquence de 5 Hz. la fluence laser est égale à  $2 \text{ J/cm}^2$ .
- La pression d'oxygène est environ  $10^{-2}$  mbar.
- Avant le dépôt, le substrat est chauffé à haute température ( $\sim 450^\circ\text{C}$ )

#### II.2.1. Préparation des substrats.

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

Les substrats utilisés dans ce travail sont des lames de verre de surface environ  $1 \text{ cm}^2$  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 dans l'eau distillée dans un bain ultrason pendant 15 min,

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

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

### **II.3. Préparation des cibles.**

Les cibles peuvent être de différentes natures comme des poudres pressées, des agrégats frittés, des matériaux moulés, des cristaux simples ou des feuillets métalliques. La principale différence entre ces différentes cibles réside dans la nature de l'érosion et la génération de particules. Des cibles céramiques frittées caractérisées par une forte densité et une bonne homogénéité produisent les meilleurs films. Dans notre étude, les cibles ZnO et AZO ont été fabriquées par les techniques classiques de la céramique. Les produits utilisés sont deux poudres d'oxydes ZnO (99.0% FLUKA Analytical) et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.9 % ALDRICH CHEMICAL Company). Dans un premier temps on effectue la pesée, et les quantités nécessaires sont calculées pour obtenir une pastille circulaire 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 AZO avec 3% et 5% en masse Al. Il est important de noter que la cible doit :

- avoir une très bonne tenue des 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.3. Technique de caractérisation.**

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

La technique de la diffraction des rayons X permet de déterminer principalement cristalline des couches déposée, la taille des cristallites et les contraintes internes exercées sur les films.

#### **Principe d'analyse.**

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau polycristallin, il est en partie réfléchi par certains plans atomiques cristallins (figure II.1).

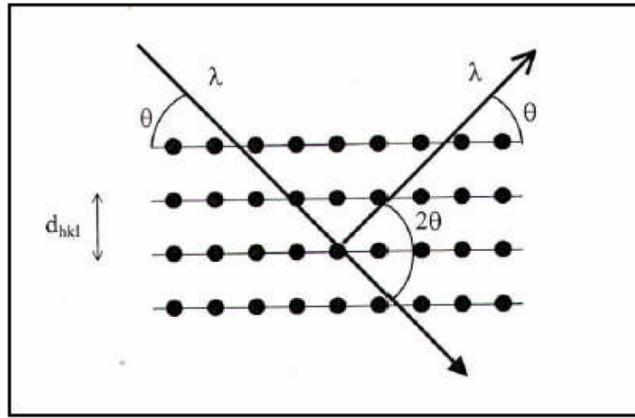


Figure. II.1. Famille de plans cristallins en condition de Bragg.

La condition de diffraction des rayons X est donnée par la loi de Bragg :

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

où  $d_{hkl}$  est la distance interéculaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h, k, l),  $\theta$  l'angle d'incidence et donc de réflexion par rapport à ces plans et,  $\lambda$  la longueur d'onde des photons X, incidents.

Le diffractogramme est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle  $2\theta$  formé avec le faisceau incident. Le dépouillement du diffractogramme permet de remonter à un grand nombre d'informations sur les caractéristiques structurales et microstructurales de l'échantillon telles que la structure cristalline, la taille des cristallites, les contraintes et la texture [109].

Les positions angulaires des raies de diffraction sont caractéristiques des paramètres du réseau cristallin, ce qui permet donc de remonter au réseau cristallin de chacune des phases cristallisées de l'échantillon.

Les positions angulaires et les intensités des raies de diffraction X de la plupart des matériaux connus ont été étudiées et répertoriées dans des bases de données. La comparaison d'un diffractogramme expérimental avec ces données permet de définir la nature de chaque phase constitutive de l'échantillon.

Dans le cadre de notre la présente étude, le diffractomètre utilisé est de marque BRUKER - AXS type D8. Les rayons-X sont été 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 d'accélération de 40kV et un courant de 40 mA (figure II.2).



*Figure. II.2. diffractomètre de marque BRUKER - AXS type D8.*

Le spectre de DRX d'une poudre de ZnO stœchiométrique standard, selon fiche JCPDS N° 36-1451 (figure II.3), est présenté sur la figure II.4 [110].

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

Figure II.3 : Fiche JCPDS de ZnO.

Ce spectre de diffraction X propre au composé ZnO constitue une référence pour l'identification des pics de diffraction enregistrés sur les échantillons ZnO et AZO soumis à l'étude.

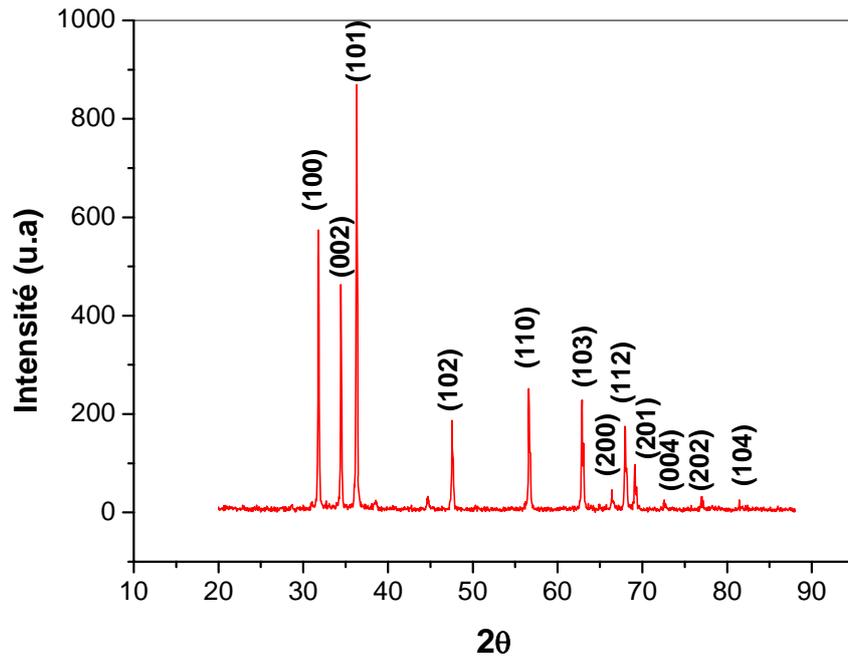


Figure.II.4. Spectre de diffraction des rayons-X d'une poudre de couche mince de ZnO[110].

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

La taille des grains des films des différents échantillons a été déduite tout d'abord à partir des spectres de diffraction des rayons X en utilisant la relation de Scherrer [111,112].

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cdot \cos\theta}$$

où :

D est la taille des grains ( $[D] = \text{nm}$ ),  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau de rayons X,  $\theta$  est l'angle de diffraction et  $\beta$  est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian (figure II.5).

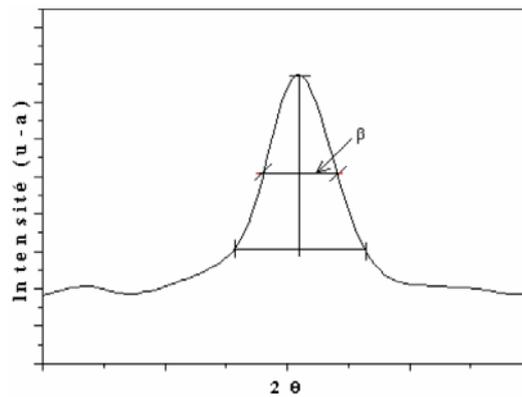


Figure II.5. Illustration montrant la définition de  $\beta$  à partir du pic de diffraction des rayons X

### Détermination des contraintes.

L'effet des contraintes se traduit sur les diffractogrammes par un déplacement des pics de diffraction. La comparaison entre les fiches J.C.P.D.S. et l'enregistrement expérimental des spectres dans les échantillons permet de déterminer les paramètres de mailles. En effet à chaque angle de diffraction correspond des plans atomiques (h, k, l) de distance interréticulaire donnée d par la formule de Bragg. Dans le cas du composé ZnO de structure hexagonale, la distance  $d_{hkl}$  qui correspond aux indices h, k et l est reliée aux paramètres de la maille par la forme suivante :

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

a et c étant les paramètres de maille.

De cette formule, on peut déterminer le paramètre c en prenant dans la mesure du possible les plans pour lesquels  $h=k=0, l=2$ .

La mesure des paramètres de la maille donne une indication sur l'état des contraintes à l'intérieur des couches déposées, sachant que le paramètre c de ZnO en l'absence de contraintes admet une valeur  $c_0 = 5.205 \text{ \AA}$ .

Les contraintes internes peuvent être calculées à partir des expressions suivantes [113] :

$$\sigma = 2C_{13} - \left( \frac{(C_{11}+C_{12})C_{33}^{\text{couche}}}{C_{13}} \right) \epsilon_{zz} ;$$

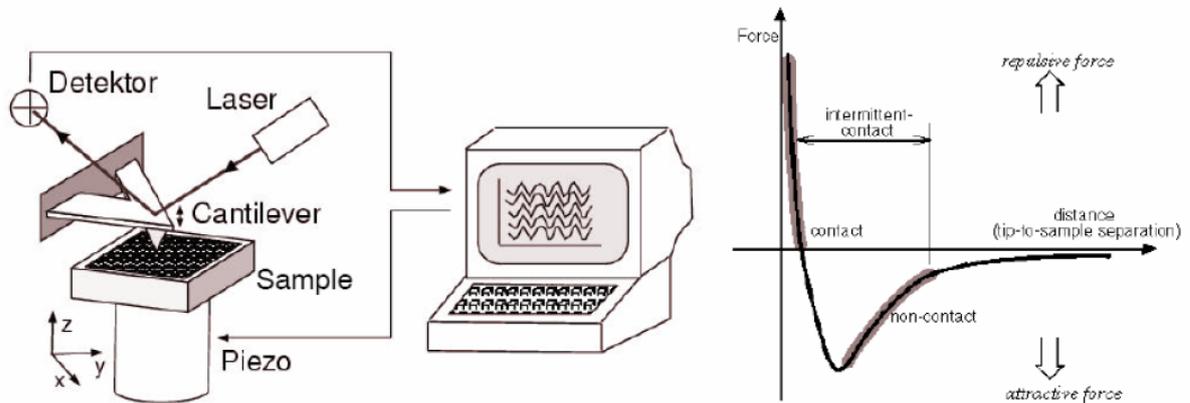
$$\text{avec } C_{33}^{\text{couche}} = \frac{0.99 C_{33}^{\text{cristal}}}{(1-\epsilon_{zz})^4} \text{ et } \epsilon_{zz} = \frac{c_0 - c}{c_0}$$

$C_{ij}$  sont les constantes élastiques de ZnO qui admettent les valeurs suivantes [113]:

$C_{11} = 209.7$  GPa,  $C_{12} = 121.1$  GPa,  $C_{13} = 105.1$  GPa,  $C_{33} = 210.9$  GPa.

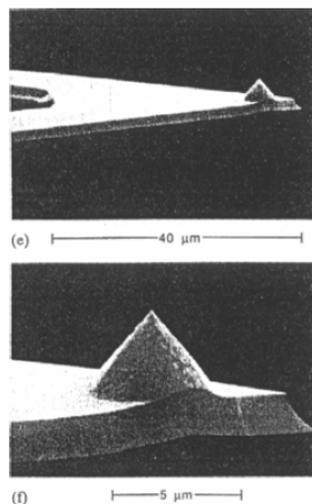
### II.3.2. Microscopie à force atomique (AFM)

Le principe de microscope à force atomique l'AFM consiste à déplacer une pointe située au bout d'un levier à la surface d'un échantillon qui peut être conducteur ou non conducteur (figure II.6). Cette surface d'échantillons.



*Figure II.6. Schéma de principe d'un AFM.*

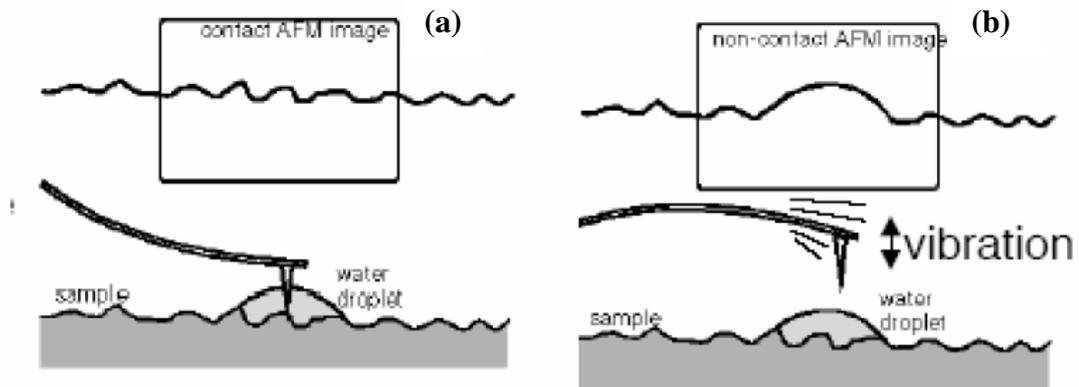
La déflexion du levier, résultant des forces d'interaction pointe/surface est enregistrée à l'aide d'un laser et d'un détecteur (figure II.6). L'image, obtenue par microscopie électronique MEB d'une pointe AFM est reportée sur la figure II.7. Le rayon en bout de pointe est de l'ordre de 20 à 60 nm alors que la constante de raideur du levier varie de 0.5 à 0.006 N/m. Les forces d'interaction mesurées sont de l'ordre de  $10^{-6}$  à  $10^{-8}$  N.



*Figure II.7. Image d'une pointe AFM fabriquée en Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.*

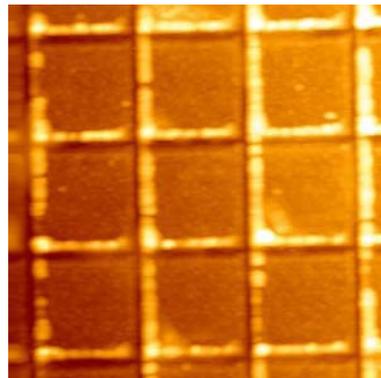
La figure II.8 indique également, selon la distance pointe / surface, le type de force qui s'exerce sur la pointe (attractive ou répulsive). Ces forces peuvent avoir des origines diverses.

Il peut s'agir de force de type Van der Waals, de forces magnétiques, électrostatiques ou encore capillaires selon la nature de l'échantillon analysé. On distingue deux modes d'utilisation de l'AFM et qui sont schématisés sur la figure II.8. Le mode contact (forces répulsives) correspond au cas où la pointe est systématiquement en contact doux avec la surface. Par contact doux, il faut comprendre un contact tel que les forces de contact soient inférieures en norme aux forces de liaison qui existent au sein de l'échantillon. Le mode vibrant utilise une pointe en vibration permanente de telle sorte que la pointe touche l'échantillon uniquement au plus bas de la déflexion. Ce mode permet une résolution latérale meilleure (1 à 5 nm) et permet d'analyser des échantillons mous.

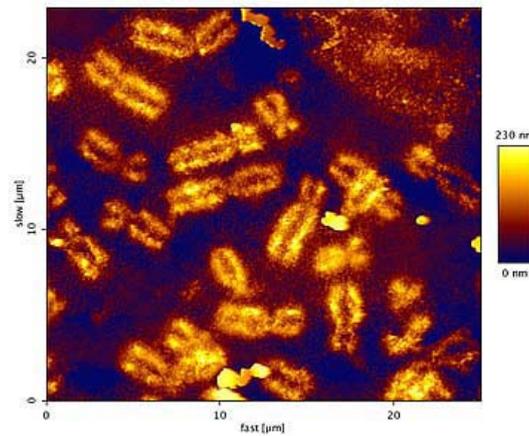


*Figure II.8. Mode contact (a) et mode vibratoire (b) en AFM.*

La résolution verticale d'un AFM est inférieure à 1 Å. Deux images obtenues par AFM sont reportées sur les figures II.9 et II.10.



*Figure II.9. Grille d'or ( $3.5 \times 3.5 \mu\text{m}$ ) avec une échelle verticale de 0 à 150 nm obtenue par AFM en mode contact.*



*Figure II.10. Chromosomes humains visualisés par AFM en mode vibratoire.*

La morphologie de surface des couches élaborées a été analysée à l'aide d'un microscope à force atomique (PACIFIC NANOTECHNOLOGY) en mode contact. La résolution de l'appareil est de  $2\mu\text{m}$  en X et Y. Les leviers utilisés sont en nitrure de silicium.

### II.3.3. Analyse RBS.

#### a) Principe de la spectroscopie RBS.

La spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford RBS est basée sur la mesure des énergies des particules rétrodiffusées lorsqu'on bombarde un matériau par un faisceau d'ions de haute énergie (de 1 à 5 MeV). Il s'agit d'une méthode quantitative qui permet d'identifier et de quantifier les différents constituants d'une couche mince, sur une épaisseur de plusieurs centaines d'Angströms. Un accélérateur Van de Graaf génère des particules  $^4\text{He}^+$  monocinétiques. Les particules incidentes sont rétrodiffusées élastiquement par les atomes de la couche, leur direction et leur énergie sont alors modifiées. Connaissant l'énergie des ions rétrodiffusés, il est possible d'en déduire la nature de l'élément sondé, la composition les éléments et l'épaisseur de la couche. Le schéma de principe de la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) est représenté sur la figure II.11. Le spectre obtenu donne pour chaque élément détecté un pic dont la largeur et l'aire sont proportionnelles respectivement à l'épaisseur  $x$  de la couche au nombre d'atomes par unité de surface (figure II.12). Les trois paramètres les plus importants sont le facteur cinématique  $K$ , la perte d'énergie  $\Delta E$  et l'aire du pic  $A$ . En effet, ces derniers permettent d'identifier la nature de l'élément analysé, l'épaisseur de la couche ( $x$ ) et surtout le nombre d'atomes par unité de surface.

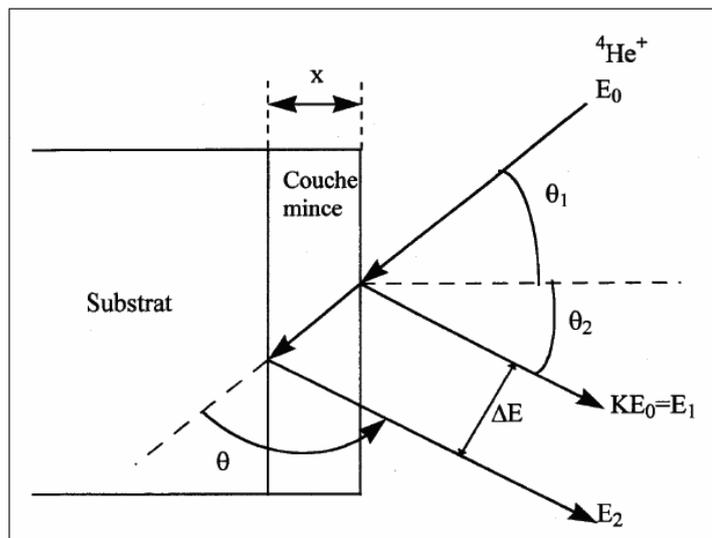


Figure II.11: Schéma de principe de la spectroscopie de Rutherford RBS.  $E_0$  correspond à l'énergie des particules incidentes avant la collision,  $E_1$  est l'énergie d'un ion rétrodiffusé à la surface de la couche mince et  $E_2$  est l'énergie d'un ion rétrodiffusé après avoir parcouru l'épaisseur  $x$  de la couche mince.

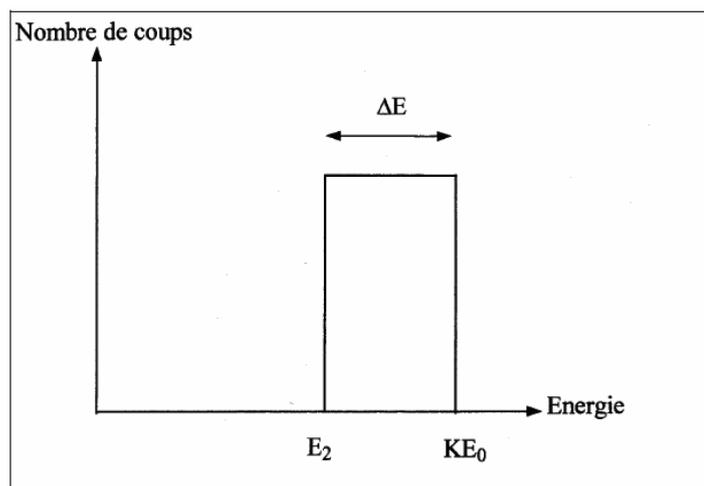


Figure II.12. Spectre RBS théorique d'une couche mince constituée d'un seul élément.

1- Le facteur cinématique  $K$ .

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

$$E_1 = k.E_0$$

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

$$K = \frac{E_1}{E_0} = \left\{ \frac{\left[ 1 - \left( \frac{M_2}{M_1} \right)^2 \cdot \sin^2 \theta \right]^{1/2} + \left( \frac{M_2}{M_1} \right) \cos \theta}{1 + \left( \frac{M_2}{M_1} \right)} \right\}^2$$

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

### 2- La perte d'énergie $\Delta E$

L'ion rétrodiffusé à la surface de la couche possède une énergie  $E_1 = k.E_0$ ,  $E_2$  est l'énergie de l'ion rétrodiffusé après avoir parcouru l'épaisseur  $x$  de la couche. Le spectre RBS donne pour chaque élément un pic qui est caractérisé par une perte d'énergie  $\Delta E$ . Celle-ci est donnée par la relation suivante:

$$\Delta E = k.E_0 - E_2 = [\varepsilon].N.x$$

$N$  est le nombre d'atomes par unité de surface et  $[\varepsilon]$  est le facteur de section efficace d'arrêt. Ce dernier est relié à l'angle  $\theta_1$  (angle entre le faisceau d'ions incidents et la normale à la couche) et à l'angle  $\theta_2$  (angle entre la normale à la couche et la trajectoire d'un ion rétrodiffusé) par la relation suivante:

$$[\varepsilon] = \frac{1}{N} \left[ \left( \frac{K}{\cos \theta_1} \right) \frac{dE}{dx} \Big|_{in} + \left( \frac{1}{\cos \theta_2} \right) \frac{dE}{dx} \Big|_{out} \right]$$

$\frac{dE}{dx} \Big|_{in}$  et  $\frac{dE}{dx} \Big|_{out}$  représentent les pertes d'énergie lorsque les ions traversent la couche respectivement vers l'intérieur et vers l'extérieur. Ainsi, à partir de la perte d'énergie  $\Delta E$  et du facteur de section efficace d'arrêt, il est possible de déterminer l'épaisseur  $x$  de la couche.

### 3- L'aire du pic.

Pour chaque élément, l'aire du pic  $A$  est reliée au nombre  $N$  d'atomes par unité de surface et est donnée par la relation suivante:

$$A = \sigma . \Omega . Q . N . x$$

$\sigma$  est la section efficace,  $\Omega$  est l'angle solide sous-tendu par le détecteur et  $Q$  est le nombre d'ions incidents heurtant la couche mince. Connaissant le nombre d'atomes  $N$  par unité de surface pour chaque élément constituant la couche, il est possible de déterminer la

composition de la couche, le rapport atomique étant proportionnel au rapport des aires des pics:

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{A_A \sigma_A}{A_B \sigma_B}$$

$N_A$  est le nombre d'atomes de l'élément A par unité de surface,  $N_B$  est le nombre d'atomes de l'élément B par unité de surface,  $A_A$  et  $A_B$  sont respectivement les aires des pics correspondant à l'élément A et à l'élément B.

L'aire du pic est proportionnelle à la section efficace. Ainsi, la section efficace différentielle s'exprime par la relation suivante:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \cdot \frac{4}{\sin^4 \theta} \cdot \frac{\left\{ \left[ 1 - \left( \frac{M_1}{M_2} \right) \cdot \sin \theta \right]^2 \right\}^{1/2} + \cos \theta}{\left[ 1 - \left( \frac{M_1}{M_2} \right) \cdot \sin \theta \right]^2}^{1/2}$$

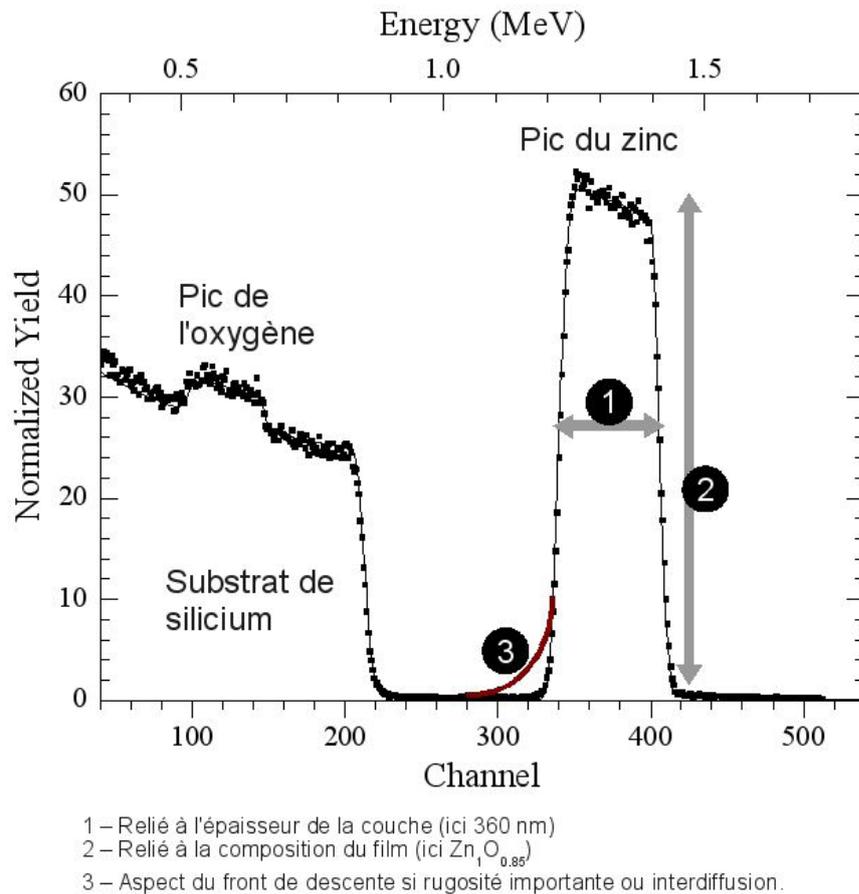
Z représente le numéro atomique.

La section efficace différentielle est donc proportionnelle au carré du numéro atomique (étant la charge élémentaire d'un électron). Ainsi, plus Z est grand, plus l'aire est grande.

La spectroscopie RBS est une méthode d'analyse élémentaire non destructive particulièrement bien adaptée pour l'étude des couches minces. Elle permet une analyse quantitative simultanée de tous les éléments présents dans la couche. La forme des pics caractéristiques de chaque élément peut indiquer l'existence d'éventuels gradients de concentration. La limite de sensibilité de cet est de quelques pourcents et est fonction du numéro atomique.

La figure II.13 représente un spectre RBS typique d'un film mince ZnO sur silicium. Les différents pics détectés permettent d'identifier les éléments contenus dans le film mince. Les éléments sont séparés grâce à leur position en énergie. Le rapport des hauteurs respectives des pics de rétrodiffusion permet d'obtenir la composition relative de chaque élément. La largeur d'un pic est liée à l'épaisseur sur laquelle l'élément est présent. Enfin, un front de descente présentant une sorte de queue indique une dispersion en énergie des ions rétrodiffusés causée soit par une rugosité de surface importante ou par des phénomènes d'interdiffusion entre les éléments du film mince et du substrat.

Les spectres énergétiques RBS sont simulés à l'aide du programme universel rump.



*Figure II.13. Spectre RBS typique d'une couche mince de ZnO/Silicium.*

#### b) Conditions expérimentales

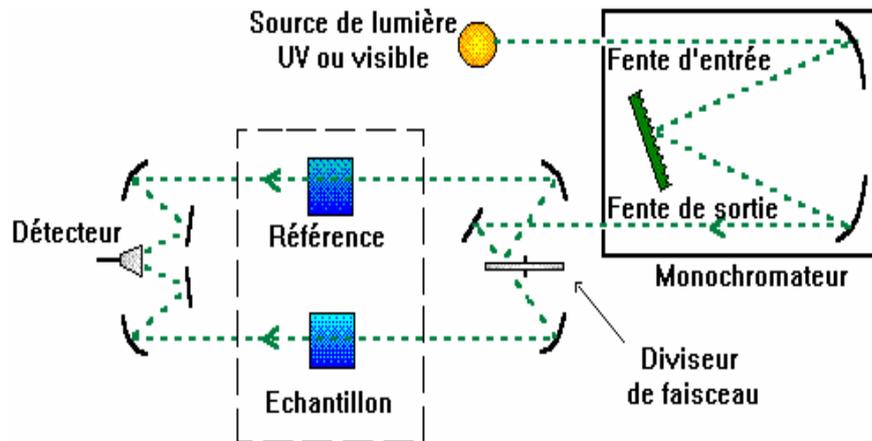
- Energie : 2MeV
- Faisceau : 4He+
- Courant du faisceau  $\cong$  50 nano ampère
- Angle de détection : 165°
- Incidence normale «  $\phi=0$  »
- FWHM  $\cong$  45°
- Charge  $\cong$  5-7  $\mu$ Coulombs

#### II.3.4. Caractérisation optique.

Comme déjà indiqué précédemment, l'oxyde de zinc présente des propriétés optiques intéressantes pour diverses applications, en particulier en optoélectroniques.

L'étude des propriétés optiques des échantillons permet de déterminer le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite, l'énergie d'Urbach et l'indice de réfraction [114].

Les spectres de transmission ont été enregistrés sur un spectrophotomètre UV-Vis de type UV-310 PC-SHIMADZU à double faisceau. Ce dernier est constitué de lampes comme source lumineuse, de monochromateur pour sélectionner la longueur d'onde et de détecteurs. Ce spectrophotomètre est équipé d'un double faisceau qui permet de soustraire l'influence du substrat et d'acquérir le spectre de transmission de la seule couche étudiée. Le principe de fonctionnement de l'appareil de mesure est représenté sur la figure II.14.



*Figure II.14. Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.*

On a utilisé la méthode de Swanepoel [115] qui permet la détermination des caractéristiques optiques à partir du spectre de transmission enregistré dans le domaine de l'ultraviolet et du visible. La mesure du spectre référentiel est effectuée pour une lame de verre qui est transparente optiquement dans la gamme spectrale considérée. La mesure proprement dite est réalisée pour les échantillons constitués du film AZO et du substrat en verre. La gamme spectrale s'étend de la longueur d'onde  $\lambda = 200$  à  $800$  nm avec une résolution de  $5$  nm. Les spectres obtenus représentent la variation relative de la transmittance  $T$  optique de la couche en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$ .

Le graphique de la figure II.15 donne l'exemple d'un spectre de transmission mesuré sur une couche d'oxyde de zinc déposée sur un substrat en verre.

On définit  $T_{\text{moy}}$  comme la valeur de la moyenne de la transmission dans le domaine du visible ( $400$  nm à  $800$  nm).  $T_{\text{moy}}$  est égale à  $90\%$  dans le cas de la figure II.15.

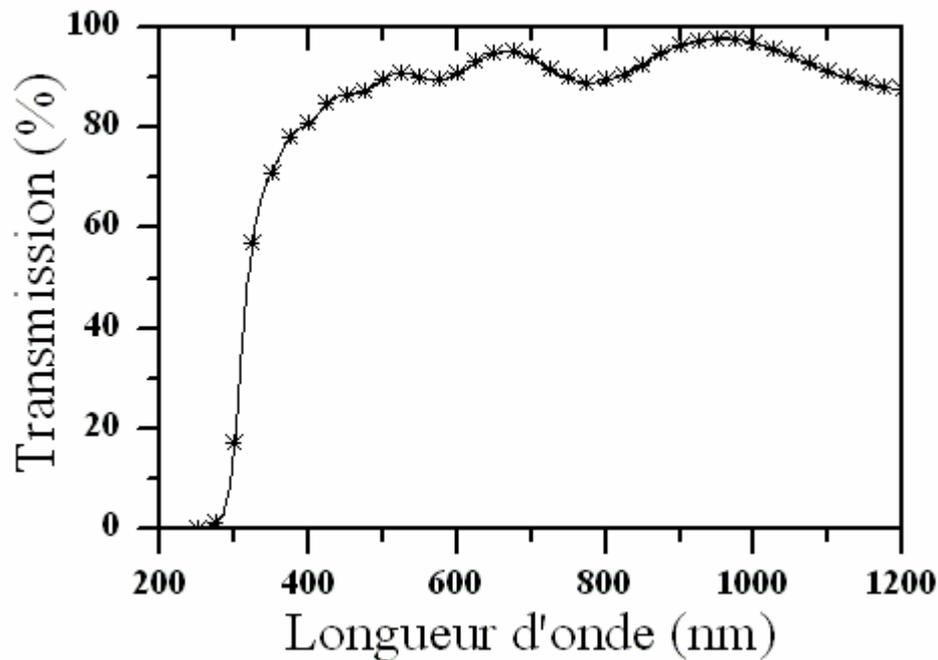


Figure II.15. Spectre de transmission optique d'une couche d'oxyde de zinc déposée sur du verre.

A partir du spectre de transmission de la couche mince on peut calculer les coefficients d'absorption  $\alpha$  et d'extinction  $k$  du matériau qui la constitue, en utilisant les deux relations suivantes :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{T(\%)}$$

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi}$$

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

La détermination du gap optique  $E_g$  est basée sur le modèle proposé par Tauc [118], où  $E_g$  est relié au coefficient d'absorption par :

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$$

$A$  est une constante reflétant le degré de désordre de la structure solide amorphe,  $E_g$  est exprimé en eV,  $h\nu$  est l'énergie du photon en eV ( $h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{\AA})}$ ).

En traçant  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$ , on peut déterminer par extrapolation jusqu'à  $(\alpha h\nu)^2 = 0$ , la valeur du gap optique  $E_g$  (figure II.16).

Un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie de queue d'Urbach. D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [119]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{hv}{E_g}\right)$$

En traçant  $\ln \alpha$  en fonction de  $hv$ , on peut accéder à la valeur de  $E_g$  (figure II.17).

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{hv}{E_g}$$

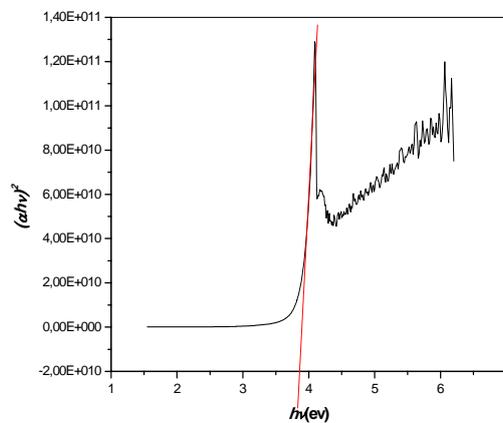


Figure II.16. Détermination du gap d'énergie par extrapolation à partir de la variation de  $(ahv)^2$  en fonction de  $hv$ .

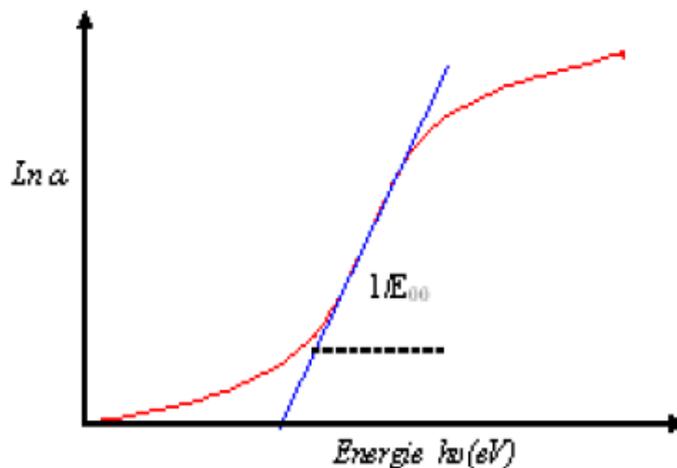


Figure II.17 : Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de  $\ln \alpha$  en fonction de  $hv$ .

Les constantes physiques utilisées dans les calculs sont données dans la figure III.19.

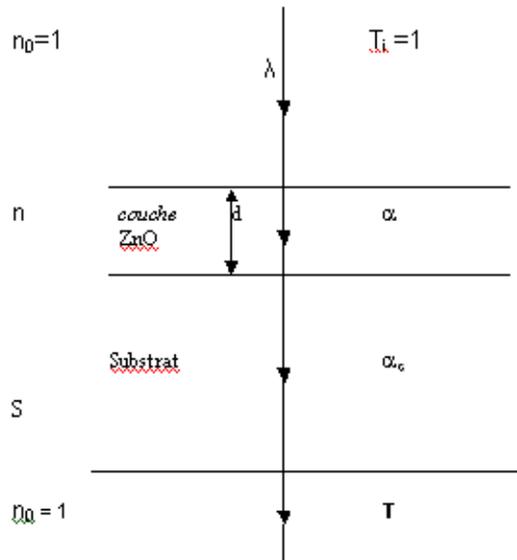


Figure II.18. Système d'une couche mince absorbante sur un substrat transparent épais.

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 alors 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'onde 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 (FigureIII.18). L'épaisseur de la couche est déterminée à partir de la relation suivante [120,121] :

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)}$$

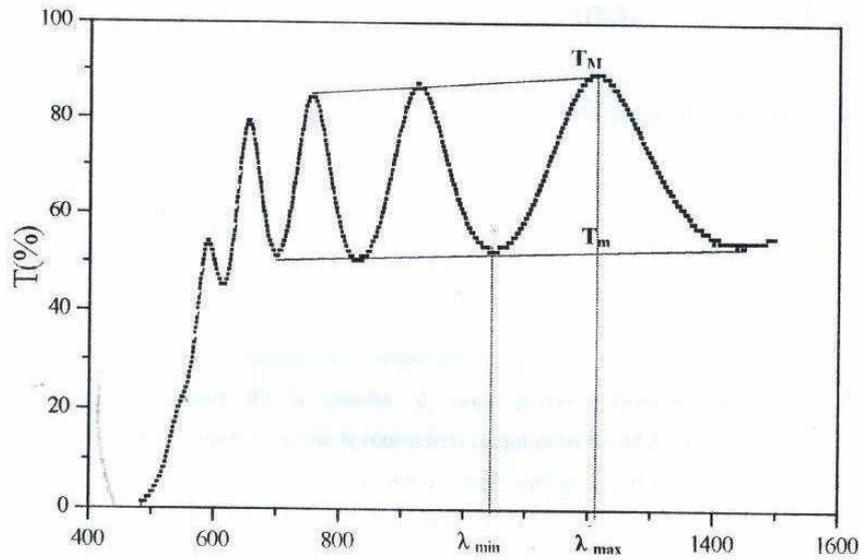
Les indices de réfraction  $n_1$  et  $n_2$  de la couche pour les longueurs d'onde  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  sont tirés de la relation :

$$n_{1,2} = [N + (N^2 - S^2)^{1/2}]^{1/2}$$

S : indice de réfraction du substrat

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

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



**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 [122]:

$$n^2 = \frac{3}{\sqrt{E_g/20}} - 2$$

n est indice de réfraction de la couche à analyser et E<sub>g</sub> son gap optique.

E<sub>g</sub> : gap optique

---

## *Chapitre III*

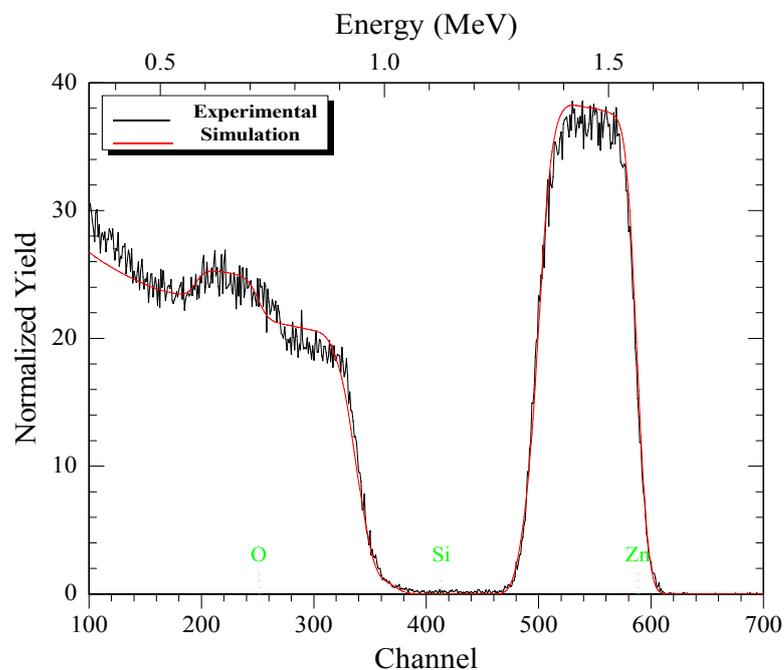
### *Résultats et discussions*

---

### III.1. Analyse par RBS.

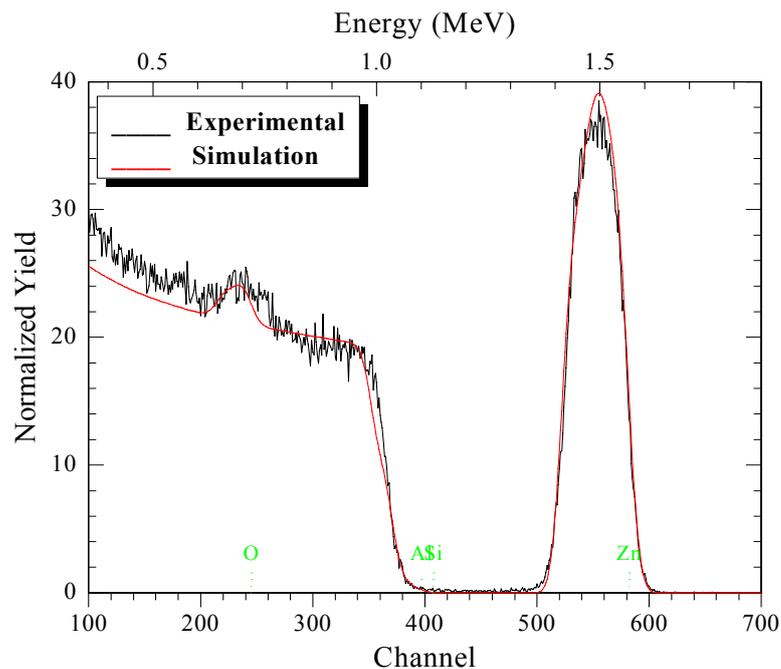
L'oxyde ZnO est non stœchiométrique quand il est sous forme de couches minces et selon la littérature sa composition influe énormément sur ses caractéristiques physico-chimiques. Il devient donc légitime de s'interroger sur la proportion des éléments présents. Les spectres énergétiques obtenus par la méthode RBS permettent de déterminer, en plus de l'épaisseur du film, la proportion d'oxygène et de zinc, formant la couche non dopée, et aussi la teneur de l'élément dopant Al.

La figure III.1.a montre un exemple de spectre RBS expérimental et simulé d'une couche mince d'oxyde de zinc non dopée 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 Si du substrat. La simulation de ce spectre a permis d'estimer à 370 nm l'épaisseur de la couche ZnO et 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 non stœchiométrique avec un manque d'oxygène et donc un excès de zinc.



*Figure III.1.a. Spectre RBS expérimental et simulé d'une couche mince d'oxyde de zinc déposé sur un substrat Si(100).*

La figure III.1.b représente le spectre d'analyse RBS enregistré dans une couche mince d'oxyde de zinc dopé 3 %at aluminium et déposée sur un substrat de Si(100) (échantillon AZO3). On voit clairement que l'aspect du spectre RBS est analogue à celui de la figure III.1.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 40.5 % O, 57 % Zn et 2.5 % Al. Il est intéressant de constater que c'est le zinc qui est toujours en excès et que la concentration atomique de l'aluminium est très proche de sa valeur nominale. Cependant, la couche AZO3 admet une épaisseur égale à environ 210 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 proportionnelle à l'épaisseur renfermant ces éléments.

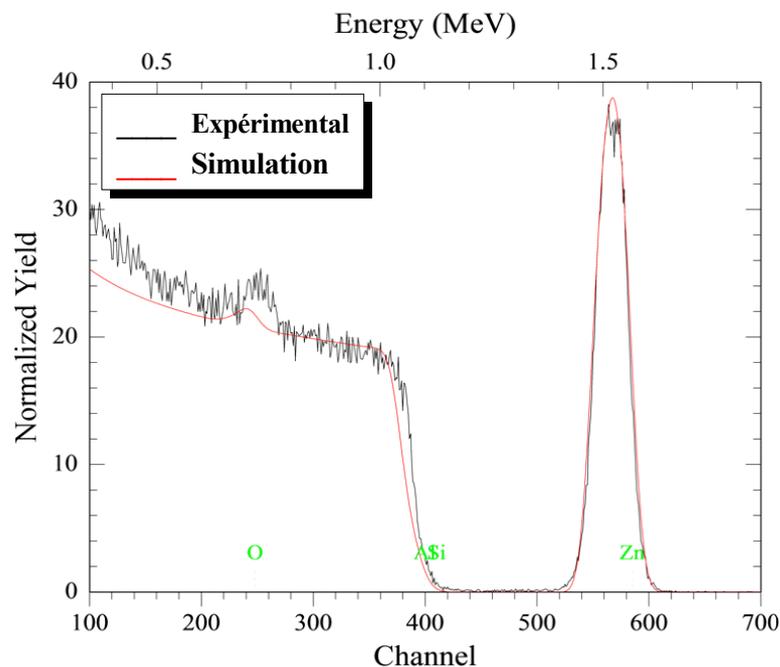


**Figure III.1.b. Spectre RBS expérimental et simulé d'une couche mince d'oxyde de zinc dopé 3%at. aluminium AZO3 et déposée sur du substrat Si(100).**

La figure III.1.c montre le spectre RBS correspondant à l'échantillon AZO5 formé couche mince d'oxyde de zinc dopé au 5 %at. aluminium déposée sur un substrat de Si(100). D'une façon analogue aux ces précédents, la simulation RBS a abouti à la valeur de l'ordre de 120 nm

pour l'épaisseur du film AZO5 et aux concentrations atomiques 63.6 % Zn, 31.7 % O et 4.7 % Al. Ces dernières confirment l'excès de zinc par rapport à la composition stœchiométrique et la concentration atomique nominale de Al 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.1.c. Spectre RBS expérimental et simulé de l'échantillon AZO5 formé d'une couche mince d'oxyde de zinc dopé à aluminium (5%at.) sur un substrat Si(100).**

Les spectres des figures III.1 sont constitués des signaux relatifs au zinc (~1.5 MeV), au silicium (~ 1.1 MeV), au aluminium (~ 1 MeV) et à l'oxygène (~ 0.7 MeV).

La distribution des atomes Al 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.

Après avoir effectué les caractérisations RBS nécessaires à la détermination des épaisseurs et de la composition quantitative des éléments Zn, O et Al formant les couches minces ZnO et AZO, ou procède maintenant à l'analyse structurale des échantillons élaborés par le procédé PLD.

## III.2. Analyse par diffraction des rayons X

### III.2.1. Effets du dopage

#### III.2.1.1 Substrat de verre

Les couches minces ZnO présentent généralement une structure de type wurtzite. Sur la figure III.2 sont présentés les diffractogrammes des couches d'oxyde de zinc ZnO, non dopé et dopé aluminium (AZO), déposées sur des substrats de verre. Deux pics de diffraction sont enregistrés pour des angles de diffraction égaux à  $2\theta$  de  $34,4$  et  $72,4^\circ$ . Ces pics correspondent aux plans de diffraction (002) et (004) de la structure hexagonale wurtzite respectivement. Comme il a été prouvé par d'autres chercheurs [123, 124], les couches AZO présentent une croissance préférentielle suivant l'axe cristallographique C. On remarque également que l'intensité du pic (002) diminue avec le dopage. Ceci atteste de l'amélioration de la qualité cristalline des couches ZnO et AZO.

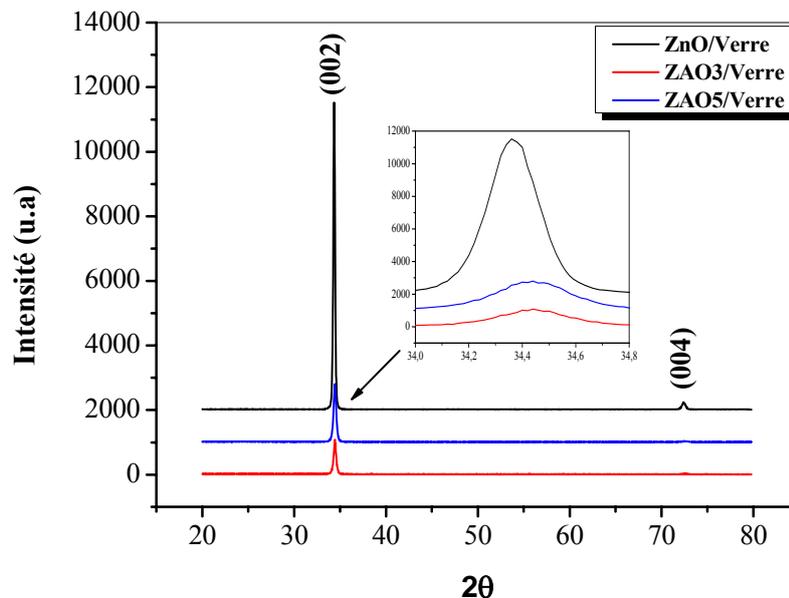


Figure III.2. Spectres de diffraction des rayons X ( $\theta$ - $2\theta$ ) des couches minces ZnO et AZO déposées sur un substrat de verre.

De plus, aucun pic relatif à Al ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$  n'a été observé dans les couches AZO. A partir de ces diagrammes de diffraction, on peut conclure que l'incorporation de l'aluminium comme élément dopant n'affecte pas le réseau du ZnO (dans le cas d'une cible avec 3 et 5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en masse). Ce résultat est en bon accord avec les travaux de Tang et al [125].

Pour ZnO pur, le pic (002) apparaît à  $34.36^\circ$ , alors que pour les échantillons AZO dopés 3 et 5% atomique Al les pics (002) se positionnent à  $34.44^\circ$ . Les pics de DRX se déplacent vers les fortes valeurs de  $\theta$  avec le dopage en aluminium des films AZO. Ce décalage angulaire correspond à une diminution du paramètre  $c$ , c'est à dire de la distance inter réticulaire qui est égale à  $c/2$  pour la famille des plans (002) dans la structure hexagonal wurtzite. Les valeurs du paramètre  $c$  de la maille, déduite à partir de la DRX des films ZnO et AZO, varient entre 0.5208 et 0.5220 nm (tableau III.1). Elles sont légèrement supérieures à la valeur 0.51948 nm correspondant à la poudre ZnO selon les fiches JSPDS.

**Tableau III.1. Variation des paramètres du réseau cristallin des films minces ZnO et AZO déposés sur substrat de verre.**

films	$2\theta(^\circ)$	Taille des grains (nm)	Distance inter réticulaire (nm)	Contrainte (GPa)	Paramètre de la maille $c$ (nm)
ZnO	34.36	37	0.2610	-0.6709	0.5220
3 %at. Al: ZnO	34.44	27	0.2604	-0.1342	0.5208
5 %at. Al: ZnO	34.44	25	0.2604	-0.1342	0.5208

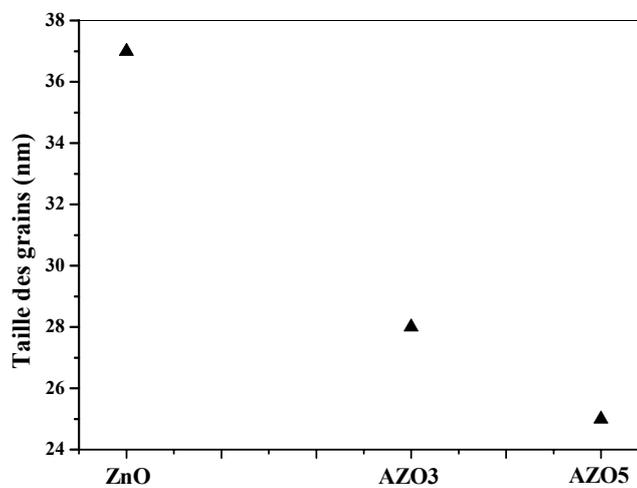
Cette diminution du paramètre de réseau est produite très probablement par l'incorporation des atomes Al ( $\text{Al}^{+3}$ ) dans les sites substitutionnels Zn ( $\text{Zn}^{+2}$ ) dans la couche formée [126-128]. Comme le rayon de l'ion  $\text{Al}^{+3}$  (0.53 Å) est plus faible que celui de l'ion  $\text{Zn}^{+2}$  (0.72 Å), cette substitution conduit à une contraction du réseau. D'après la littérature [129, 130], le paramètre cristallographique  $c$  croît ou diminue en fonction des paramètres expérimentaux de croissance des films minces AZO. Il est à noter que la diminution de la distance inter-réticulaire a pour effet de diminuer l'indice de réfraction du film. Aussi, le dopage par Al affecte la qualité cristalline qui se traduit par l'accroissement de la largeur à mi-hauteur des pics DRX avec la teneur Al.

Ceci indique qu'il y a une mauvaise cristallinité suivant l'orientation  $c$  et une réduction de la taille des grains des films. La taille des grains est calculée en utilisant la formule de Debye-Scherrer. Cette décroît, d'environ 37 à 25 nm quand la concentration atomique de l'aluminium varie de 0 à 5%.

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 [131].

La variation de la taille des grains en fonction du pourcentage d'aluminium des films AZO déposés sur substrat en verre est représentée sur la figure III.3. On remarque que la taille des grains des films AZO diminue avec le dopage en aluminium.

La couche mince non dopée ZnO présente des grains de taille plus grande, caractérisée ainsi par une meilleure cristallinité par rapport aux autres couches dopées l'aluminium AZO.



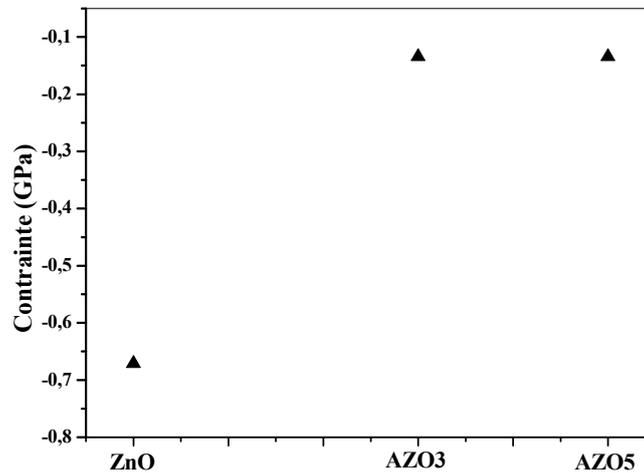
**Figure III.3. Variation de la taille des grains des couches minces ZnO et AZO déposée sur un substrat en verre en fonction du taux de dopage aluminium.**

Les contraintes dans les films ont été estimées à partir des spectres de diffraction des rayons X en exploitant le décalage de la position du pic (002). Les détails du calcul ont été présentés dans le chapitre précédent relatif aux techniques expérimentales. La variation de la contrainte en fonction du dopage d'aluminium est rapportée sur la figure III.4.

Les contraintes mettent en jeu une énergie qui tend à provoquer la migration des atomes de dopage Al vers des sites plus stables au sein du réseau cristallin de l'oxyde ZnO.

D'une manière générale, le dopage de film et la présence des impuretés sont des moyens très efficaces pour augmenter ou réduire les contraintes internes du film. Les contraintes dans les films ZnO ont été estimées à partir du décalage angulaire de la position du pic (002) des spectres de diffraction X par rapport à la position assignée à ZnO pur. Les valeurs des contraintes trouvées dans les couches considérées sont situées entre (-0,6709) GPa et (-0,1342) GPa.

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, et c'est la même conclusion qui a rapportées par kim et al [132].



**Figure III.4. Variation des contraintes dans les couches minces ZnO et AZO déposées sur un substrat de verre pour différents taux de dopage en aluminium.**

### **III.2.1.2. Substrat de silicium Si(100)**

Sur la figure III.5, on a présenté les diffractogrammes des couches d'oxyde de zinc, non dopé ZnO et dopés aluminium AZO, déposées sur des substrats de Si(100). En plus des raies Si(200) et Si(400), deux enregistrés pour des angles de diffraction  $2\theta$  coïncidant avec  $34,5$  et  $72,8^\circ$  qui correspondent aux plans (002) et (004) de la structure hexagonal wurtzite. Les couches AZO présentent une croissance préférentielle suivant l'axe C. On remarque également que l'intensité du pic (002) diminue avec le dopage 5% atomique aluminium, mais elle subit une forte augmentation dans le cas du dopage 3%. Aucun pic lié à Al ou  $Al_2O_3$  n'est observé dans les couches AZO, comme indiqué dans les films minces déposés sur du verre. A partir de ces diagrammes de diffraction, on peut conclure que l'incorporation de l'aluminium comme élément dopant n'affecte pas le réseau de l'oxyde de zinc ZnO.

Les raies de diffraction les plus intenses ( $2\theta \sim 34^\circ$ ) des spectres DRX sont associées au plan (002), ce qui dénote d'une forte orientation suivant l'axe c avec une structure hexagonale wurtzite. Pour ZnO pur, le pic apparaît à  $34,54^\circ$ . Pour les échantillons AZO dopés 3 et 5% atomique les pics se positionnent à  $34,58^\circ$  et  $34,50^\circ$  respectivement.

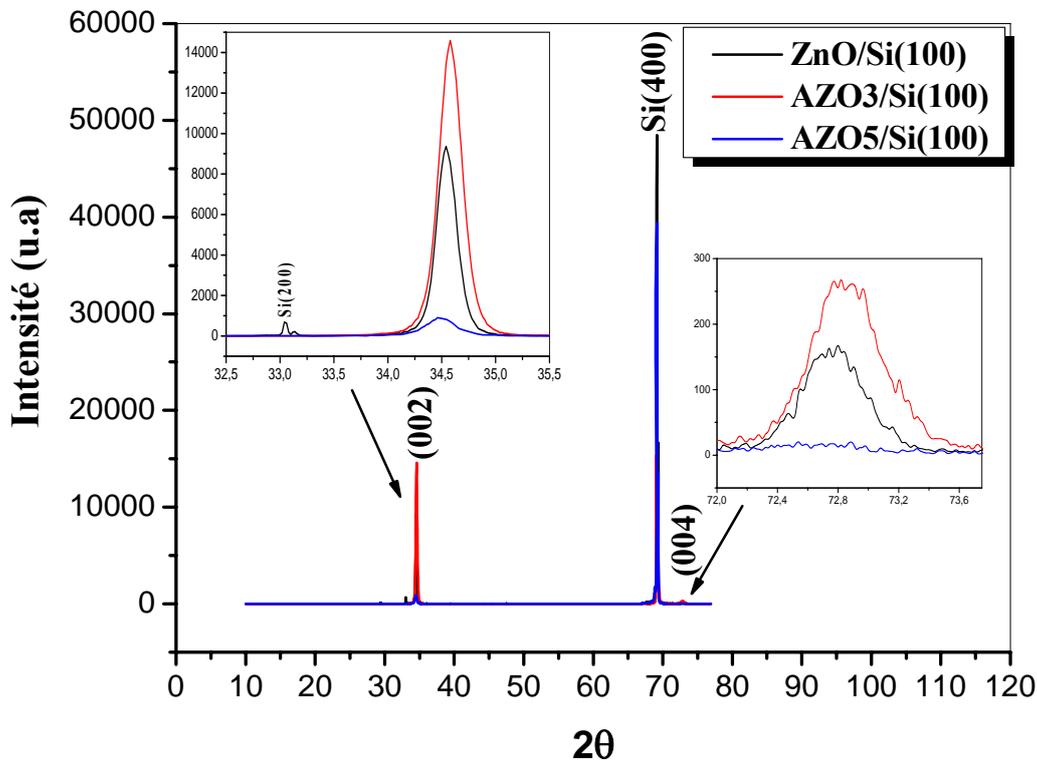
Le pic relatif au film AZO3 est déplacé vers les grandes valeurs de  $\theta$ , ce qui conduit à une diminution du paramètre  $c$ . Cette diminution du paramètre de réseau est directement liée à l'incorporation des ions  $Al^{+3}$  dans des sites substitutionnels de  $Zn^{+2}$  [127, 129, 133]. L'incorporation du dopant dans la matrice ZnO conduit donc à une contraction du réseau.

Cependant, le pic (002) de la couche AZO5 est déplacé vers les faibles valeurs de l'angle de diffraction, ce qui correspond à une augmentation du paramètre  $c$ . Cette augmentation du paramètre de réseau peut être expliquée probablement par l'incorporation des ions  $Al^{+3}$  dans les sites interstitiels au sein du réseau ZnO [134].

La diminution ou l'augmentation du paramètre  $c$  de la maille peut également être liée aux effets des contraintes qui ont pour la différence dans les coefficients de dilatation thermique du film  $\alpha$  (ZnO) ( $7.10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) et du substrat  $\alpha$  (Si(100)) ( $2.6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ).

Les valeurs déduites à partir de la DRX du paramètre  $c$  de la maille, des films d'oxyde non dopé (ZnO) et dopé Al (AZO) varient entre 0.5188 et 0.5199 nm. Le tableau III.2 regroupé, en plus de ces valeurs, les données relatives à la taille des grains, les contraintes et les angles de diffraction de la raie (002) des mêmes échantillons.

En se référant aux résultats de l'étude obtenus pour les échantillons formés du film sur du verre et présentés précédemment, il ressort que, même dans le cas du substrat de silicium monocristallin Si(100), le dopage en aluminium (AZO) altère la qualité cristalline des films et abaisse la taille des grains des cristallites. Les valeurs calculées de cette dernière décroissent de 38 à 26 nm quand on passe de l'oxyde de zinc pur (ZnO) à l'oxyde dopé 5 %at. Al (AZO5).



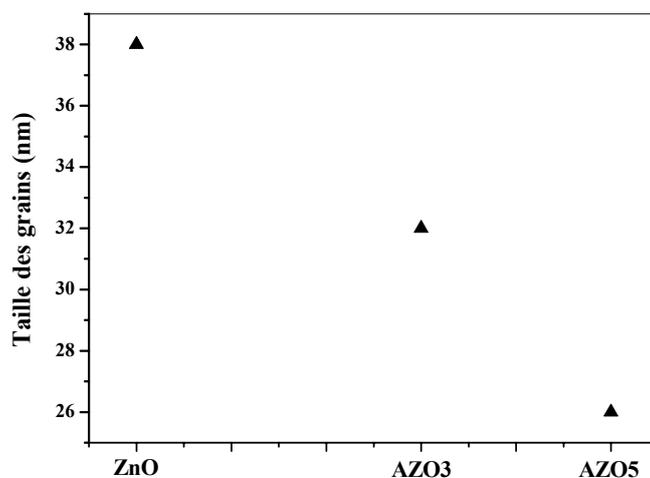
**Figure III.5.** Spectres de diffraction des rayons X ( $\theta$ - $2\theta$ ) des couches minces ZnO et AZO déposés sur un substrat Si(100).

**Tableau III.2.** Variation des paramètres de réseau des films minces ZnO et AZO déposés sur un substrat Si(100)

couches	$2\theta$ (°)	Taille des grains (nm)	Distance inter réticulaire (nm)	Contrainte (GPa)	Paramètre de la maille c (nm)
ZnO	34.54	38	0.2597	+0.4920	0.5194
3 %at. Al: ZnO	34.58	32	0.2594	+0.7603	0.5188
5 %at. Al: ZnO	34.50	26	0.2600	+0.2684	0.5199

La variation de la taille des grains des films AZO déposés sur Si(100) en fonction de la teneur du dopage en aluminium est représentée sur la figure III.6. On remarque à l'évidence que la taille des grains diminue avec le dopage d'aluminium.

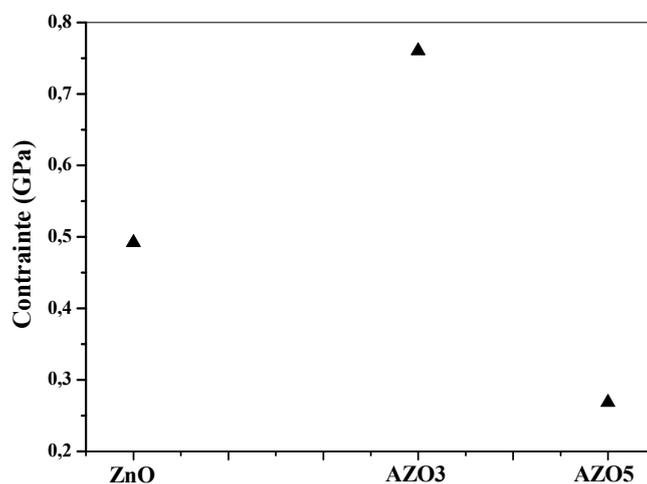
La couche mince non dopée ZnO est caractérisée par des grains plus gros et elle présente une meilleure cristallinité par rapport aux autres couches dopées à l'aluminium.



**Figure III.6. Variation de la taille des grains des couches minces ZnO et AZO déposée sur Si(100) en fonction du taux de dopage en aluminium.**

La variation de la contrainte en fonction du dopage d'aluminium est tracée sur la figure III.7.

Les valeurs des contraintes trouvées sont situées entre (+0,2684) GPa et (+0,7603) GPa. La présence des contraintes extensives est due principalement à l'insertion d'atomes étrangers dans le réseau cristallin.



**Figure III.7. Variation des contraintes dans les couches minces ZnO et AZO déposées sur Si(100) en fonction du taux du dopage en aluminium.**

### III.2.1.3. Substrat de silicium Si(111)

Les diffractogrammes des couches d'oxyde de zinc non dopé ZnO et dopé aluminium (AZO) déposées sur des substrats de Si(111) sont regroupés dans la figure III.8. Les deux pics de diffraction enregistrés pour les angles de diffraction 34 et 72,8° correspondent aux plans (002) et (004) de la structure hexagonale wurtzite ZnO. La raie la plus intense (28.4°) est caractéristique des plans (111) du substrat Si(222). Les couches AZO présentent toujours une croissance préférentielle suivant l'axe c. On remarque également que l'intensité du pic (002) diminue quand le taux de dopage d'aluminium croît. A partir de ces diagrammes de diffraction nous pouvons conclure que l'incorporation de l'aluminium comme élément dopant n'affecte pas le réseau des films ZnO déposés sur du verre ou sur silicium monocristallin Si(100) et Si(111).

Pour ZnO pur, le pic apparaît à 34.40°, alors que pour les échantillons AZO dopés 3 et 5% at. Al, la même raie se positionne à 34.41° et 34.60° respectivement.

Le pic (002) de film ZnO dopé déplacé vers la forte valeur de  $\theta$ , ceci conduit à une diminution du paramètre c, donc la distance inter réticulaire dans le film. Cette diminution du paramètre de réseau est produite probablement par l'incorporation des ions  $Al^{+3}$  dans les sites substitutionnels. L'incorporation substitutionnelle de l'ion  $Al^{+3}$  dans les sites de  $Zn^{+2}$  lieu dans ces conditions de croissance. La substitution de  $Zn^{+2}$  par  $Al^{+3}$  conduit à une contraction du réseau.

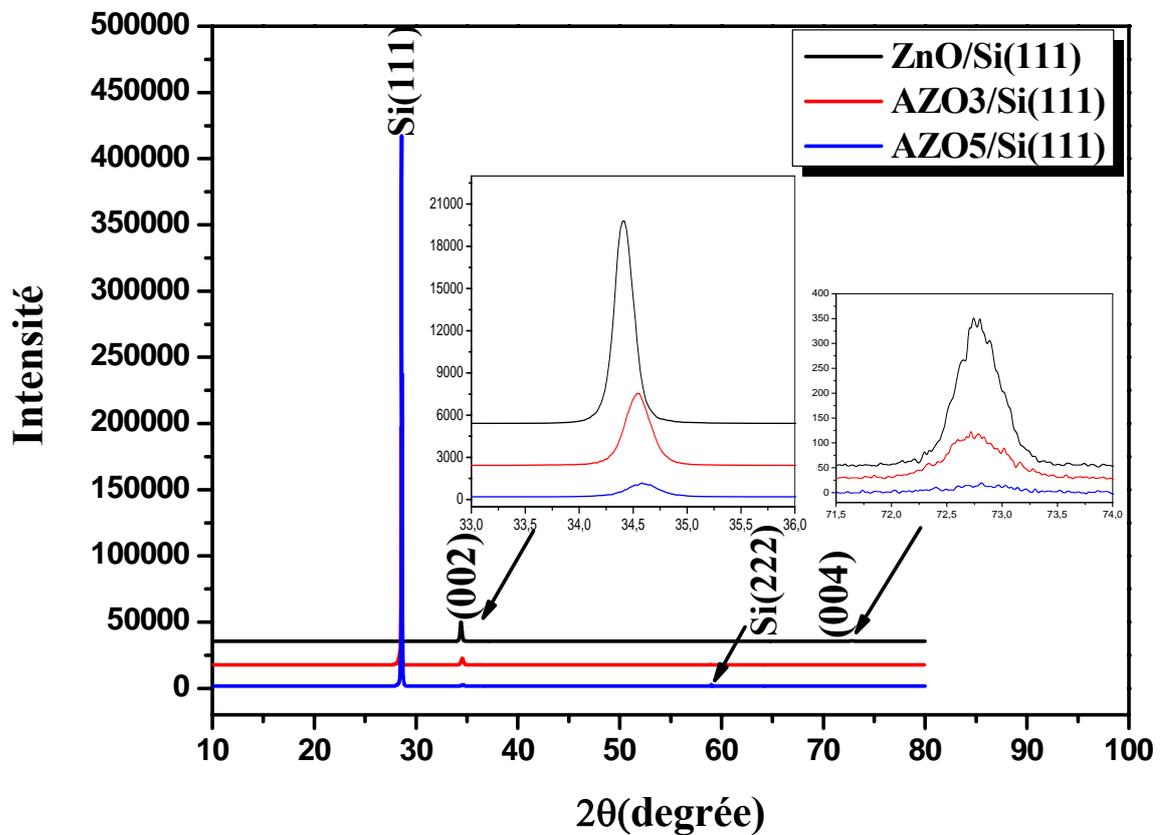


Figure III.8. Spectres DRX de couches minces ZnO et AZO déposés sur le substrat Si(111).

Tableau III.3. Variation des paramètres de réseau des films minces ZnO et AZO déposés sur Si(100)

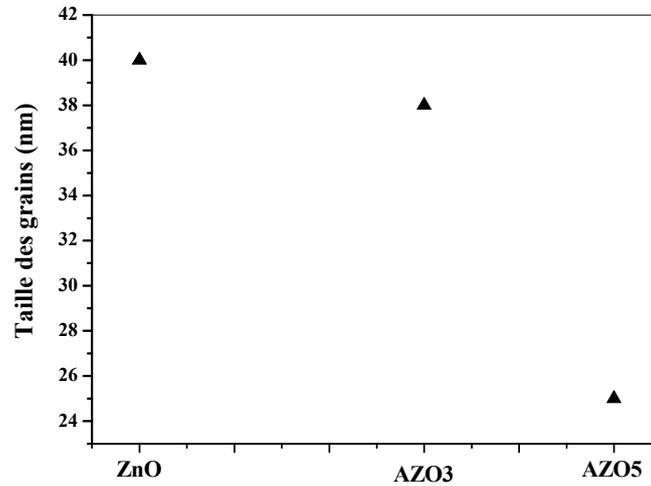
couche	$2\theta(^{\circ})$	Taille des grains (nm)	Distance inter réticulaire (nm)	Contrainte (GPa)	Paramètre de la maille c (nm)
ZnO	34.40	40	0.2607	- 0.4025	0.5214
3 %at. Al: ZnO	34.41	38	0.2606	- 0.3578	0.5213
5 %at. Al: ZnO	34.60	25	0.2592	+ 0.8945	0.5184

Les valeurs du paramètre c varient pour cette série d'échantillons, entre 0.5184 et 0.5214 nm (tableau III.3).

La taille des grains décroît de 40 à 25 nm quand la concentration d'aluminium varie de 0 à 5% atomique.

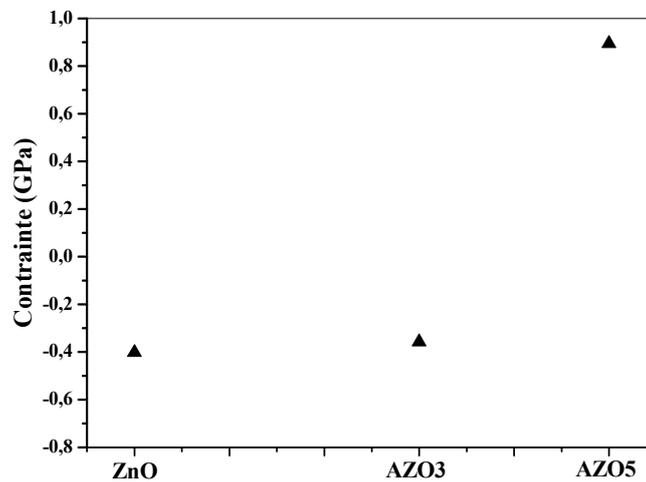
La variation de la taille des grains en fonction du pourcentage d'aluminium est représentée sur la figure III.9. On remarque que la taille des grains diminue avec le dopage d'aluminium.

La couche mince ZnO non dopée est caractérisée par une meilleure cristallinité par rapport aux autres couches dopées à l'aluminium.



**Figure III.9. Variation de la taille des grains des couches minces de ZnO et AZO déposées sur Si(111) en fonction du taux de dopage d'aluminium.**

La variation de la contrainte en fonction du dopage d'aluminium est montrée sur la figure III.9. Elle varie de (-0.425 GPa) à (+0.8945 GPa).



**Figure III.10. Variation des contraintes dans les couches minces ZnO et AZO déposées sur Si(111) en fonction du taux de dopage en aluminium.**

### III.2.1.4. Substrat de silicium polycristallin (Si-poly).

L'étude des films d'oxyde de zinc sur Si-poly est analogue aux études précédentes. En effet, la technique DRX met en évidence la structure hexagonale wurtzite des films ZnO et AZO avec une orientation préférentielle suivant l'axe cristallographique C (figure III.11). Le décalage angulaire des raies de diffraction est fonction de la teneur du dopage et est attribué à des contraintes internes qui affectent le paramètre du réseau c. Le tableau III.4 montre que la taille des grains diminue d'une façon significative quand le dopage augmente (figure III.12), et que les contraintes mécaniques qui apparaissent dans les films sont aussi extensives que compressives (figure III.13).

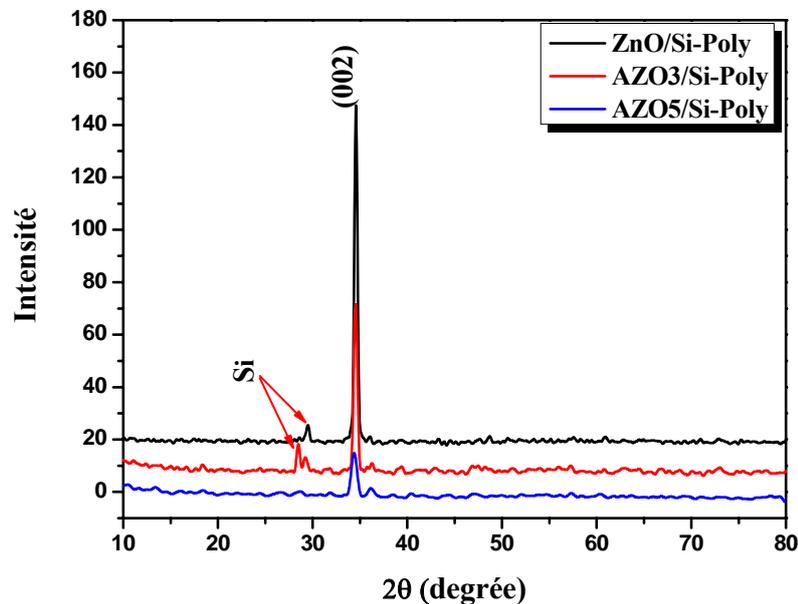


Figure III.11. Spectres DRX de couches minces ZnO et AZO déposées sur un substrat Si-poly.

Tableau III.4. Variation des paramètres de réseau des films minces ZnO et AZO déposés sur Si-poly.

Film	$2\theta$ (°)	Taille des grains (nm)	Distance inter réticulaire (nm)	Contrainte (GPa)	Paramètre de la maille c (nm)
ZnO	34.58	22	0.2594	+ 0.7603	0.5188
3 %at. Al: ZnO	34.54	17	0.2597	+ 0.4920	0.5194
5 %at. Al: ZnO	34.40	12	0.2607	- 0.4025	0.5214

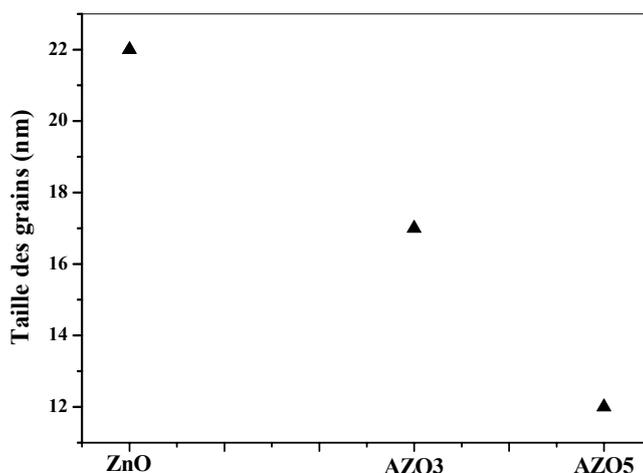


Figure III.12 : Variation de la taille des grains des couches minces ZnO et AZO déposées sur Si-poly pour différents taux de dopage en aluminium.

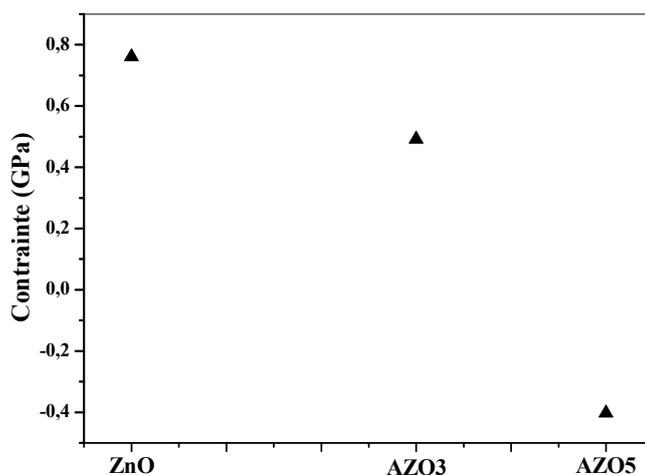


Figure III.13. Variation des contraintes dans les couches minces ZnO et AZO déposées sur Si-poly en fonction du taux de dopage en aluminium déposées sur substrat de Si-Poly.

De cette partie de l'étude, il ressort que la nature des substrats utilisés influent sur la microstructure des couches minces d'oxyde de zinc dopé Al ou non dopé (voir figure III.14 et tableau III.5). 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 Al est importante dans le cas du verre. La meilleure cristallinité est obtenue pour des substrats de Si monocristallin pour les quels la diminution de la taille des grains devient notable pour les valeurs élevées du taux de dopage. La figure III.15 montre la variation de la taille des grains en fonction de la nature des substrats utilisés.

Quant aux contraintes internes, elles sont compressives dans le cas du verre et elles sont extensives pour des substrats Si(100) indépendamment de la teneur du Al.

Par contre, elles peuvent être aussi bien compressives qu'extensives pour Si(100) et Si-poly. Un exemple de variation de la contrainte en fonction du substrat est donné sur la figure III.16.

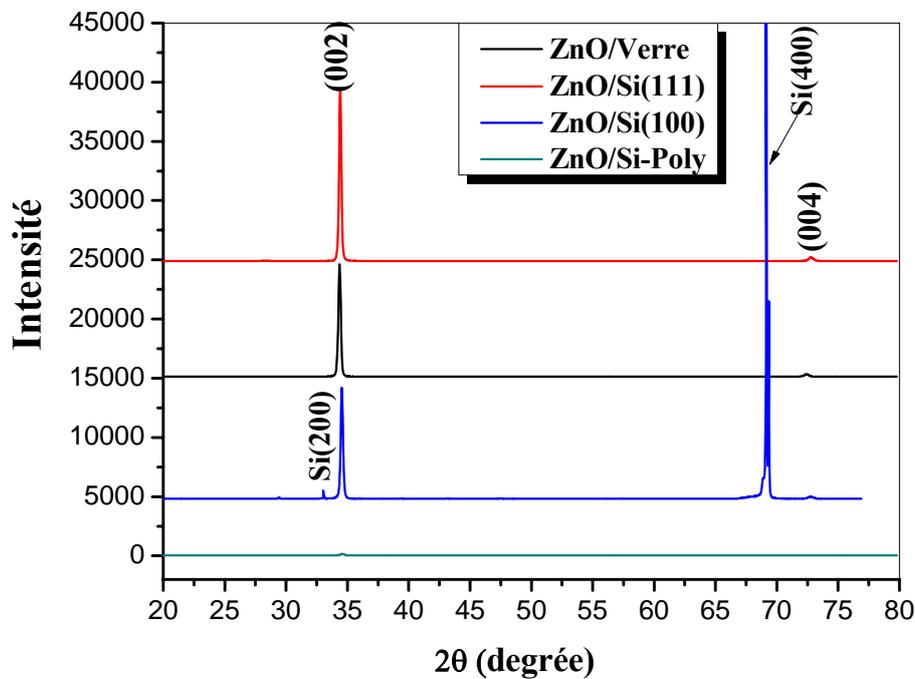
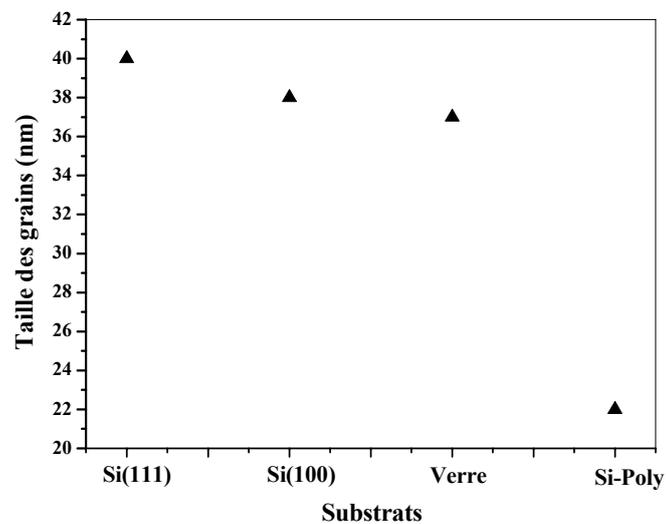


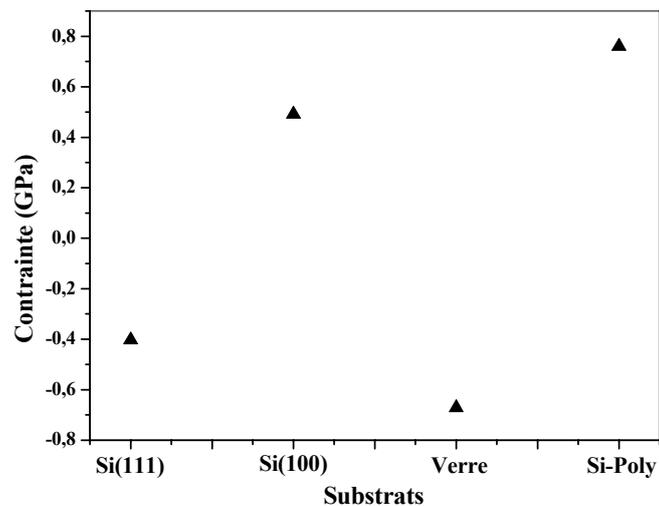
Figure III.14. Spectres de DRX d'une couche mince ZnO déposée sur différents substrats.

Tableau III.5. Variation des paramètres de réseau d'une couche mince ZnO déposée sur différents substrats.

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



**Figure III.15. Variation de la taille des grains d'une couche mince de ZnO déposée sur différents substrats.**



**Figure III.16. Variation des contraintes dans les couches minces ZnO déposées sur différents substrats.**

Pour mieux illustrer les effets du taux de dopage Al sur le réseau cristallin des films AZO3 et AZO5 on a tracé, en fonction de la nature des substrats, les spectres DRX (figures III.17-18) les variations de la taille des grains (figure III.19-20) et de la contrainte mécaniques internes (figure III. 21-22). Il s'avère que la meilleure cristallinité des couches est obtenue sur des substrats de Si(111). Aussi l'étude structurale montre que les contraintes qui s'exercent à l'intérieur des films

dépendent énormément et en même temps de la nature des substrats et du taux de dopage en aluminium. Dans le cas des dépôts de ZnO sur des substrats en verre, les contraintes développées semblent être indépendantes du taux atomique de l'aluminium.

Enfin, il est opportun de signaler que les propriétés structurales des films formés par ablation laser peuvent être tributaires des conditions expérimentales de croissance des couches qui ne sont pas, en général, reproductibles (chauffage des substrats, vitesse de déposition, focalisation du faisceau laser, distance cible-substrat, et autre).

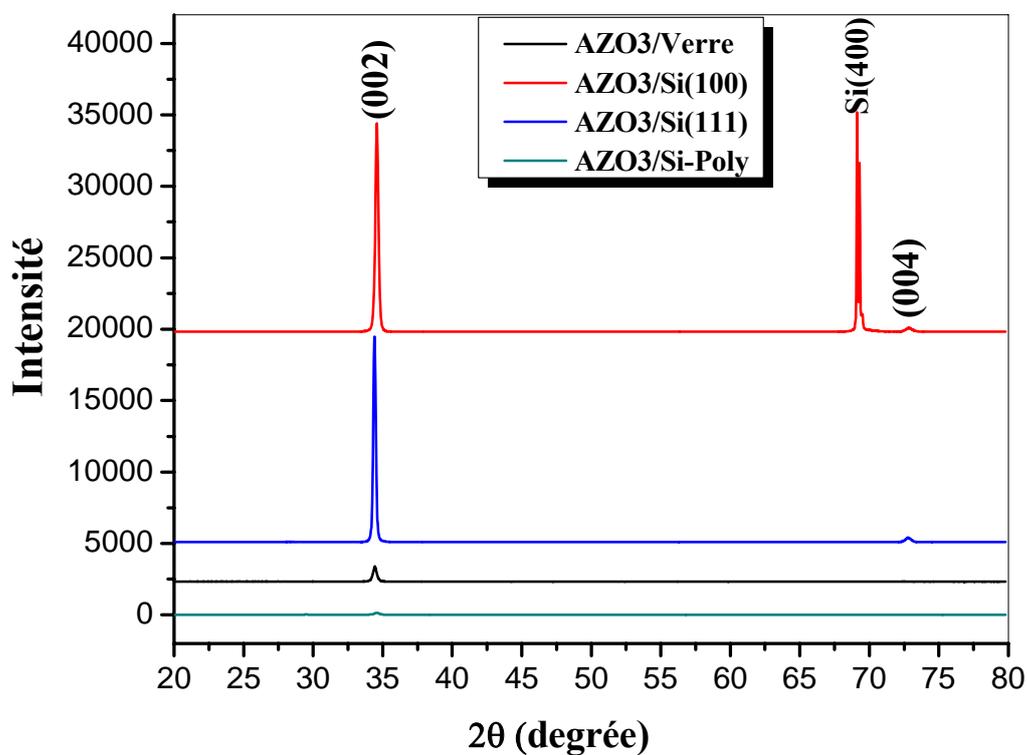


Figure III.17. Spectres DRX d'une couche mince AZO3 déposée sur différents substrats.

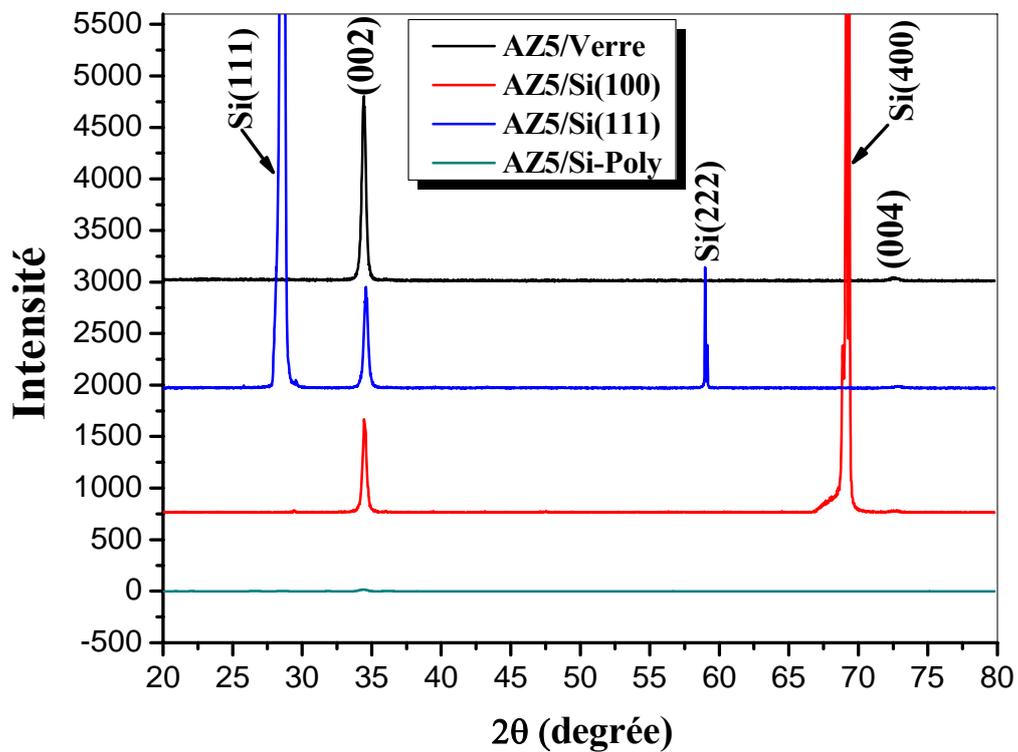


Figure III.18. Spectres DRX d'une couche mince AZO5 déposée sur différents substrats.

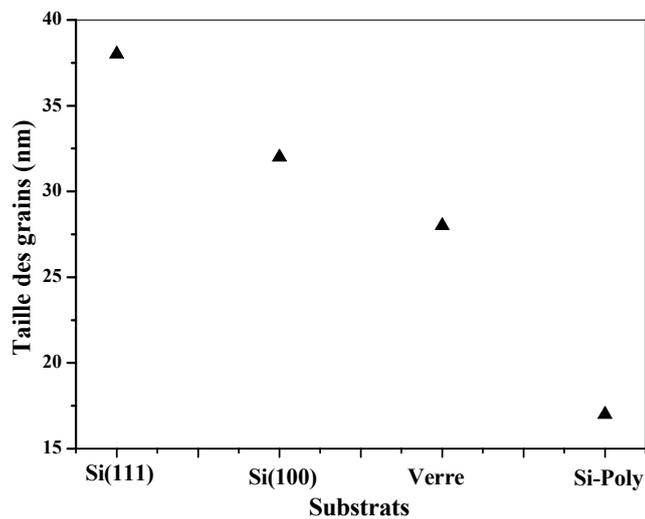


Figure III.19. Variation de la taille des grains d'une couche mince AZO3 déposée sur différents substrats.

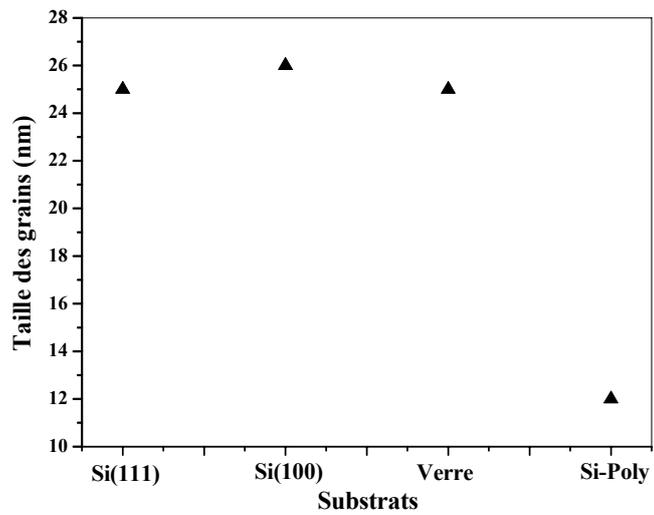


Figure III.20. Variation de la taille des grains d'une couche mince AZO5 déposée sur différents substrats.

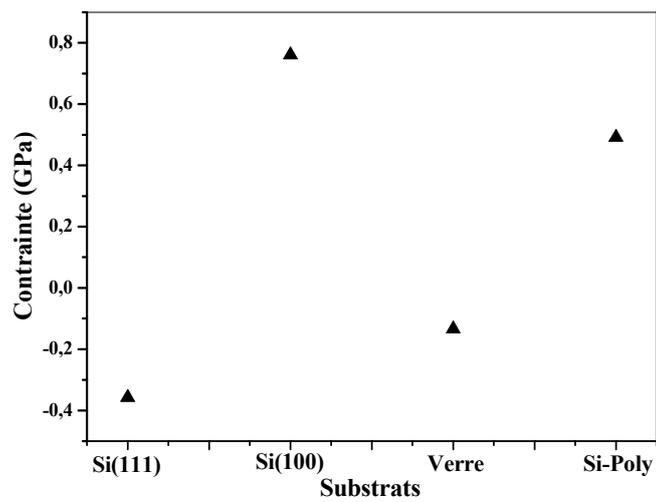
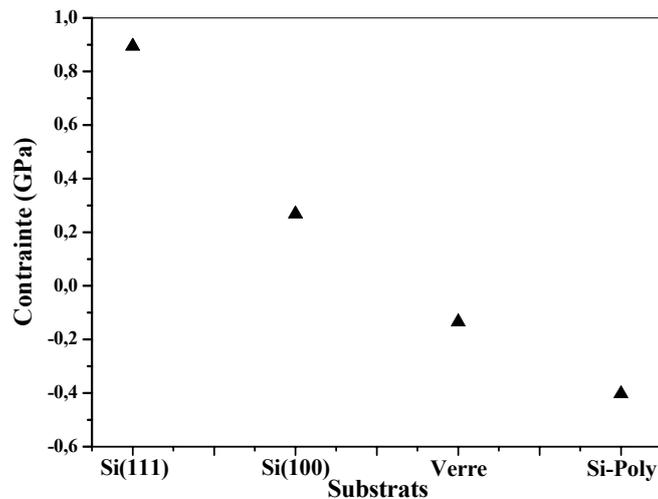


Figure III.21. Variation des contraintes d'une couche mince AZO3 déposée sur différents substrats.



**Figure III.22. Variation des contraintes dans une couche mince AZO5 déposée sur différents substrats.**

### III.3. Analyse par AFM

En général, la rugosité de surface est un paramètre physique important dont l'influence sur certaines propriétés, notamment optique, peut être non négligeable. C'est pourquoi, on a jugé nécessaire et intéressant d'analyser l'état de surface des films ZnO et AZO fabriqués par la technique PLD dans le cadre de ce travail. Pour cela, on a utilisé un microscope à force atomique AFM.

#### III.3.1. Effet de dopage

La figure III.23 montre des images AFM en 2D et 3D dimensions des couches d'oxyde ZnO et AZO déposées sur des substrats en verre. La rugosité Ra de surface des différents échantillons a été calculée à partir des images AFM en utilisant le logiciel "NanoRule" et les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau III.8. Ces valeurs montrent que la rugosité Ra des couches ZnO est plus faible pour les films minces dopés AZO. Autrement dit, la surface de la couche ZnO pur est plus rugueuse que la surface des films dopés AZO. Ce résultat est de grande importance vu que les morphologies de surface ont une application potentielle dans l'amélioration du piégeage de la lumière et particulièrement dans le domaine photovoltaïque.

**Tableau III.8.** Valeurs de la rugosité de surface des couches ZnO et AZO déposées sur des substrats verre.

Matériau	Rugosité de surface Ra (nm)
ZnO	15.61
AZO3	5.29
AZO5	10.74

La figure III.24 présente des images AFM des couches ZnO et AZO déposées sur des substrats de Si(100).

Les valeurs obtenues de la rugosité de surface des différents échantillons ont été calculées à partir des images AFM et elles sont regroupées dans le tableau III.9.

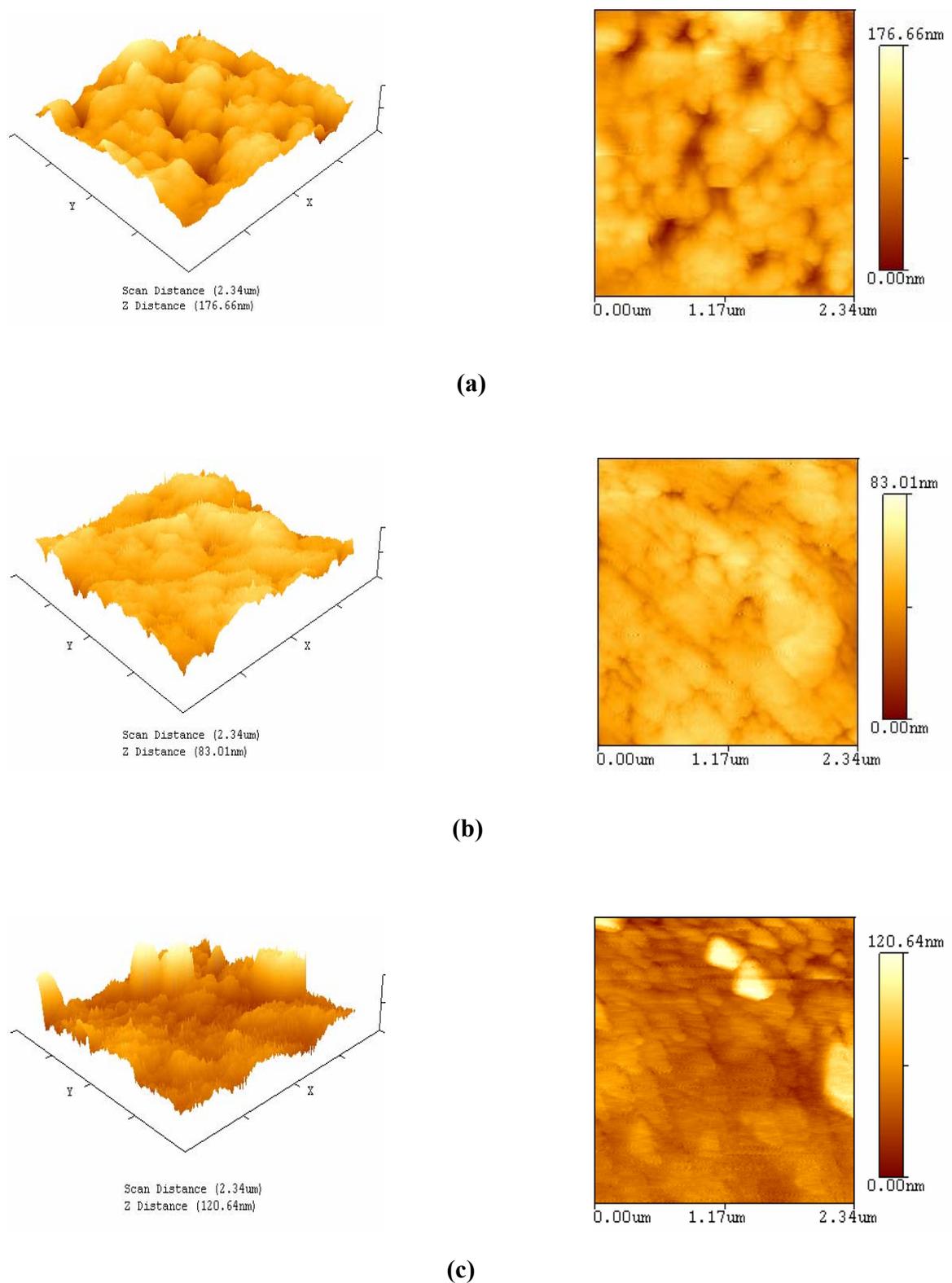
Contrairement au cas précédent des échantillons préparés sur du verre, la couche est plus rugueuse sur le substrat Si(100). De plus, morphologie des couches montre des structures denses et compactes, ce qui les rend en pratique très efficaces dans le piégeage de la lumière dans les cellules solaires en couches minces à base de silicium.

**Tableau III.9.** Valeurs de la rugosité de surface des couches ZnO et AZO déposées sur des substrats Si(100).

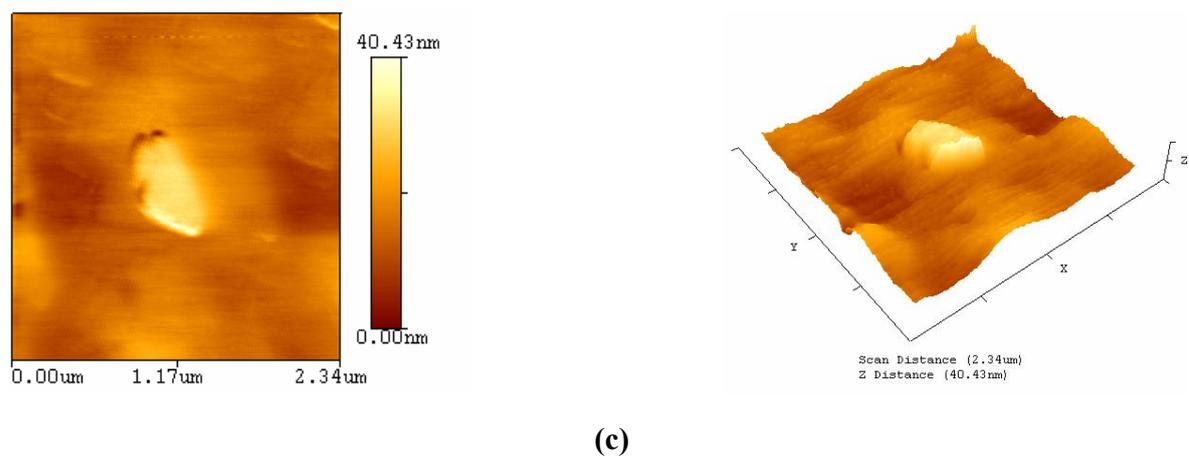
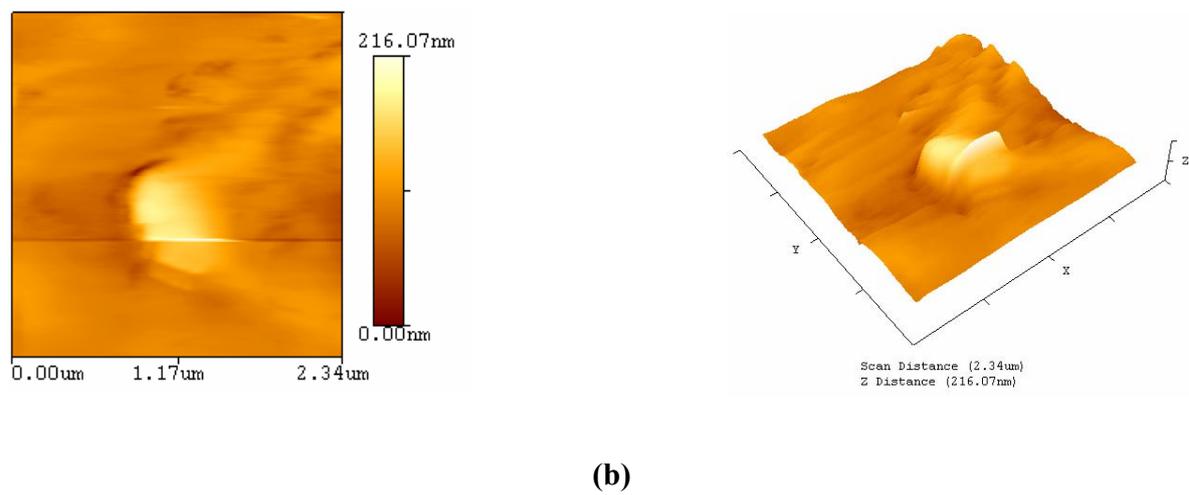
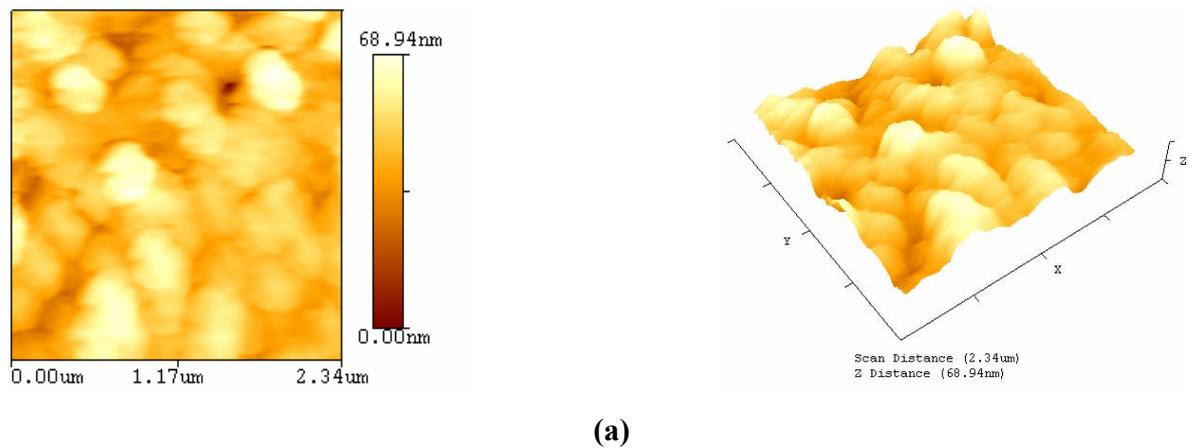
Matériau	Rugosité de surface Ra (nm)
ZnO	6.45
AZO3	11.55
AZO5	3.10

Par contre, dans le cas du substrat Si(111), les résultats des observations AFM (figure III.25, tableau III.10) montrent une rugosité de surface d'une valeur moyenne indépendamment du dopage en aluminium et une structure relativement moins dense.

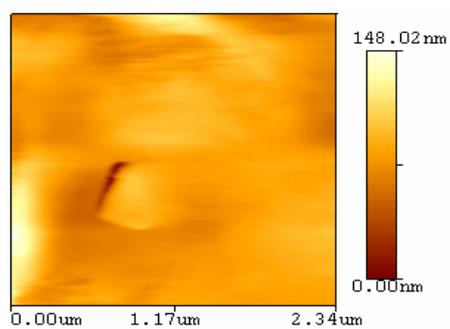
La figure III.26 illustre les images 2D et 3D AFM de surface des films ZnO et AZO déposés sur des substrats de silicium polycristallin et les valeurs correspondantes de la rugosité sont mentionnées dans le tableau III.11. Il est intéressant de constater dans ce cas que le dopage induit une rugosité de surface très importante pouvant atteindre environ 70 nm dans l'échantillon AZO3. La structure est plus ou moins compact avec des grains de forme pyramidale.



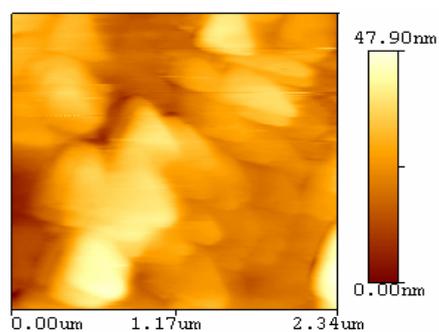
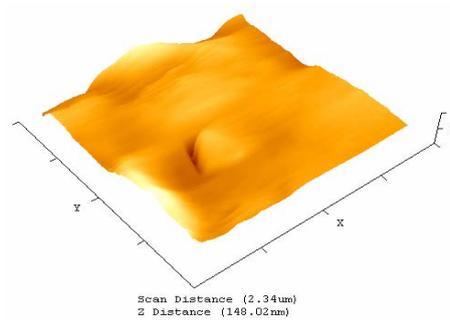
**Figure III.23. Images 2D et 3D AFM des couches minces ZnO et AZO déposées sur du verre: ZnO pur (a), AZO3 (b), AZO5 (c) enduisant plus de  $2.34\ \mu\text{m} \times 2.34\ \mu\text{m}$ .**



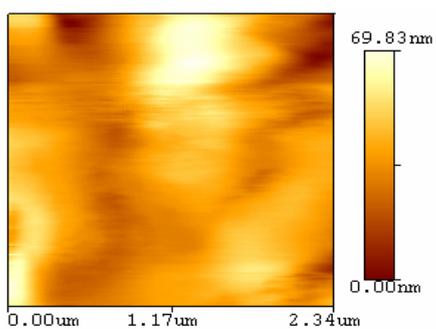
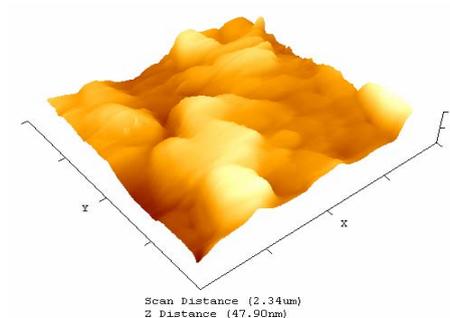
**Figure III.24. Images 2D et 3D AFM des couches minces ZnO et AZO déposées sur Si(100): ZnO pur (a), AZO3 (b), AZO5 (c) enduisant plus de 2.34 μm X 2.34 μm.**



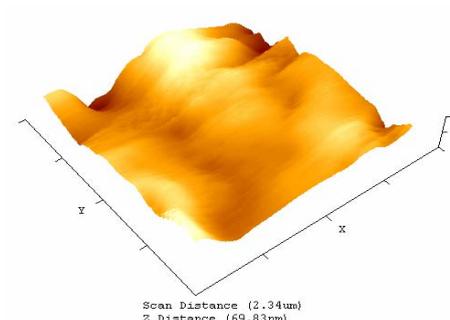
(a)



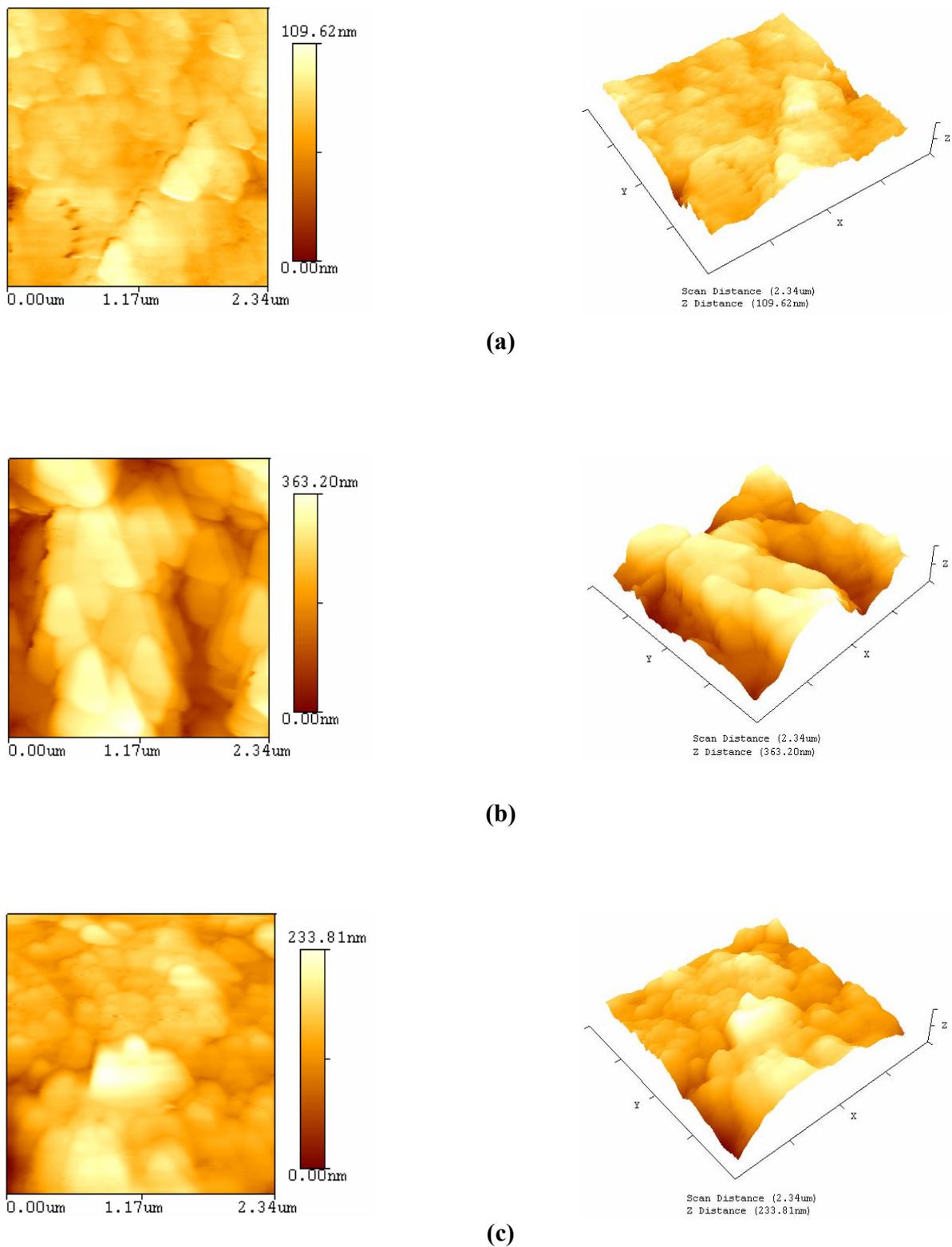
(b)



(c)



**Figure III.25. Images 2D et 3D AFM des couches minces ZnO et AZO déposées sur Si(111): ZnO pur (a), AZO3 (b), AZO5 (c) enduisant plus de 2.34 μm X 2.34 μm.**



**Figure III.26. Images 2D et 3D AFM des couches minces ZnO et AZO déposées sur Si-poly: ZnO pur (a), AZO3 (b), AZO5 (c) enduisant plus de 2.34  $\mu\text{m}$  X 2.34  $\mu\text{m}$ .**

**Tableau III.10.** Valeurs de la rugosité de surface des couches ZnO et AZO déposées sur des substrats Si(111).

Matériau	Rugosité de surface Ra (nm)
ZnO	9.36
AZO3	5.95
AZO5	8.78

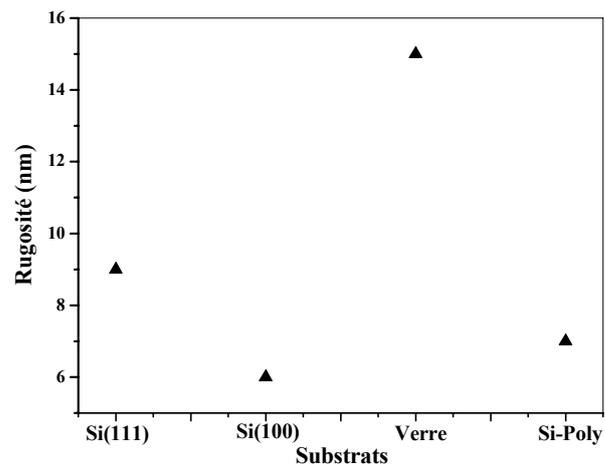
**Tableau III.11.** Valeurs de la rugosité de surface des couches ZnO et AZO déposées sur des substrats Si-poly.

Matériau	Rugosité de surface Ra (nm)
ZnO	7.05
AZO3	67.66
AZO5	22.83

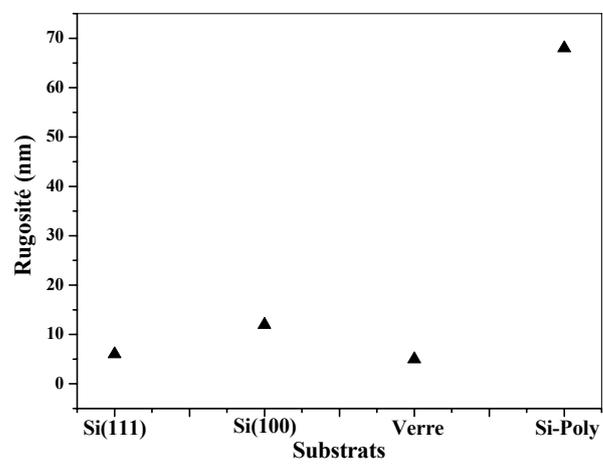
### III.3.2. Effet des substrats

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 schématisé l'évolution de la rugosité avec les différences types de substrat et pour différents taux de dopage.

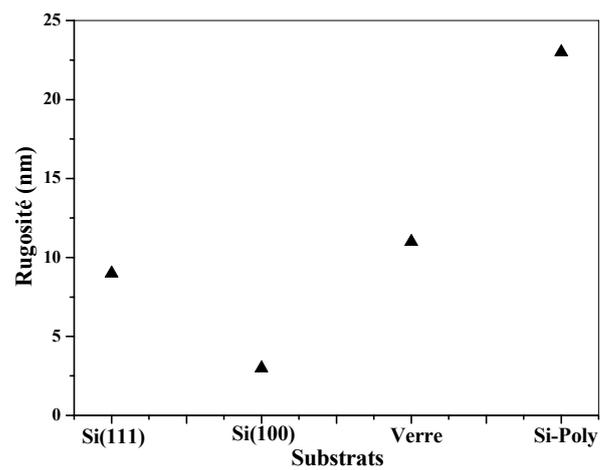
Si on fait abstraction aux conditions expérimentales qui varient sensiblement d'un dépôt à un autre, on s'aperçoit que la surface la plus lisse est obtenue sur Si(100). Alors que le dopage en aluminium fait augmenter la rugosité d'une façon significative pour les films déposés sur des substrats de silicium polycristallin.



(a)



(b)



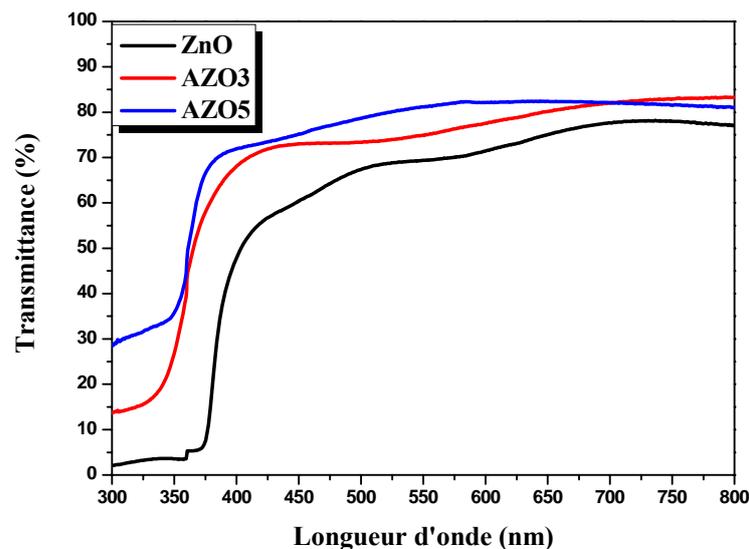
(c)

Figure III.27. Evolution de la rugosité  $R_a$  des films minces ZnO (a) et AZO (b,c) en fonction des substrats.

### III.4. Caractérisation optique.

Comme il a déjà été indiqué dans le premier chapitre I, l'oxyde de zinc présente des propriétés optiques intéressantes en raison de ses nombreuses applications technologiques. On rappelle que les principales grandeurs optiques sont le coefficient d'absorption, le gap optique et l'indice de réfraction. L'étude porte sur les couches déposées sur des substrats de verre en considérant l'influence du dopage en aluminium. La transmission optique dans le domaine spectral UV-visible constitue une caractéristique importante permettant d'évaluer la qualité des couches déposées. Elle doit être maximale dans le visible.

Tous les films ont montré une transmission moyenne de 75% dans la région visible du spectre (figure III.30). Un déplacement vers le bleu est remarquable à la limite d'absorption de ZnO avec l'augmentation du taux de dopage en aluminium dans les films, ce qui mène à un accroissement de la largeur de la fenêtre de transmission optique.



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

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

- Une région de forte transparence située entre 400 et 800 nm, la valeur de la transmission est de l'ordre de 70 à 83% suivant le type d'échantillon. Cette valeur, rapportée par plusieurs auteurs [135], confère aux couches minces ZnO et AZO, le caractère de transparence dans le visible.
- Une région de forte absorption correspond à l'absorption fondamentale ( $\lambda < 400$  nm) dans les films. Cette absorption est due à la transition électronique inter bande. La variation de

la transmission dans cette région est exploitée pour la détermination du gap. D'autre part, on observe, avec l'augmentation de pourcentage du dopage Al, un décalage du seuil d'absorption vers les grandes énergies. Ce décalage est dû à l'accroissement de la concentration des porteurs libres dans le matériau [136]. Le décalage dans le seuil d'absorption est aussi égal à la variation du gap  $\Delta E_g$ , exprimée par la relation suivante [137]:

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

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

Cette relation montre que la variation du gap est due principalement à la concentration des électrons libres. Par conséquent, les films préparés avec différents pourcentage du dopage aluminium renferment une concentration élevée d'électrons libres [138].

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 **II.4.4.3** du chapitre II.

A partir des représentations graphiques utilisant les valeurs du gap optique déduites à partir des courbes de la figure III.31, les énergies de bande interdite déterminées à partir des spectres de transmission pour les couches minces déposées sur de verre sont 3.23 pour ZnO et 3.36 eV pour les couches ZnO dopé à aluminium (3 et 5 %at). Les valeurs obtenues sont proches de la valeur rapportée sur ZnO pur (3.37 eV) [139]. Quand le dopage Al croît, la variation est attribuée au décalage de Burstein-Mouss [129,140]. Le gap des films augmente avec l'ajout d'aluminium [141, 139].

De plus, il a été rapporté dans la littérature que des films plus épais admettent toujours des valeurs de gap plus faibles comparées aux couches plus minces [142].

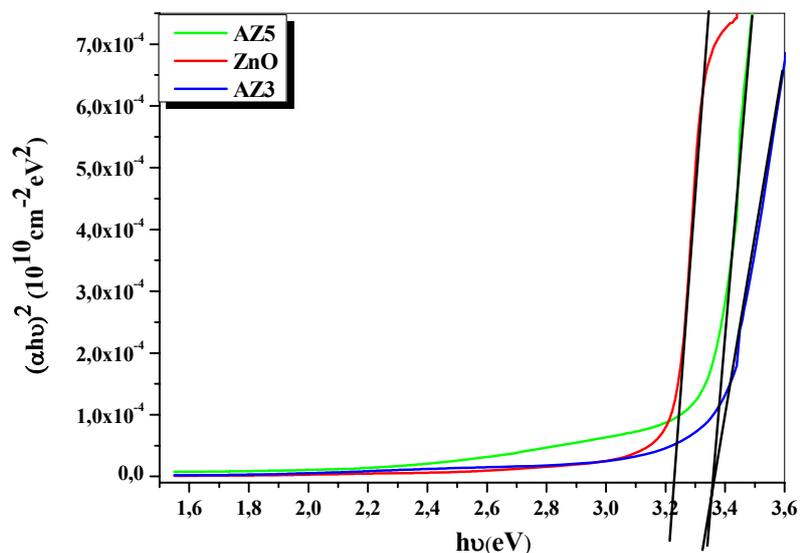


Figure III.31. Courbe  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  pour des films ZnO et AZO sur du verre.

Les indices de réfraction des films minces ZnO et AZO et déposés par la technique de l'ablation laser sur du verre sont calculés à partir des valeurs du gap optique et ils sont donnés sur le tableau III.12. L'indice de réfraction diminue avec la concentration du dopage d'aluminium et varie de 2,34 pour ZnO pur à 2,31 pour AZO. Ces données sont en général en bon accord avec de la littérature [143].

Tableau III.12. Indices de réfraction des films minces ZnO et AZO déposés sur des substrats du verre.

Couche mince	ZnO/Verre	AZO3/Verre	AZO5/Verre
Indice de réfraction	2.34	2.31	2.31

---

## *Conclusion Générale*

---

## **Conclusion Générale**

Ce mémoire de magister a porté sur la croissance et les caractérisations de films minces d'oxyde de Zinc non dopés (ZnO) et dopés en aluminium (AZO). Les couches minces ZnO et AZO 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.

Cette étude est 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 de films sur différents substrats.

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 aluminium. Les spectres simulés montrent la présence des couches ZnO d'épaisseurs 120- 370 nm avec une distribution homogène de la concentration en aluminium dans les films dopés.

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 AZO présentent une croissance préférentielle suivant l'axe c. De plus, aucun pic relatif à Al ou Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> n'a été observé. L'analyse par DRX indique que les couches minces ZnO et AZO 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 Al augmente. Ceci conduit à une diminution du paramètre c, donc, la distance inter réticulaire, qui est égale à  $c/2$  pour le plan (002) dans la structure hexagonal wurtzite. Les valeurs du paramètre c de la maille, déduites des spectres de la DRX, varient entre 0.5184 et 0.5220 nm. Cette diminution du paramètre de réseau est produite probablement par l'incorporation des ions Al<sup>+3</sup> dans les sites substitutionnels.

Les pics de DRX dans 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 Al<sup>+3</sup> dans les sites interstitiels. La substitution de Zn<sup>+2</sup> par Al<sup>+3</sup> ne conduit pas à une dilatation du réseau.

La taille des grains est calculée en utilisant la formule de Debye- Scherrer. Elle décroît, d'environ 12 à 40 nm quand la concentration du aluminium varie de 0 à 5% atomique.

La couche mince 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 en aluminium.

D'une manière générale, le dopage de film et la présence des impuretés sont des moyens très efficaces pour augmenter ou réduire les contraintes internes des matériaux élaborés sous forme de couches minces. Les contraintes 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 (- 0,6709) et (+ 0,8945) GPa. La présence des contraintes extensives est probablement due à substitution d'atomes étrangers dans le réseau cristallin.

L'étude par AFM de la morphologie de la surface des échantillons ZnO dopé en aluminium sur les différents substrats permet d'avoir une idée relative à l'effet de dopage en aluminium 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 3.10 et 67.66 nm.

Tous les films ont montré une transmission moyenne de 75% dans la région visible, Un déplacement vers le bleu est remarquable à la limite d'absorption de ZnO avec l'augmentation de la concentration d'aluminium dans les films, car elle mène à un accroissement de la largeur de la fenêtre de transmission.

Les énergies de bande interdites déterminées à partir des spectres pour les couches minces déposées sur de verre obtenus sont 3.23 pour film de ZnO et 3.36 eV pour les couches ZnO dopé à aluminium. L'indice de réfraction diminue avec la concentration du dopage d'aluminium et varie de 2,34 pour ZnO jusqu'à 2,31 pour AZO.

Les couches AZO 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 bibliographiques*

---

*Références bibliographiques*

- [1] D.P., Norton ; Y.W., Heo ; M.P., Ivill ; K., Ip ; S.J., Pearton ; M.F., Chisholm ; T., Steiner *Mater. Today* 7 (2004) 34.
- [2] J. Jousot-Dubien, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Vol. 5, Masson & Cie, Paris (1962)
- [3] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C.G. Van de Walle, *Phys. Rev.B*, 61 (2000) 15019.
- [4] B. J. Lokhand, M. D. Uplane, *App. Surf. Sci.* 167 (2000) 243-246.
- [5] Van Heerden, P. Bhattacharya, R.S. Katiyar, *Materials Science and Engineering B103* (2003) 9-15.
- [6] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouna, M. Troyon, *Material Chemistry and Physics* 80 (2003) 438-445.
- [7] I. Vurgaftman and J. R. Meyer. Band parameters for nitrogen-containing semiconductors. *J. Appl. Phys*, 94 (2003) 3675
- [8] S. L. Chuang and C. S. Chang. k.p method for strained wurtzite semiconductors. *Phys. Rev. B*, 54 (1996) 2491
- [9] W. R.L. Lambrecht, A. V. Rodina, S. Limpijumnong, B. Segall, and B. K. Meyer. Valence-band ordering and magneto-optic exciton structure in ZnO. *Phys. Rev. B*, 65 (2002) 075207
- [10] G. Bastard. *Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures*. Les éditions de physique, (1992).
- [11] D. G. Thomas. The exciton spectrum of zinc oxide. *J. Phys. Chem. Solids*, 15 (1960) 86
- [12] D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, C. W. Litton, G. Cantwell, and W. C. Harsch. Valence-band ordering in ZnO. *Phys. Rev. B*, 60 (1999) 2340
- [13] B. Gil, A. Lusson, V. Sallet, S. A. Said-Hassani, R. Triboulet, and P. Bigenwald. Strain-fields elects and reversal of the nature of the fundamental valence band of ZnO epilayers. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 40 (2001) 1089.
- [14] C. Klingshirn. ZnO : from basics towards applications. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 244 (2007) 3027
- [15] A. Ashra\_ and C. Jagadish. Review of zinblende ZnO : stability of metastable ZnO phase. *J. Appl. Phys.*, 102 (2007) 071101

- [16] I. Vurgaftman and J. R. Meyer. Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys. *J. Appl. Phys.*, 89 (2001) 5815
- [17] [http://www.io\\_e.ru/SVA/NSM/Semicond/](http://www.io_e.ru/SVA/NSM/Semicond/).
- [18] Landolt-Börnstein. Numerical data and functional relationship in science and technology, Vol. III/17a et Vol. III/17b. Springer, Berlin (1982).
- [19] C. F. Klingshirn. *Semiconductor Optics*, volume 45. Springer (1997).
- [20] A. Mosbah, « élaboration et caractérisation de couches mince d'oxyde de zinc », Thèse doctorat de Univ. Mentouri Constantine » (2009).
- [21] *Handbook of Chemistry and Physics*, 56th Edition, Ed. R.C. Weast, CRS Press, (1975)
- [22] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin Solid Films*, 165 (1999) 348
- [23] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, *Cryst. Res. Technol*, 35 (2000) 193
- [24] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, C.H. Fischer, *App. Phys. Lett*, 80 (2002) 3518
- [25] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 31 (1998) 71
- [26] D. Vaufrey, « Optimisation de structures ITO / semiconducteurs organiques », Thèse de doctorat de l'école centrale de lyon» (2003).
- [27] W. Li, D. Mao, F. Zhang, X. Wang, X. Liu, S. Zou, Q. Li and J. Xu, *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B*169 (2000) 59.
- [28] 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 (2005) 041301\_1.
- [29] J.P. Monsier ; S. Chakrabarti ; B. Doggett ; E. McGlynn ; M.O. Henry ; A. Meaney *Pro. SPIE*. 2007, 6474, 64740I.
- [30] V. Srikant, D.R. Clarke, *J. App. Phys.*, 83 (1998) 5447
- [31] K.I. Chopra, S. Major and D.K. Pandya, *Thin solid films* 1 (1986) 102
- [32] 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 (2001) 229- 232
- [33] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C. G. Van de Walle, *Phys. Rev.B*, 61 (2000) 15019.
- [34] K. Tominaga, T. Murayama, I. Mori, T. Ushiro, T. Moriga, I. Nakabayashi, *Thin Solid Films*, 386 (2001) 267.

- [35] T.L.Chu, S.S.Chu, *Solid-State Electronics*, 38 (1995) 533.
- [36] De la torre Y Ramos J. Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon, (2003).
- [37] F-Josef Haug, Thesis of doctorat, Swiss Federal Institute of technologie Zurich (2001).
- [38] J. Nishino, Shigeo Ohshio, and Kiichiro Kamata, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75 (1992). 3469-72.
- [39] I. Wuled Lengooro, Yun Chan Kang, Takafumi Komiya, Kikuo Okuyama and Noboru Tohge, *Jpn. J. Appl. Phys.*(1998) 288–290.
- [40] C. Mazon, J. Muci, A. Sa-Neto, A. Ortiz-Conde and F.J. Garcia, CH2953-8/91/10000-1156. *IEEE* (1991).
- [41] E. Fortunato, N. Correia, and P. Barquinha, C. Costa, L. Pereira, G. Gonçalves, R. Martins. Paper field effect transistor. in *Proc. SPIE*, 7217 (2009) 72170K
- [42] A. Zylbersztejn and N.F. Mott, Metal-insulator transition in vanadium dioxide, *Physical Review B*, 11(1975) 4383-4395.
- [43] Y. Paz, Z. Luo, L. Rabenberg, A. Heller, Photooxidative self-cleaning transparent titanium dioxide films on glass, *Journal of Materials Research*, 10(1995) 2842-2848.
- [44] A. Zaleska, E. Grabowska, J.W. Sobczak, M. Gazda, J. Hupka, Photocatalytic activity of boron-modified TiO<sub>2</sub> under visible light: The effect of boron content, calcination temperature and TiO<sub>2</sub> matrix, *Applied Catalysis B: Environmental*, 89(2009) 469-475.
- [45] B. Liu, X. Wang, G. Cai, L. Wen, Y. Song and X. Zhao, Low temperature fabrication of V-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles, structure and photocatalytic studies, *Journal of Hazardous Materials*, 169(1-3) (2009) 1112-1118.
- [46] T. Minami, New n-type transparent conducting oxides, *MRS Bulletin* 25/8 (2000) 38.
- [47] M.A. Marquardt, N.A. Ashmore, and D.P. Cann, Crystal chemistry and electrical properties of the delafossite structure, *Thin Solid Films*, 496(1) (2006) 146-156.
- [48] D.S. Ghosh, et al., Widely transparent electrodes based on ultrathin metals, *Optics Letters*, 34(3) ( 2009) 325-327.
- [49] S.-I. Na, S.S. Kim, J. Jang, D.-Y. Kim, Efficient and flexible ITO-free organic solar cells using highly conductive polymer anodes, *Advanced Materials*, 20(21) (2008) 4061-4067.
- [50] S. Parthiban, V. Gokulakrishnan, K. Ramamurthi, E. Elangovan, R. Martins, E. Fortunato, and R. Ganesan, High near-infrared transparent molybdenum-doped indium oxide thin films for nanocrystalline silicon solar cell applications, *Solar Energy Materials and Solar*

Cells, 93(1) (2009) 92-97.

- [51] M.F.A.M. Van Hest, M.S. Dabney, J.D. Perkins, D.S. Ginley, and M.P. Taylor, Titanium-doped indium oxide: A high-mobility transparent conductor, *Applied Physics Letters*, 87(3) (2005) 1-3.
- [52] R. Bel Hadj Tahar, T. Ban, Y. Ohya, and Y. Takahashi, Tin doped indium oxide thin films: Electrical properties, *Journal of Applied Physics*, 83(5) (1998) 2631-2645.
- [53] K.H. Kim, K.C. Park, and D.Y. Ma, Structural, electrical and optical properties of aluminum doped zinc oxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering, *Journal of Applied Physics*, 81(12) (1997) 7764-7772.
- [54] V. Assunção, E. Fortunato, A. Marques, H. A. Guas, I. Ferreira, M.E.V. Costa, and R. Martins, Influence of the deposition pressure on the properties of transparent and conductive ZnO:Ga thin-film produced by r.f. sputtering at room temperature, *Thin Solid Films*, 427(1-2) (2003) 401-405.
- [55] P. Nunes, E. Fortunato, P. Tonello, F.B. Fernandes, P. Vilarinho, and R. Martins, Effect of different dopant elements on the properties of ZnO thin films, *Vacuum*, 64(2002) 281–285.
- [56] C. Terrier, J.P. Chatelon, and J.A. Roger, Electrical and optical properties of Sb:SnO<sub>2</sub> thin films obtained by the sol-gel method, *Thin Solid Films*, 295(1-2) (1997) 95-100.
- [57] Y. Wang, T. Brezesinski, M. Antonietti, and B. Smarsly, Ordered mesoporous Sb-, Nb-, and Ta-doped SnO<sub>2</sub> thin films with adjustable doping levels and high electrical conductivity, *ACS Nano*, 3(6), (2009) 1373-1378.
- [58] G. Korotcenkov, S.D. Hana., (Cu, Fe, Co, or Ni)-doped tin dioxide films deposited by spray pyrolysis : Doping influence on thermal stability of the film structure, *Materials Chemistry and Physics*, 113 (2009)756–763.
- [59] M. Jiang, X. Liu, Structural, electrical and optical properties of Al–Ti codoped ZnO (ZATO) thin films prepared by RF magnetron sputtering, *Applied Surface Science*, 255 (2008) 3175–3178.
- [60] A.E. Rakhshani, Y. Makdisi, and H.A. Ramazaniyan, Electronic and optical properties of fluorine-doped tin oxide films, *Journal of Applied Physics*, 83(2) (1998)1049-1057.
- [61] B.N. Pawar, S.R. Jadkar, and M.G. Takwale, Deposition and characterization of transparent and conductive sprayed ZnO:B thin films, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 66(10) (2005)1779-1782.
- [62] A. Ortiz, C. Falcony, J.A. Hernandez, M. Garcia, and J.C. Alonso, Photoluminescent characteristics of lithium-doped zinc oxide films deposited by spray pyrolysis, *Thin Solid Films*, 293(1-2) (1997)103-107.

- [63] S.B. Zhang, S.-H. Wei, and A. Zunger, Intrinsic n-type versus p-type doping asymmetry and the defect physics of ZnO, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 63(7) (2001)0752051-0752057.
- [64] T.M. Barnes, K. Olson, and C.A. Wolden, On the formation and stability of p-type conductivity in nitrogen-doped zinc oxide, *Applied Physics Letters*, 86(11) (2005)1-3.
- [65] J.G. Lu, Z.Z. Ye, F. Zhuge, Y.J. Zeng, B.H. Zhao, L.P. Zhu, p-type conduction in N-Al co-doped ZnO thin films, *Appl. Phys. Lett*, 85(15) (2004)31–34.
- [66] J. Ni, X. Zhao, X. Zheng, J. Zhao, and B. Liu, Electrical, structural, photoluminescence and optical properties of p-type conducting, antimony-doped SnO<sub>2</sub> thin films, *Acta Materialia*, 57(1) (2009)278-285.
- [67] R. Nagarajan, N. Duan, M.K. Jayaraj, J. Li, K.A. Vanaja, A. Yokochi, A. Draeseke, J. Tate, and A.W. Sleight, p-Type conductivity in the delafossite structure, *International Journal of Inorganic Materials*, 3(3) (2001)265-270.
- [68] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono, P-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO<sub>2</sub>, *Nature*, 389 (1997) 939–942.
- [69] Ph. Lami et Y. Pauleau, *J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology* 135 (1988) 980.
- [70] B. Grolleau, *Le vide, les couches minces* 204 (1980).
- [71] T. Matsushima, thèse (Univ. d'Osaka, Japon, 1991) p. 49.
- [72] McClanahan E.D., Laegreid N., “Sputtering by particle bombardment III”, Berlin: Springer Verlag, (1991). Chapter 7, Production of thin films by controlled deposition of sputtered material, pp. 339.
- [73] Maissel L., Glang R., “Handbook of thin film technology”. New York: McGraw-Hill, 1970.
- [74] Bessot J.J., “Dépôts par pulvérisation cathodique”, *Technique de l'Ingénieur*, (1985), Vol. M 7, Chap. 1657, pp. 1.
- [75] T. Minami, S. Ida, T. Miyata, Y. Minamino, *Thin Solid Films*, 445 (2003) 268.
- [76] N. Nakamura, H. Nakagawa, K. Koshida, M. Niiya, *Proceeding of the 5th International Display workshops*, (1998) 511.
- [75] H. Koinuma, N. Kanda, J. Nishino, A. Ohtomo, H. Kuboto, M. Kawasaki, M. Yoshimto. *App. Surf. Sci*, 514 (1997) 109-110.
- [76] P. Fons, K. Iwata, A. Yamada, L. Matsubara, S. Niki, K. Nakahara, T. Tanabe and H.

- Takasu. *App. Phys. Lett.*, 77 (2000) 1801.
- [77] T. Miyata, S. Ida, T. Minami, *J. Vac. Sci. Technol., A* 21 (4) (2003) 1404
- [78] J. Ma, F. Ji, D.H. Zhang, L.L. Ma, S.Y. Li, *Thin Solid Films*, 357 (1999) 98.
- [79] A.A. Dakhel, *Mat. Chem. Phys.*, 81 (2003) 56.
- [80] Douglas B. Chrisey and Graham K. Huubler, "Pulsed Laser Deposition of Thin Film" ed. Wiley interscience, New York (1994) 258.
- [81] D. P. Norton, B. C. Chakoumakos, J. D. Budai, D. H. Lowndes, B. C. Sales, J. R. Thompson, D. k. Christen, *Science* 265(5181) (1994) 2074-2077.
- [82] P. Padhan, W. Prellier, and B. Mercey, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 184419.
- [83] X. Wang, S. Yang, J. Wang, M. Li, X. Jiang, G. Du, X. Liu, R.P.H. Chang, *J. Cryst. Growth*, 226 (2001) 123.
- [84] J. Ye, S. Gu, S. Zhu, T. Chen, L. Hu, F. Qin, R. Zhang, Y. Shi, Y. Zheng, *J. Cryst. Growth*, 243 (2002) 151.
- [85] B.J. Lokhande, P.S. Patil, M.D. Uplane, *Mater.Lett.*, 57 (2002) 573.
- [86] R. Ayouchi, F. Martin, D. Leinen, J.R. Ramos-Barrado *J. Cryst. Growth*, 247 (2003) 497.
- [87] J. W. Elam, Z.A. Sechrist, S.M. George, *Thin Solid Films*, 43 (2002) 414.
- [88] E.B. Yousfi, J. Fouache, D. Lincot, *Appl. Surf. Sci.*, 153 (2000) 223.
- [89] K. Saito, Y. Watanabe, K. Takahashi, T. Matsuzawa, B. Sang, M. Konaga *Solar Energy Materials and Solar Cells.*, 49 (1997) 187-193.
- [90] J. Lu, Z. Ye, J. H. huang, L. Wang, B. Zhao, *Appl. Surf. Sci.*, 207 (2003)
- [91] S.J. Baik, J.H. Jong, C.H. Lee, W.Y. Cho, & K.S. Lim, *Appl. Phys. Lett.*, 70 (1997) 3516.
- [92] Y.C. Wang, I.C. Leu, M.H. Hon, *J. Appl. Phys.*, 95 (2004) 1444.
- [93] J.L. Vossen et W.Kern, *Thin film processes* Ed.Academic press 1978; traite de la pulvérisation en général avec une liste de références très complète jusqu'à 1977.
- [94] D. Bouchier, thèse (Orsay, 1985) p. 122.
- [95] Chen Bao-qing *La technologie de pulvérisation cathodique (en chinois)* (Editions Scientifiques du Ministère de l'Industrie de Chine, 1990)

- [96] Ph. Lami et Y. Pauleau J. Electrochem. Soc. : Solid-state science and technology
- [97] I. Wuled Lengoro, Yun Chan Kang, Takafumi Komiya, Kikuo Okuyama and Noboru Tohge, Jpn. J. Appl. Phys. (1998) L 288–L 290.
- [98] C. Mazon, J. Muci, A. Sa-Neto, A. Ortiz-Conde and F.J. Garcia, CH2953-8/91/10000 1156. IEEE (1991).
- [99] S. Zerkout, Thèse de doctorat, Université de Constantine.
- [100] J. Hirunlabh, S. Suthateeranet, K. Kirtikara and Ralph D. Pynn, Thammasat Int. J. Sc. Tech, 3 (1998) 2
- [101] S. Zerkout, « Etude des propriétés des couches de TiNx et TiN-Fe élaborées par pulvérisation magnétron réactive », Thèse de doctorat, Université de Constantine (2004).
- [102] G. K. Wehner, Phys. Rev, (1971) 690
- [103] C. Pedoussat, « Modélisation auto-cohérente de la pulvérisation cathodique dans les décharges luminescentes basse pression », Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier-Toulouse, (1999).
- [104] A. Zozime, C. Vermeulin, Revue phys. Appl. 23 (1988) 1825-1835
- [105] De la Torre Y Ramos J, « Etudes des propriétés opto-électroniques de structures et de composants à base de nanostructures de Si », Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon, (2003).
- [106] B. J. Lokhand, M. D. Uplane, App. Surf. Sci. 167 (2000) 243-246
- [107] B. J. Lokhande, P.S. Patil, M.D, Uplane, Materials Letters 57 (2002) 573-579
- [108] F-Josef Haug, « High efficiency thin-film passivated silicon solar cells and modules- THIFIC: Thin film on crystalline Si », Thesis of doctorat, Swiss Federal Institute of technologie Zurich (2001).
- [109] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z. H. Gu. T. Z. Fahidy, J. Phys. D Appl. Phys; 31 (1998).
- [110] J. Jacques Bessot, S. Audisio, Techniques de l'ingénieur; traitement de surface M5,4 (1989), 1655-1660.
- [111] L. A. Goodman, RCA Rev. 35 (1974) 613.
- [112] C. M. Lampert. Sol. Energy Mater. (1981) 6-11.
- [113] K. T. Ramakrishna Reddy, T.B.S. Reddy, I. Forbes, R.W. Miles, Surf. and Coat. Techn. 151-152 (2002) 110-113.

- [114] G. Huertas « Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et d'électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches minces pour des Couches Minces Microbatteries au Lithium », Thèse de doctorat, université de Bordeaux, (2006).
- [115] R. Swanepoel, J. Phys. E 16 (1983) 1214
- [116] N. F. Mott, E. A. Davis Electronic Process in Non-crystalline Materials, Bristol, (1979)
- [117] W. E. Spear et P. G. Le Comber, Solid St. Comm., 17 (1975) 1193
- [118] J. Tauc, A. Menthe, J. Non-Cryst. Sol, 569 (1972) 8-10
- [119] F. Urbach, Phys. Rev, 92 (1953) 1324
- [120] C.C. Chen, M.M. Nasrallah, and H.U. Anderson, J. Electrochem. Soc., 12, 140, 3555 (2003).
- [121] C.J. Brinker, G.C. Frye, A.J. Hurd, and C.S. Ashley, Thin Solid Films, 1, 201, 97, (1991).
- [122] N. Ekem, S. Korkmaz, S. Pat, M.Z. Balbag, E.N. Cetin, M. Ozmumca, International Journal of Hydrogen Energy, 34, 5218-5222, (2009).
- [123] En-Gang Fu, D-M. Zhuang, G. Zhang, Z. Ming, W-F. Yang and J-J. Liu, Microelectronics Journal, **35**, 383 (2004).
- [124] F. K. Shan and Y. S. Yu, Journal of the European Ceramic Society, **24**,1869(2004)
- [125] W. Tang and D.C. Cameron. Thin Solid Films, **238**, 83(1994).
- [126] Xu Zi-qiang. Deng Hong. Li Yan, Cheng Hang, Materials Science in Semiconductor Processing 9,132–135 (2006).
- [127] S.H. Jeong, B.N. Park, S.-B. Lee, J.-H. Boo, Surface & Coatings Technology 201, 5318–5322 (2007).
- [128] C. Li, M. Furuta, T. Matsuda, T. Hiramatsu, H. Furuta, T. Hirao, Thin Solid Films 517, 3265–3268 (2009).
- [129] S. Venkatachalam, Y. Iida, Yoshinori Kanno, Superlattices and Microstructures 44, 127–135 (2008).
- [130] R.K. Shukla, Anchal Srivastava, Atul Srivastava, K.C. Dubey, Journal of Crystal Growth 294, 427–431 (2006).
- [131] A. Neiderhofer, P. Nesladek, H.D. Männling, K. Moto, S. Veprek and M. Jille, Surf. Coat. Technol, 173, 120-121 (1999).

- [132] S.S. Kim and B. T. Lee, Thin Solid Films 446, 307 (2004).
- [133] K.P. Bhuvana, J. Elanchezhiyan, N. Gopalakrishnan, T. Balasubramanian, Applied Surface Science 255, 2026–2029 (2008).
- [134] Qing Hua Li, Deliang Zhu, Wenjun Liu, Yi Liu, Xiao Cui Ma, Applied Surface Science 254, 2922–2926 (2008).
- [135] M. Rebien, W. Henrion, M. Bar, Ch-H.Fischer, Appl. Phys. Lett ; 80, 18-35, (2002).
- [136] L. A. Goodman, RCA Rev, 35, 613, (1974).
- [137] J. Mass, P. Bhattacharya, R.S. Katiyar Materials Sciences and Engineering B103, 9-15, (2003).
- [138] I. Ozeroy, D. Nelson, A.V. Bulgakov, W. Marine, M. Sentis, Applied Surface Science 212-213, 349-352, (2003).
- [139] Xue-Yong Li, Hong-Jian Li, Zhi-Jun Wang, Hui Xia, Zhi-Yong Xiong, Jun-Xi Wang, Bing-Chu Yang, Optics Communications 282, 247–252 (2009).
- [140] Sang-Moo, Tomoaki Ikegami, Kenji Ebihara, Paik-Kyun Shin, Applied Surface Science, 253, 1522-1527, (2006).
- [141] Wei Lin, Ruixin Ma, Wei Shao, Bin Liu, Applied Surface Science 253, 5179–5183 (2007).
- [142] D. Bao, X. Yao, N. Wakiya, K. Shinozaki, N. Mizutani, Appl. Phys. Lett. 79/3, 3767 (2001).
- [143] Q H. Yashikawa and S. Adachi, Japonise Journal of Applied Physics, 36, 6237 (1997).

---

## **Contribution in the study of structure and microstructure of ZnO films obtained by pulsed laser deposition**

### **Abstract**

In this work, we prepared undoped (ZnO) and aluminium doped (AZO) thin films by pulsed laser deposition (PLD) technique. Synthesized films have been on glass and silicon substrates heated at 450°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 3.36 eV when the content of Al doping increases from 0 to 5 at.%.

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

---

---

## المساهمة في الدراسة البنيوية و الميكروبنوية لشريحة أكسيد الزنك المحضرة بطريقة الإستنصال الليزري

### ملخص

قمنا في إطار هذه المذكرة بتحضير شرائح رقيقة من أكسيد الزنك غير مطعمة و مطعمة بالألمنيوم بطريقة الإستنصال الليزري 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 3.36 eV عندما تكون الشرائح مطعمة بالألمنيوم تتزايد بالتزايد من 0 إلى 5% ذريا.

### الكلمات المفتاحية :

الشرائح الرقيقة, أكسيد الزنك غير مطعم , أكسيد الزنك مطعم بالألمنيوم , الإستنصال الليزري , مجهر القوة الذرية.

---

---

# **Contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser**

## **Résumé**

Dans ce travail de magister, nous avons préparé des couches minces d'oxyde de zinc non dopées (ZnO) et dopées à l'aluminium (AZO) par la technique de l'ablation laser pulsé (PLD). 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 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 stoechiométrie et de l'épaisseur, Et enfin la spectrophotométrie UV-visible pour déterminer les propriétés optiques des couches minces ZnO et AZO. La structure des films déposés est hexagonale de type wurtzite avec une orientation préférentielle suivant l'axe (002). La transmittance est de l'ordre de 75 % dans le visible, et l'énergie de la bande optique interdite varie de 3.23 à 3.36 eV quand le dopage en aluminium croît de 0 à 5% at.

**Mots clés :** couche mince, ZnO dopage, PLD, DRX, AFM, RBS.

---