



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE

SCIENTIFIQUE

جامعة باجي مختار - عنابة

UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR - ANNABA

FACULTÉ DES SCIENCES

DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

THÈSE EN VUE DE L'OBTENTION D'UN DIPLÔME DE

DOCTORAT EN SCIENCES

**Spécialité: Physique des Matériaux**

**Thème**

**Etude de l'effet du type de séchage et de l'épaisseur sur les propriétés de couches minces de ZnO dopées 3% aluminium pour des applications en photonique et photovoltaïque**

**Présentée par: NECIB Khamsa**

Directeur de Thèse : **TOUAM Tahar**

Prof. UBM-Annaba

Co-Directeur de Thèse : **CHELOUCHE Azeddine**

Prof. Université Béjaïa

**Membres du jury:**

**DOGHMANE Abdellaziz**

Président

Prof. UBM-Annaba

**BELFARHI Brahim**

Examinateur

Prof. Université de Guelma

**BOUDINE Boubekour**

Examinateur

Prof. Université Constantine 1

**HADJOUB Zahia**

Examinatrice

Prof. UBM-Annaba

**Année universitaire : 2021/2022**

# **Dédicace**

*Je dédie cet ouvrage :*

*A mon mari qui trouve ici le témoignage de ma profonde reconnaissance,*

*A mes enfants qui m'ont soutenu, encouragé et m'ont donné de l'amour durant toutes ces années et à qui je souhaite plus de succès,*

*A mes frères et sœurs et ceux qui m'ont encouragé tout au long de mon parcours,*

*A ma famille, mes proches, mes amis et ceux qui m'ont donné de la vivacité,*

*A tous ceux que j'aime.*

## Remerciements

*J'adresse mes vifs remerciements à mon directeur de thèse Monsieur Tahar TOUAM, Professeur à l'Université Badji Mokhtar-Annaba et Doyen de la Faculté des Sciences d'avoir accepté de m'encadrer et de me diriger avec beaucoup d'attention pendant les années de la thèse. Sa disponibilité, son soutien et sa patience ont été les clés de la réussite de ce modeste travail. Je lui exprime également toute ma gratitude de m'avoir bénéficié de ses larges connaissances scientifiques. Sincèrement, j'ai appris avec lui : la rigueur, la précision, le travail minutieux et l'exploitation rationnelle du temps.*

*J'adresse bien évidemment mes remerciements les plus profonds à mon co-directeur de thèse Monsieur Azeddine CHELOUCHE, Professeur à l'Université de Bejaia et Directeur du Département de Physique pour sa disponibilité et son amabilité. Du fond du cœur, je le remercie de m'avoir encouragé et soutenu ainsi que de son aide aux travaux de caractérisations de mes échantillons et pour ses conseils avisés.*

*J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Abdellaziz DOGHMANE, Professeur à l'Université Badji Mokhtar-Annaba et Directeur du Laboratoire des Semiconducteurs d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance de thèse. Je tiens à lui exprimer toute ma profonde reconnaissance.*

*Je suis très reconnaissante à la respectueuse personne Monsieur Brahim BELFARHI, Professeur à l'Université de Guelma pour m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être examinateur de ce jury et d'avoir apporté un regard éclairé sur mon travail de thèse.*

*Je suis très reconnaissante à monsieur Boubekur BOUDINE professeurs à l'Université de Constantine1 pour m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être examinateur de ce jury et d'avoir apporté un regard éclairé sur mon travail de thèse.*

*Toutes mes gratitudes vont aussi à madame Zahia HADJOUR professeure à l'Université Badji Mokhtar-Annaba d'avoir accepté de juger ce travail et d'être membre de jury de ma soutenance de thèse.*

## ملخص

هدف هذه الأطروحة، هو دراسة تأثير كل من طريقة التجفيف والسلك على خواص الأفلام الرقيقة لأكسيد الزنك مطعم بالألمنيوم (AZO)، و المحضرة بطريقة محلول-جمود على قواعد من الزجاج. في الجزء الأول من هذا العمل تم بحث تأثير طريقتين مختلفتين للتجفيف على الخواص البنيوية، المرفولوجية، الكهربائية و البصرية للأفلام الرقيقة المصنعة وذلك بواسطة تقنيات مختلفة للتوصيف. في الطريقة الأولى للتجفيف قمنا بزيادة درجة الحرارة تدريجياً بمعدل  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  إلى غاية  $150^{\circ}\text{C}$ . بينما في الطريقة الثانية ثبتنا درجة الحرارة عند  $250^{\circ}\text{C}$ . حيث بين تحليل حيود أشعة X (DRX) أن كل الأفلام تبلورت في البنية السداسية ورتزيت. لوحظ كذلك أن طريقة التجفيف الثانية تعطي أفلام حسنة التبلور و بتوجيه مفضل وفق (002) أكثر ارتفاع. أظهرت الصور الملتقطة بمطيافية القوة الذرية (AFM)، أن المرفولوجية و سمك السطح يتعلقان بطريقة التجفيف. وبينت قياسات بفعل هول، تركيز مرتفع لحملات الشحنة يقدر ب  $(4,58 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3})$  و مقاوميه ضعيفة ب  $(0,003 \Omega \cdot \text{cm})$  وهذا بالنسبة للأفلام المتعلقة بطريقة التجفيف. وأوضحت قياسات فوق البنفسجية- المرئية (UV-Visible)، أن كل الأفلام تظهر نفاذية متوسطة انطلاقاً من (80 إلى 85%) في المجال المرئي. كما تأثرت أيضاً فجوة الطاقة بطريقة التجفيف. وأظهرت أطياف الفوتوضوئية (PL) أن انبعاثات أفلام الرقيقة AZO تتعلق و بقوة بطريقة التجفيف. و لوحظت انبعاثات أقوى عند الأفلام المجففة عند درجة حرارة  $250^{\circ}\text{C}$ .

في الجزء الثاني، تمت دراسة تأثير السلك على الخواص الفيزيائية و توجيه الضوئي للأفلام الرقيقة AZO المحضرة بطريقة التجفيف الثانية. فبينت حيود DRX، أن كل الأفلام تظهر بنية بلورية سداسية ورتزيت بتوجيه إنمائي مفضل على طول المحور c. وان كل من شدة ذروة الحيود (002) وحجم البلورات تؤول إلى الازدياد وهذا عند ازدياد السلك موضحة تحسن تبلورة الأفلام. كما أن ملاحظة نمط  $E_2$  العالي التواتر في أطياف رامان، يؤكد البنية السداسية ورتزيت ZnO للأفلام. و بينت صور الملتقطة بالمطيافية الإلكترونية لكل من المسح (SEM) و (AFM)، أن عوامل البنية المجهرية كحجم الحبيبات و خشونة السطح تتعلق بالسلك. ولوحظ أيضاً أن المقاومة الكهربائية و تركيز حاملات الشحنة ازدادت و انخفضت على الترتيب عندما ازداد سمك الفيلم. أظهرت أطياف النفاذية أن كل الأفلام تعرض نفاذية متوسطة مرتفعة في المجال المرئي. كما أن فجوة الطاقة تنخفض عندما يزداد سمك الفيلم. وبينت مطيافية الخطوط النمطية (MLS)، لطول موجة  $632,8 \text{ nm}$  معتبرين السلك، أن موجات الأمواج المعدة فهي إما أحادية أو متعددة النمط وذلك للاستقطابين العرضي الكهربائي (TE) و العرضي المغناطيسي (TM). كما أن قرينة الانكسار لكل من (TE) و (TM) ازدادت مع ازدياد السلك إلى أن بلغت قيمة مشبعة. علاوة على ذلك، فأن موجة الأمواج الضوئية AZO الأكبر سمك أبان عن ضياع ضعيف في الانتشار أقل من  $1 \text{ dB/cm}$ .

**كلمات مفتاحية:** أفلام AZO الرقيقة، طرق التجفيف، سمك الفيلم، الخواص الفيزيائية، الفوتوضوئية، توجيه ضوئي.

## Abstract

The objective of this thesis is to study the effect of drying process and thickness on the properties of AZO thin films prepared by sol-gel process on glass substrates. In the first part of this work, the effects of two different drying processes on structural, morphological, electrical and optical properties of the synthesized thin films are investigated. In the first drying process, temperature is gradually increased with an increment of 10°/min from room temperature to 150°C. While in the second drying process, temperature is maintained at 250°C. X-ray diffraction (XRD) results show that all deposited films crystallized in a hexagonal wurtzite structure. It is observed that the second drying process yields better crystal quality and films orientation. Atomic force microscopy (AFM) images reveal that both surface morphology and roughness are dependent on the drying process. Hall effect measurements demonstrate high carrier concentration of  $4,58 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  and low resistivity of 0,003  $\Omega \cdot \text{cm}$  for the films which were found to be dependent on the drying process. UV-visible measurements show that all films exhibit an average transmittance ranging from 80 to 85% in the visible region and the optical band gap is sensitive to the drying process. Photoluminescence (PL) spectra show the dependence of the AZO thin films emission on the drying process. Higher emissions are obtained for the films dried at 250°C. The obtained results confirm that crystal quality and PL properties of the AZO films can be enhanced by the type of drying method.

In the second part, the effects of thickness on physical and waveguiding properties of the prepared films using the second drying process are studied. XRD analysis shows that all AZO films exhibit the hexagonal wurtzite crystal structure with a preferential growth orientation along the *c*-axis. The intensity of the (002) diffraction peak and crystallite size tend to increase with increase in the thickness indicating an improvement in the crystallinity of the films. Furthermore, the observation of the high-frequency  $E_2$  mode in the Raman spectra supports the hexagonal wurtzite structure of ZnO in the films. Scanning electron microscopy (SEM) and AFM images indicate that microstructure parameters, such as grain size and surface roughness depend sensitively on the thickness of the film. The electrical resistivity and carrier concentration are found to increase and decrease, respectively, as the film thickness increased. Optical transmittance spectra demonstrate that all the films exhibit high average transmittance in the visible spectral range. Moreover, the band gap energy shows a red-shift with film thickness. M-lines spectroscopy (MLS) measurements at a 632.8 nm wavelength put into evidence that AZO planar waveguides support single and multi-well confined guided modes for both transverse electric (TE) and transverse magnetic (TM) polarizations. Both TE and TM refractive indexes are found to increase with thickness and then reach a saturation value. Moreover, the thickest AZO planar waveguide demonstrates low propagation losses less than 1 dB/cm.

**Keywords:** AZO thin films, Drying process, Film thickness, Physical properties, Photoluminescence, Optical waveguiding.

## Résumé

L'objectif de cette thèse est d'étudier l'effet du procédé de séchage et de l'épaisseur sur les propriétés de films minces d'oxyde de zinc dopé 3% aluminium (AZO) préparés par le procédé sol-gel sur des substrats en verre. Dans une première partie de ce travail, l'effet de deux procédés de séchage différents sur les propriétés structurales, morphologiques, électriques et optiques des films minces synthétisés a été investigué à l'aide de différentes techniques de caractérisation. Dans le premier procédé de séchage, la température est augmenté progressivement à un taux de 10°C/min jusqu'à 150°C. Alors que dans le deuxième procédé, la température est maintenue à 250°C. L'analyse par la diffraction des rayons X (DRX) a montré que tous les films cristallisent dans la structure hexagonale wurtzite. Il est constaté que le deuxième procédé de séchage donne des films de meilleure qualité cristalline avec une orientation préférentielle (002) plus élevée. Les images de la microscopie à force atomique (AFM) révèlent que la morphologie et la rugosité de surface dépendent du procédé de séchage. Les mesures par effet Hall montrent une concentration élevée de porteurs de  $4,58 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  et une faible résistivité de 0,003  $\Omega \cdot \text{cm}$  pour les films qui se sont révélés être dépendants du procédé de séchage. Les mesures UV-visible montrent que tous les films présentent une transmittance moyenne allant de 80 à 85% dans la région visible et que le gap optique est affecté par le procédé de séchage. Les spectres de photoluminescence (PL) montrent que l'émission des films minces AZO dépend fortement du procédé de séchage. Des émissions plus intenses sont observées dans les films séchés à 250°C. Les résultats obtenus confirment que la qualité cristalline et les propriétés de la PL des films AZO peuvent être améliorées par le type de séchage.

Dans une deuxième partie, l'effet de l'épaisseur sur les propriétés physiques et de guidage optique des films minces AZO préparés par le deuxième procédé de séchage a été étudié. L'analyse DRX a montré que tous les films AZO présentent la structure cristalline hexagonale wurtzite avec une orientation de croissance préférentielle le long de l'axe c. L'intensité du pic de diffraction (002) et la taille des cristallites ont tendance à augmenter avec l'augmentation de l'épaisseur indiquant une amélioration de la cristallinité des films. De plus, l'observation du mode  $E_2$  haute fréquence dans les spectres Raman confirme la structure hexagonale wurtzite de ZnO des films. Les images par microscopie électronique à balayage (SEM) et AFM indiquent que les paramètres de microstructure tels que la taille des grains et la rugosité de surface dépendent de l'épaisseur du film. Il est constaté que la résistivité électrique et la concentration des porteurs augmentent et diminuent, respectivement, lorsque l'épaisseur du film augmente. Les spectres de transmission révèlent que tous les films présentent une transmittance moyenne élevée dans le domaine du visible. En outre, l'énergie du gap diminue avec l'augmentation de l'épaisseur du film. Les mesures par la spectroscopie des lignes de modes (MLS) à 632,8 nm ont mis en évidence que, dépendamment de l'épaisseur, les guides d'ondes élaborés sont soit monomodes ou multimodes pour les deux polarisations transverse électrique (TE) et transverse magnétique (TM). Les indices de réfraction TE et TM augmentent avec l'épaisseur et atteignent ensuite une valeur de saturation. De plus, le guide d'ondes optique AZO le plus épais démontre de faibles pertes de propagation inférieures à 1 dB/cm

**Mots clés:** Films minces AZO, Procédé de séchage, Epaisseur du film, Propriétés physiques, Photoluminescence, Guidage optique.

# Table des matières

	Page
ملخص.....	.i
Abstract .....	ii
Résumé .....	iii
Table des matières .....	iv
Liste des figures .....	viii
Liste des tableaux .....	.xi
Liste des abréviations et symboles .....	xii
<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>01</b>
<b>CHAPITRE I : L'OXYDE DE ZINC : PROPRIÉTÉS, DOPAGE ET APPLICATIONS .....</b>	<b>04</b>
<b>I.1 Introduction.....</b>	<b>04</b>
<b>I.2 Propriétés de ZnO.....</b>	<b>04</b>
I.2.1 Propriétés structurales .....	04
I.2.2 Propriétés optiques.....	05
I.2.3 Propriétés électroniques .....	07
I.2.4 Propriétés électriques .....	08
I.2.5 Propriétés électriques .....	08
<b>I.3 Dopage de ZnO .....</b>	<b>09</b>
I.3.1 Dopage de type n .....	09
I.3.2 Dopage de type p .....	10
I.3.3 Dopage de ZnO par l'Aluminium .....	10
<b>I.4 Applications de ZnO.....</b>	<b>11</b>
I.3.1 Photocatalyse .....	11
I.3.2 Cellules solaires .....	11
I.3.3 Diodes électroluminescentes.....	12
I.3.4 Détecteurs de gaz .....	13
I.3.5 Capteurs piézoélectriques .....	14
<b>I.5 Conclusion .....</b>	<b>14</b>
<b>CHAPITRE II : METHODES DE DEPOT DE COUCHES MINCES.....</b>	<b>15</b>
<b>II.1 Introduction .....</b>	<b>15</b>

<b>II.2 Méthodes d'élaboration de couches minces par voie physique</b> .....	<b>16</b>
II.2.1 Dépôt physique en phase vapeur .....	17
II.2.1.1 Evaporation thermique .....	17
II.2.1.2 Evaporation réactive .....	18
II.2.1.3 Evaporation à canon à électrons .....	18
II.2.2 Dépôt par ablation laser pulsé .....	19
II.2.3 Epitaxie par jet moléculaire .....	20
II.2.4 Dépôt par pulvérisation .....	20
II.2.4.1 Pulvérisation cathodique diode en courant continu (DC).....	21
II.2.4.2 Pulvérisation cathodique radio fréquence (RF) .....	22
II.2.4.3 Pulvérisation cathodique magnétron .....	23
II.2.4.4 Pulvérisation cathodique réactive .....	23
<b>II.3 Techniques d'élaboration de couches minces par voie chimique</b> .....	<b>24</b>
II.3.1 Dépôt chimique en phase vapeur .....	25
II.3.1.1 Dépôt chimique en phase vapeur thermique .....	26
II.3.1.2 Dépôt chimique en phase vapeur à basse pression .....	26
II.3.1.3 Dépôt chimique en phase vapeur à source organométallique .....	26
II.3.2 Dépôt par Pulvérisation chimique réactive .....	27
II.3.3 Electrodeposition .....	27
II.3.4 Dépôt par bain chimique .....	28
II.3.5 Procédé sol-gel .....	28
<b>II.4 Conclusion</b> .....	<b>29</b>
 <b>CHAPITRE III : TECHNIQUES EXPERIMENTALES</b> .....	 <b>30</b>
<b>III.1 Introduction</b> .....	<b>30</b>
<b>III.2 Voie sol-gel</b> .....	<b>30</b>
III.2.1 Introduction .....	30
III.2.2 Etape physico-chimique .....	32
III.2.2.1 Solution à base d'un précurseur inorganique .....	32
III.2.2.2 Solution à base d'un précurseur organique .....	32
III.2.2.3 Réactions d'hydrolyse et de condensation .....	32
III.2.3 Paramètres influents sur la cinétique des réactions de sol-gel .....	34
III.2.3.1 La température.....	34
III.2.3.2 Le choix de l'alcoxyde et sa concentration .....	34
III.2.3.3 Le solvant .....	35

III.2.3.4 Taux d'hydrolyse.....	35
III.2.3.5 Le pH du sol .....	35
III.2.4 Les méthodes de dépôt de couches minces par voie sol-gel .....	36
III.2.4.1 La centrifugation "spin-coating" .....	36
III.2.4.2 Le trempage-retrait "dip-coating" .....	37
<b>III.3 Elaboration de films minces AZO .....</b>	<b>39</b>
III.3.1 Description des produits utilisés et préparation des sols.....	39
III.3.1.1 Le précurseur.....	39
III.3.1.2 Le solvant .....	40
III.3.1.3 Le complexant .....	40
III.3.1.4 Le précurseur de dopage .....	41
III.3.1.5 Le substrat .....	41
III.3.1.6 Préparation des sols .....	41
III.3.2 Procédure de dépôt.....	42
III.3.2.1 Etapes de nettoyage des substrats.....	42
III.3.2.2 Dépôt par trempage-retrait .....	42
III.3.2.3 Séchage et recuit des films minces AZO .....	43
<b>III.4 Techniques de caractérisation .....</b>	<b>44</b>
III.4.1 Profilométrie à stylet .....	44
III.4.2 Diffraction des rayons X .....	44
III.4.3 Spectroscopie Raman .....	46
III.4.4 Microscopie électronique à balayage .....	48
III.4.5 Microscopie à force atomique .....	49
III.4.6 Mesures d'effet Hall.....	52
III.4.7 Spectrophotométrie UV-visible-NIR .....	53
III.4.8 Spectroscopie de photoluminescence.....	54
III.4.9 Spectroscopie des lignes modales .....	55
<b>III.5 Conclusion .....</b>	<b>58</b>
<b>CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS .....</b>	<b>59</b>
<b>IV.1 Introduction .....</b>	<b>59</b>
<b>IV.2 Etude de l'effet du procédé de séchage .....</b>	<b>59</b>
IV.2.1 Caractérisation structurale .....	59
IV.2.2 Etude topographique par AFM .....	63
IV.2.3 Propriétés électriques .....	65

IV.2.4 Propriétés optiques et de luminescence.....	67
<b>IV.3 Etude de l'effet de l'épaisseur de films multicouches AZO .....</b>	<b>74</b>
IV.3.1 Mesure des épaisseurs par profilométrie mécanique .....	74
IV.3.2 Analyse par DRX .....	75
IV.3.3 Analyse par spectroscopie Raman .....	77
IV.3.4 Propriétés morphologiques .....	79
IV.3.5 Caractérisation électrique.....	82
IV.3.6 Transmittance et gap optique .....	83
IV.3.7 Propriétés de guidage optique .....	85
<b>IV.4 Conclusion .....</b>	<b>91</b>
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>93</b>
<b>REFERENCES .....</b>	<b>97</b>

## Liste des figures

	Page
<b>Figure I.1.</b> Différentes structures du ZnO : (a) Wurtzite, (b) Zinc blende, (c) RockSalt .....	05
<b>Figure I.2.</b> Schéma de principe d'une cellule solaire .....	12
<b>Figure II.1.</b> Dépôt par évaporation sous vide.....	17
<b>Figure II.2.</b> Représentation schématique du procédé de dépôt par ablation laser.....	19
<b>Figure II.3.</b> Dépôt par pulvérisation cathodique DC.....	22
<b>Figure II.4.</b> Dépôt par pulvérisation cathodique RF .....	22
<b>Figure II.5.</b> Dépôt par pulvérisation cathodique réactive.....	24
<b>Figure II.6.</b> Principales étapes du procédé de dépôt chimique en phase vapeur.....	25
<b>Figure III.1.</b> Principales étapes de synthèse d'un matériau par voie sol-gel .....	31
<b>Figure III.2.</b> Schéma de l'équilibre chimique prenant place dans la solution initiale. Hydrolyse et condensation stimulées par la température .....	35
<b>Figure III.3.</b> Etapes du dépôt par centrifugation .....	37
<b>Figure III.4.</b> Etapes et principe de la technique du trempage-retrait .....	38
<b>Figure III.5.</b> Schématisation de la couche déposée après trempage .....	38
<b>Figure III.6.</b> Schéma de préparation de films minces AZO par sol-gel .....	39
<b>Figure III.7.</b> Photographie du dispositif de trempage-retrait .....	43
<b>Figure III.8.</b> Programme de traitement thermique des échantillons .....	44
<b>Figure III.9.</b> Schéma de principe de la diffraction des rayons X .....	45
<b>Figure III.10.</b> Schéma de diffraction de rayons X classique $\theta/2\theta$ .....	45
<b>Figure III.11.</b> Diffractomètre Panalytical X'Pert Pro de type Bragg-Brentano .....	46
<b>Figure III.12.</b> Schéma de principe de la spectroscopie Raman .....	47
<b>Figure III.13.</b> Spectrophotomètre Raman Horiba Jobin Yvon LabRAM HR 800.....	48
<b>Figure III.14.</b> Principe du microscope électronique à balayage .....	49
<b>Figure III.15.</b> Microscope électronique à balayage haute résolution (Raith PIONEER) .....	49
<b>Figure III.16.</b> Schéma de principe du microscope à force atomique .....	50
<b>Figure III.17.</b> Modes de fonctionnement d'un AFM, (a) mode contact, (b) mode résonant et (c) mode tapping .....	51
<b>Figure III.18.</b> Photographie du système Nanosurf Flex-AFM.....	52
<b>Figure III.19.</b> Principe de l'effet Hall.....	53
<b>Figure III.20.</b> Photo du système HMS 5300 d'ECOPIA .....	53

<b>Figure III.21.</b> Principe de fonctionnement de la spectroscopie UV-visible-NIR .....	54
<b>Figure III.22.</b> Principe de fonctionnement de la photoluminescence .....	55
<b>Figure III.23.</b> Représentation schématique des différentes transitions.....	55
<b>Figure III.24.</b> Schéma d'un guide plan à saut d'indice .....	56
<b>Figure III.25.</b> Schéma de principe de la méthode m-lignes .....	61
<b>Figure IV.1.</b> Diffractogrammes des films AZO préparés selon deux méthodes de séchage différentes : (a) 6, (b) 9 et (c) 12 couches. ....	61
<b>Figure IV.2.</b> Images AFM en 2D de la topographie de surface de films AZO déposés à différents nombres de couches selon la méthode de séchage : (a) 1 <sup>er</sup> procédé et (b) 2 <sup>ème</sup> procédé ..	64
<b>Figure IV.3.</b> Evolution de la résistivité électrique, de la concentration de porteurs et de la mobilité de films AZO déposés à différents nombres de couches en fonction de la méthode de séchage: (a) 1 <sup>er</sup> procédé et (b) 2 <sup>ème</sup> procédé .....	66
<b>Figure IV.4.</b> Spectres de transmission de films multicouches AZO préparés selon deux méthodes de séchage différentes : (a) 6, (b) 9 et (c) 12 couches. ....	68
<b>Figure IV.5.</b> Détermination par la technique de la dérivée de la transmittance par rapport à l'énergie de gap de films AZO déposés à différents nombres de couches en fonction de la méthode de séchage: (a) 1 <sup>er</sup> procédé et (b) 2 <sup>ème</sup> procédé.....	69
<b>Figure IV.6.</b> Variation du gap optique des films AZO en fonction du nombre de couches pour les deux procédés de séchage. ....	70
<b>Figure IV.7.</b> Spectres de photoluminescence à température ambiante de films AZO multicouches préparés selon deux méthodes de séchage différentes : (a) 6, (b) 9 et (c) 12 couches.....	71
<b>Figure IV.8.</b> Spectres de photoluminescence à température ambiante de films AZO déposés à différents nombres de couches en fonction de la méthode de séchage: (a) 1 <sup>er</sup> procédé et (b) 2 <sup>ème</sup> procédé .....	73
<b>Figure IV.9.</b> Epaisseur des films AZO en fonction du nombre de couches. La droite en pointillés représente l'ajustement linéaire des données expérimentales.....	75
<b>Figure IV.10.</b> Superposition de diffractogrammes de films AZO pour différentes épaisseurs.....	75
<b>Figures IV.11.</b> Agrandissement de la zone du pic (002) de films AZO pour différentes épaisseurs .....	76
<b>Figures IV.12.</b> Variation de la largeur à mi-hauteur et de la taille des cristallites de films AZO pour différentes épaisseurs.....	77
<b>Figure IV.13.</b> Spectres Raman de films AZO déposés à différentes épaisseurs. La courbe en pointillés représente le spectre Raman du substrat en verre.....	78

<b>Figure IV.14.</b> Agrandissement de la zone de la bande Raman E2 (high) des films AZO déposés à différentes épaisseurs.....	79
<b>Figure IV.15.</b> (a) Micrographies MEB et (b) histogrammes de taille des particules de la surface des films AZO déposés à différentes épaisseurs .....	80
<b>Figure IV.16.</b> Images AFM en 3D de la topographie de surface des films AZO déposés à différentes épaisseurs.....	81
<b>Figure IV.17.</b> Evolution de la résistivité électrique, de la concentration de porteurs et de la mobilité de films AZO avec l'épaisseur.....	82
<b>Figure IV.18.</b> Transmittance optique de films AZO déposés à différentes épaisseurs. L'encart montre le décalage du bord d'absorption.....	84
<b>Figure IV.19.</b> Détermination de l'énergie du gap de films AZO déposés à différentes épaisseurs par la technique de la dérivée de la transmittance .....	84
<b>Figure IV.20.</b> Variation du gap optique de films AZO en fonction de l'épaisseur .....	85
<b>Figure IV.21.</b> Schéma de principe du couplage par prisme .....	87
<b>Figures IV.22.</b> Spectres de modes guidés de films AZO déposés à différentes épaisseurs : (a) 232 nm, (b) 425 nm, (c) 617 nm et (d) 798 nm .....	88
<b>Figure IV. 23.</b> Variation des indices de réfraction TE et TM et de la biréfringence des films AZO en fonction de l'épaisseur.....	90
<b>Figure IV. 24.</b> Intensité diffusée en fonction de la distance propagation du mode fondamental TE <sub>0</sub> du guide d'ondes AZO d'épaisseur 798 nm avec un fit exponentiel (ligne pointillée rouge) ..	91

## Liste des Tableaux

	Page
<b>Tableau I.1.</b> Caractéristiques de la structure hexagonale wurtzite de ZnO .....	05
<b>Tableau IV.1.</b> Paramètres de maille et contraintes de films AZO multicouches préparés selon deux procédés de séchage différents .....	63
<b>Tableau IV.2.</b> Paramètres opto-géométriques de guides d'ondes AZO à différentes épaisseurs. L'indice de réfraction des substrats en verre à 628,8 nm utilisé dans les mesures est de $1,514 \pm 0,001$ .....	89

# Liste des abréviations et symboles

## Abréviations

AFM	Microscope à force atomique ( <i>Atomic Force Microscope</i> ).
ALD	Dépôt par couche atomique ( <i>Atomic Layer Deposition</i> ).
AZO	Oxyde de zinc dopé aluminium.
BC	Bande de Conduction.
BV	Bande de Valence.
CBD	Dépôt par Bain Chimique ( <i>Chemical Bath Deposition</i> ).
CVD	Dépôt chimique en phase vapeur ( <i>Chemical Vapor Deposition</i> ).
dB	Décibel.
DC	Courant continu ( <i>Direct current</i> ).
EBPVD	Dépôt par évaporation à canon à électrons ( <i>Electron Beam Physical Vapor Deposition</i> ).
DRX	Diffraction des Rayons X.
FWHM	Largeur à mi-hauteur ( <i>Full Width at Half Maximum</i> ).
ITO	Oxyde d'indium dopé à l'étain ( <i>Indium Tin Oxide</i> ).
JCPDS	Comité mixte sur des normes de diffraction de poudre ( <i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i> ).
LED	Diode électroluminescente ( <i>Light Emitting Diode</i> ).
LACVD	Dépôt chimique en phase vapeur assisté par laser ( <i>Laser Assisted Chemical Vapor Deposition</i> ).
LPCVD	Dépôt chimique en phase vapeur réalisée à basse pression ( <i>Low Pressure Chemical Vapor Deposition</i> ).
MBE	Epitaxie par jets moléculaires ( <i>Molecular Beam Epitaxy</i> ).
MEB	Microscopie Electronique à Balayage.
MLS	Spectroscopie des lignes modales ( <i>M-Lines Spectroscopy</i> ).
MOCVD	Organométallique dépôt chimique en phase vapeur ( <i>Metalorganic Chemical Vapor Deposition</i> ).
MPCVD	Dépôt chimique en phase vapeur assisté par micro-ondes plasma ( <i>Microwave Plasma assisted Chemical Vapor Deposition</i> ).
PECVD	Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma ( <i>Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition</i> ).
pH	Potentiel en hydrogène.
PLD	Ablation laser ( <i>Pulsed Laser Deposition</i> ).
PVD	Dépôt physique en phase vapeur ( <i>Physical Vapor Deposition</i> ).

Ra	Rugosité arithmétique.
RMS	Moyenne de la racine carrée ( <i>Root Mean Square</i> ).
$R_{rms}$	Rugosité quadratique moyenne ( <i>Root Mean Square Roughness</i> ).
RF	Radio fréquence.
TCO	Oxyde transparent conducteur ( <i>Transparent Conductive Oxide</i> ).
TCVD	Dépôt chimique en phase vapeur thermique ( <i>Thermal Chemical Vapor Deposition</i> ).
TE	Transverse Electrique.
TM	Transverse Magnétique.
TiO <sub>2</sub>	Dioxyde de titane.
TTIP	Tétra iso-propoxyde de titane ( <i>Titanium Tetra Iso-Propoxyde</i> )
Si	Silicium.
SiO <sub>2</sub>	Dioxyde de silicium
Sol-gel	Solution-gélification.
SP	Pulvérisation chimique réactive ( <i>Spray Pyrolysis</i> ).
UV	Ultra-Violet.
ZnO	Oxyde de zinc

---

### Symboles

$\lambda$	Longueur d'onde
$\omega$	Vitesse angulaire
$R$	Réfectance optique
$T$	Transmittance optique
$d$	Epaisseur des films
$n_{eff}$	Indice effectif
$n_{TE}$	Indice de réfraction TE
$n_{TM}$	Indice de réfraction TM
$n_c$	Indice de réfraction du superstrat
$n_f$	Indice de réfraction de couche guidante
$n_s$	Indice de réfraction du substrat
$m$	Ordre de mode
Vo	Lacune d'oxygène
O <sub>i</sub>	Oxygène en interstitiel

## Liste des abréviations et symboles

---

$V_{Zn}$	Lacune de zinc
$Zn_i$	Zinc interstitiel
$O_{Zn}$	Oxygène en site du zinc
$Zn_o$	Zinc en site d'Oxygène
$d_{(hkl)}$	Distance interréticulaire
$\theta$	Angle de diffraction des rayons X
$D$	Taille des cristallites
$\alpha$	Coefficient d'absorption
$\alpha_{dB}$	Pertes optiques (dB/cm)
$h\nu$	Energie du photon
$E_g$	Energie du gap optique
$L$	Longueur (en cm) parcourue par la lumière guidée dans le guide d'onde
$I_0$	Intensité initiale de la lumière
$d$	Densité
$p$	Pureté exprimé en pourcentage
$\text{Å}$	Angstrom ( $10^{-10}$ m)
$C$	Concentration du sol (mol/L)

# **INTRODUCTION GENERALE**

## **INTRODUCTION GENERALE**

Ces dernières années, les matériaux semi-conducteurs et particulièrement les oxydes transparents conducteurs (TCO) ne cessent de susciter une attention croissante en raison de leurs nombreux avantages et de l'important rôle qu'ils jouent dans de nombreux domaines d'application technologique à travers des dispositifs optoélectroniques et photoniques en couches minces tels que les diodes électroluminescentes (LED), les cellules solaires, les capteurs à gaz, les photodétecteurs et photocatalyseurs, les écrans tactiles, et les guides d'ondes [1–4]. Les TCOs présentant de fortes transparences dans la gamme optique du visible au même temps que de fortes conductivités électriques sont communément utilisés comme électrodes dans des dispositifs optoélectroniques en couches minces.

Actuellement, le matériau le plus utilisé dans ces technologies TCO est principalement l'oxyde d'étain dopé indium (ITO) mais des initiatives de recherche de matériaux alternatifs à celui-ci sont de plus en plus nombreuses et pressantes en raison des ressources limitées et du coût élevé de l'indium dans un contexte de rareté de celui-ci et de production croissante des dispositifs à base d'ITO, conjugué avec sa toxicité avérée et sa mauvaise stabilité thermique et chimique [5]. Parmi les plus importants candidats, l'oxyde de Zinc (ZnO) s'impose comme le plus prometteur pour ces excellentes propriétés et en raison de son abondance dans la nature, de son faible coût, de sa non-toxicité, et de sa grande stabilité [6]. C'est un semi-conducteur de type n, ayant une énergie de bande interdite directe de 3.37 eV et une grande énergie de liaison excitonique de 60 meV, mais aussi des indices de réfraction élevés conjugué à une bonne transparence optique dans les régions du visible et du proche infrarouge et une faible résistivité dans sa version dopée, soit par Al, Ga, B, In ou F [7]. Parmi ces derniers, un grand intérêt a été réservé au ZnO dopé aluminium (AZO) qui en termes de critère performance-coût, émerge comme un concurrent naturel de l'ITO [6, 7]. En plus des propriétés électriques et optiques similaires à celles de l'ITO que présente l'AZO, il offre aussi des avantages de sélectivité chimique, de propriétés mécaniques et de stabilité thermique [8, 9].

Par conséquent, la fabrication et le développement d'AZO sous forme de films minces a connu un fort engouement de la part des scientifiques au cours des dernières années. À cet effet différentes techniques peuvent être utilisées pour élaborer de films minces AZO. Elles sont divisées en deux groupes : les processus physiques et les voies chimiques. Les méthodes physiques englobent tout un ensemble de méthodes de dépôt sous vide où l'élaboration de films est obtenue à partir d'un matériau source par chauffage ou par extraction de la matière provenant

d'une cible, alors que les procédés chimiques utilisent des réactions chimiques ou électrochimiques localisées à la surface du substrat en faisant appel à l'énergie de dissociation des molécules pour préparer la couche mince.

Plusieurs méthodes de dépôt, y compris des processus chimiques et physiques, ont été utilisées pour produire de films minces AZO telles que : Le dépôt par pulvérisation électrostatique [10], le dépôt physique en phase vapeur par faisceau d'électrons [11], le dépôt par couches atomiques [12], le dépôt par laser pulsé [13], la pulvérisation cathodique magnétron en courant continu (DC) et radio fréquence (RF) [14, 15], le dépôt par faisceau ionique [16], le dépôt par pulvérisation chimique réactive [17] et la voie sol-gel [18, 19]. Parmi ces méthodes, le procédé sol-gel semble être l'une des plus prometteuses car c'est en particulier une technique simple, économique et efficace dans la production de films minces homogènes en pression atmosphérique et à basse température avec un contrôle parfait de l'épaisseur et de l'indice de réfraction adaptés à une variété de substrats [20–22]

Les couches minces déposés par la méthode sol-gel présentent généralement des microstructures différentes selon les paramètres de synthèse et les conditions de dépôt utilisés. En conséquence, les propriétés physiques de films minces AZO préparés par la voie sol-gel ont fait l'objet de nombreuses recherches. Ces études ont montré que ces propriétés sont fortement influencées par les paramètres du procédé de préparation tels que la nature du substrat [1], le ratio de stabilisant [23], le solvant [24], le type et la concentration du précurseur [25], le taux de dopage Al [26], la température de séchage [27, 28], l'épaisseur du film [29] et la température de recuit [30, 31], d'où l'importance des étapes d'optimisation du procédé et des paramètres de dépôts. Parmi les paramètres sus-cités, le séchage des gels en couches minces est une étape critique qui joue un rôle important dans l'évolution des réactions et agit donc directement sur la forme du matériau élaboré, ce qui conditionnera les propriétés physiques. En effet, à partir d'une même solution et en fonction du mode de séchage du gel, le matériau final prend des formes très différentes. L'épaisseur du film est également un paramètre important ayant une influence significative sur les propriétés structurales, morphologiques et électriques des films AZO et peut aussi jouer un rôle prépondérant dans la détermination de l'efficacité des nanostructures finales en termes de qualité optiques, d'indice de réfraction et surtout de pertes de propagation dans les guides d'onde planaires AZO, ce qui constitue un élément crucial notamment dans la définition de leurs performances pour des applications en optoélectronique et en photonique.

Bien que les films AZO préparés par sol-gel aient été étudiés de manière approfondie, l'effet du type de procédé de séchage sur les propriétés structurales, morphologiques, électriques

et de photoluminescence d'une part, et d'autre part, l'influence de l'épaisseur sur les propriétés de guides d'ondes optiques telles que le type de modes de propagation, les profils des modes guidés, les indices de réfraction TE et TM, la biréfringence et les pertes optiques qui sont d'une grande importance dans la conception et la fabrication de dispositifs photoniques intégrés n'ont pas encore été reportés.

C'est dans ce contexte que nous avons effectué ce travail de thèse qui consiste, dans un premier temps, à optimiser les paramètres de synthèse en particulier le procédé de séchage permettant d'obtenir des films minces AZO avec les meilleures propriétés physiques et qualités optiques. Dans un deuxième temps, l'effet de l'épaisseur des films élaborés avec la méthode de séchage optimale sur les propriétés physiques et notamment de guidage optique sera examiné.

Ce manuscrit est ainsi subdivisé en quatre chapitres :

Le premier chapitre sera consacré à une étude bibliographique sur l'oxyde de zinc faisant objet de cette étude. Sa structure cristalline, ses principales propriétés physico-chimiques ainsi ses applications potentielles dans divers domaines notamment comme TCO seront présentées.

Le deuxième chapitre sera dédié à la description des processus physiques et chimiques permettant l'élaboration et la synthèse de nanomatériaux et de couches minces d'une manière générale, en particulier des films minces AZO.

Dans le troisième chapitre, nous nous intéressons aux procédures expérimentales d'obtention de films minces AZO ainsi qu'aux différentes méthodes de caractérisation utilisées. La première partie du troisième chapitre sera consacrée à une étude détaillée sur la méthode sol-gel objet de notre travail suivi par une description de la procédure d'élaboration des sols et le protocole mis au point pour la réalisation des dépôts. La deuxième partie portera sur les techniques et les équipements de caractérisation utilisés permettant l'évaluation de la qualité des films minces élaborés. Ainsi, la profilomètre mécanique, la diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman, les microscopies à balayage électronique et à force atomique, les mesures par effet Hall, la spectrophotométrie UV-visible, la photoluminescence et la spectroscopie des lignes de modes (M-Lines spectroscopy) seront décrites.

les différents résultats expérimentaux obtenus à l'aide des méthodes de caractérisation mentionnées précédemment seront présentés et discutés dans le quatrième chapitre.

Enfin, nous terminons par une conclusion générale dans laquelle les principaux résultats de cette thèse seront résumés et les perspectives pour une continuité future de cette étude présentées.

**CHAPITRE I :**  
**L'OXYDE DE ZINC : PROPRIÉTÉS, DOPAGE ET**  
**APPLICATIONS**

# CHAPITRE I :

## L'OXYDE DE ZINC : PROPRIÉTÉS, DOPAGE ET APPLICATIONS

### I.1 Introduction

L'oxyde de zinc (ZnO) est un composé inorganique présent dans la nature sous forme d'une poudre blanche connue sous le nom de Zincite. Ce type de matériau est utilisé fréquemment dans le domaine scientifique et trouve une importance qui ne cesse de croître depuis sa découverte en 1935 par Bunn [1]. Ce succès est lié à ses excellentes propriétés telles que sa large bande interdite (3,37 eV) et sa grande énergie de liaison d'excitation (60 meV). D'autre part, l'état nanométrique de ce matériau éveille un grand intérêt du point de vue recherche fondamentale et applications technologiques depuis plusieurs décennies où ses propriétés chimiques, biologiques, magnétiques, piézoélectriques, mécaniques, électroniques, et notamment optiques à cette échelle, font de lui un très bon candidat pour des applications dans de différents domaines comme l'optoélectronique, les cellules photovoltaïques ou les dispositifs piézoélectriques [2].

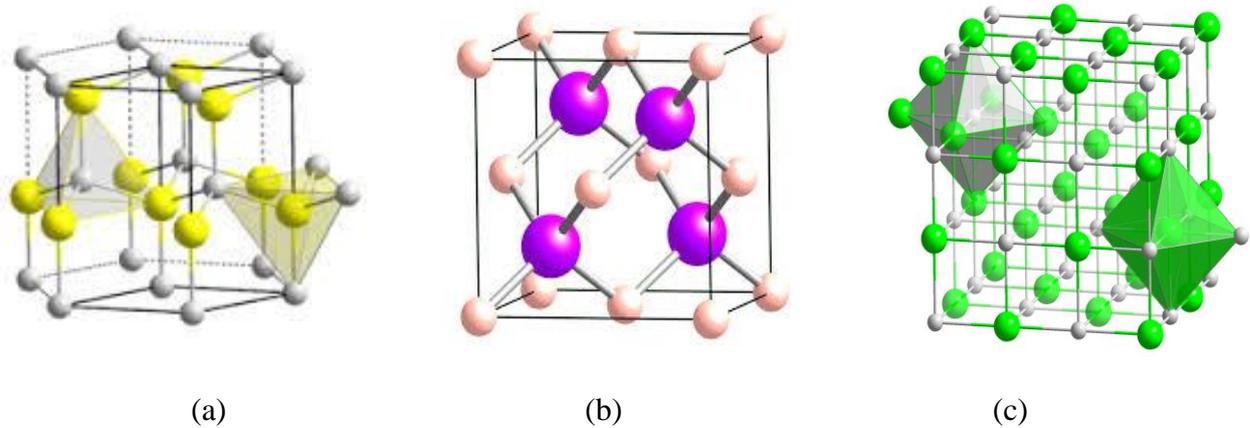
Les propriétés et les applications du ZnO sont multiples, elles feront l'objet de ce chapitre. Ainsi, après un rappel de ses caractéristiques essentielles, nous abordons son dopage aussi bien pour obtenir le type n que pour le type p. Une attention particulière est accordée à son dopage par l'aluminium connu dans la littérature sous le nom d'AZO (*Aluminum doped ZnO*). Nous terminons ce chapitre par les principaux domaines de son application.

### I.2 Propriétés de ZnO

#### I.2.1 Propriétés structurales

L'oxyde de zinc se cristallise sous trois formes : wurtzite hexagonale, zinc blende et RockSalt cubique (figure I.1). La forme prédominante est wurtzite hexagonale [3], car c'est la plus stable dans les conditions normales de température et de pression. Cette forme hexagonale, appartient au groupe de symétrie  $P6_3mc$  [4], est décrite par l'alternance de deux réseaux :  $Zn^{2+}$  et  $O^{2-}$  qui s'interpénètrent. Le zinc possède un nombre de coordination égale à quatre, chaque atome de zinc est entouré par quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre. Le résultat de l'arrangement tétraédrique des atomes dans la structure wurtzite est une structure non-centrosymétrique, ce qui provoque un moment dipolaire. On pense que

c'est cette caractéristique de l'oxyde de zinc wurtzite qui est à l'origine de certaines de ses propriétés uniques, telle que la piézoélectricité.



**Figure I.1.** Différentes structures du ZnO : (a) Wurtzite, (b) Zinc blende, (c) RockSalt.

Les principales caractéristiques de la structure hexagonale wurtzite de l'oxyde de zinc sont regroupées dans le tableau I.1 [5].

**Tableau I.1.** Caractéristiques de la structure hexagonale wurtzite de ZnO

Structure Hexagonal Wurtzite			
$a=b$ [ $\text{Å}^0$ ]	$c$ [ $\text{Å}^0$ ]	$c/a$	Densité [ $\text{g cm}^{-3}$ ]
3,2495	5,2069	1.6035	5,605

### I.2.2 Propriétés optiques

Le ZnO est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 [6]. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,70 et 2,20 à la longueur d'onde 633 nm [7].

L'indice de réfraction d'un semi-conducteur et notamment sa variation en fonction de la longueur d'onde sont des informations indispensables pour modéliser correctement un dispositif optique utilisant ce matériau. La structure wurtzite du ZnO, de par son asymétrie, implique une anisotropie de son indice de réfraction selon la polarisation de la lumière par rapport à l'axe  $c$  du matériau, ce qui lui confère la propriété de biréfringence [8].

D'autre part, il a été rapporté que l'indice de réfraction des couches minces de ZnO augmente avec l'énergie du photon révélant ainsi un indice de réfraction de 2,62 à la longueur d'onde 340 nm [9]. Ainsi, l'indice de réfraction élevé possédé par les films de ZnO

démontre que ce matériau est un bon candidat pour l'utilisation dans plusieurs domaines tels que les revêtements antireflets et les dispositifs nanophotoniques.

Le ZnO fait partie de la famille des oxydes semi-conducteurs transparents (TCOs) et présente une forte absorption et diffusion des rayonnements ultra-violet. L'amélioration de la stœchiométrie du ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite. La transmittance optique qui est définie comme le rapport entre l'intensité de la lumière incidente et l'intensité de la lumière transmise à travers le matériau est aux alentours de 80% ; elle peut atteindre plus de 90% avec un dopage approprié. L'existence d'une fenêtre optique couvrant tout le domaine du visible est caractéristique des TCOs et le ZnO en est un avec en plus d'autres propriétés intéressantes qui le favorisent pour plusieurs applications. Quant à l'absorption définie par l'absorbance, elle est de grande valeur surtout dans la zone des radiations UV.

Sous l'action d'un faisceau lumineux d'énergie supérieur à 3,4 eV ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons. Dépendamment des techniques de dépôt et des conditions d'élaboration, différentes bandes de photoluminescence ont été observées dans le ZnO. Ainsi, la détermination de l'origine de ces bandes d'émissions reste toujours un domaine d'actualité. Généralement on observe une fine bande d'émission dans l'ultra-violet (350 nm) due au phénomène de la recombinaison des excitons libres et une large bande d'émission dans le domaine du visible (380 nm – 780 nm) attribuée aux niveaux profonds des défauts dans le ZnO [10]. L'origine de ces émissions dans le domaine visible à un intérêt considérable. La bande d'émission des niveaux profonds est reliée aux différents défauts intrinsèques tels que les lacunes d'oxygène, l'oxygène interstitiel, les lacunes de zinc, le zinc interstitiel, l'anti-site d'oxygène et l'anti-site de zinc. D'autre part, des défauts extrinsèques tels que Cu, Li, Mn et Fe sont aussi impliqués dans la luminescence du ZnO.

Les lacunes d'oxygènes simples ionisés et Les lacunes de zinc ont été proposées par de nombreux auteurs comme étant les sources de l'émission verte [11]. D'autre part, l'émission verte a été aussi attribuée à l'oxygène interstitiel et les niveaux profonds extrinsèques tels que Cu. L'émission rouge dans le ZnO est attribuée à des lacunes d'oxygène doublement ionisé. L'émission bleue appartient aux lacunes de zinc et est attribuée à la recombinaison du niveau d'énergie du zinc interstitiel [12]. Alors que l'émission jaune dans le ZnO a été attribuée à l'oxygène interstitiel [13]. Cependant, des travaux de recherche ont également attribué l'émission jaune observée dans des nanotubes de ZnO élaborés par la méthode CVD aux impuretés d'oxygène [14] et celle observée dans des couches minces de ZnO dopé Li aux

défauts liés aux atomes de Li, situé au-dessous de la bande de conduction [15]. Ainsi, Les différentes émissions possibles dans le ZnO couvrant toute la région du visible font de lui un candidat intéressant dans la fabrication et le développement sources blanches.

### I.2.3 Propriétés électroniques

Le ZnO est un semi-conducteur à gap direct, c'est à dire l'émission ou l'absorption d'un photon est possible au niveau de la bande interdite, il appartient à la famille des semi-conducteurs binaires. D'autre part, il possède une bande de structure électronique dont le bas de la bande de conduction (BC) est formé de l'état 4s de  $Zn^{2+}$  vide et le maximum de la bande de valence (BV) est formé de l'orbitale 2p d' $O^{2-}$  occupée. C'est le semi-conducteur qui a la plus large bande interdite de la famille II-VI [16].

Généralement, un semi-conducteur exempt d'impuretés ou de défauts se caractérise par sa structure de bande. Les donneurs ou/et les accepteurs sont des impuretés chimiques qui contribuent à la conduction électrique. Autrement dit, lorsque un semi-conducteur est dopé avec un accepteur, il conduit avec les charges positives (les trous) et le semi-conducteur formé par ce type de dopage est appelé semi-conducteur type p. Cependant, un semi-conducteur dopé avec un donneur conduit avec des charges négatives (i.e. des électrons libres) et est appelé semi-conducteur type n [17]. Ainsi, dans un semi-conducteur type n, les électrons sont les porteurs majoritaires et les trous sont des porteurs minoritaires.

La concentration électronique n est égale à la concentration des impuretés du donneur [18]. Quand l'électron est excité et passe du niveau donneur vers la bande de conduction, le défaut ponctuel est ionisé. Cette ionisation dépend de l'énergie d'ionisation des défauts donneurs donc de la distance entre le minimum de la bande de conduction (BC), de l'énergie du niveau donneur ( $E_d$ ) et de la température.

Dans le cas d'un semi-conducteur type p, les trous sont les porteurs majoritaires et les électrons sont les porteurs minoritaires. La concentration électronique est égale à la concentration des impuretés de l'accepteur. Dans ce cas, les électrons piégés dans les défauts cristallins sont moins fortement liés que les électrons de la bande de valence. Ils sont dans un niveau dit accepteur. Les défauts se comportent donc comme des accepteurs. ZnO intrinsèque est isolant, en revanche avec un dopage sélectif et précis les propriétés électriques peuvent être changées d'un isolant à un semi-conducteur de type n au métal. Rappelons qu'un même atome dopant peut être un donneur et accepteur, il est dit alors amphotère, comme par exemple l'élément silicium (Si).

### I.2.4 Propriétés électriques

D'une manière générale, le ZnO non dopé est considéré comme un semi-conducteur de type n. Il est possible de modifier la résistivité électrique de l'oxyde de zinc par dopage, en introduisant des atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou en créant des lacunes d'oxygène. Ces interstitiels de zinc et ces lacunes d'oxygène ainsi créés, se comportent comme des donneurs d'électrons, et conduisent à une diminution de la résistivité électrique du matériau [19]. Les valeurs de la résistivité électrique de l'oxyde de zinc en couche mince se situent dans une gamme de  $10^{-4}$ – $10^9$   $\Omega \cdot \text{cm}$  [20, 21]. Notons que les propriétés électriques des couches minces de ZnO telles que la résistivité électrique ( $\rho$ ), la concentration de porteurs de charges ( $n$ ) et la mobilité ( $\mu$ ) sont déterminées généralement par des mesures d'effet Hall. Ces valeurs sont très dépendantes des paramètres technologiques et en particulier des traitements thermiques.

Un autre paramètre très important qui influe énormément sur les propriétés électriques, surtout sur la capacité de l'oxyde à conduire l'électricité ou à la générer est le type et la concentration du dopage. En général, le dopage de ZnO améliore les propriétés électriques et ceci grâce aux défauts extrinsèques. D'autre part, de nombreux travaux de recherches ont montré aussi qu'un traitement thermique à haute température des cristaux de ZnO peut affecter énormément les propriétés électriques. Puisqu'il a été rapporté que des cristaux de ZnO présentant une haute résistivité et une grande concentration des porteurs de charge, ont démontré un effet inverse après avoir subi un traitement thermique à l'air ou l'oxygène [22].

### I.2.5 Propriétés piézoélectriques

L'effet piézoélectrique est une caractéristique appropriée à certains matériaux qui ont la capacité de se polariser soit sous l'action d'une contrainte mécanique ou bien d'un champ électrique.

Le ZnO procède une structure hexagonale wurtzite qui est caractérisée par une absence de centre de symétrie ainsi que la polarité des surfaces, c'est la raison pour laquelle qu'il connut par un effet piézoélectrique plus élevé comparé aux autres semi-conducteurs dont la valeur de sa constante diélectrique est 8,7 [23]. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène provoquent un décalage par rapport au centre de la structure liée aux tétraèdres formés par ces derniers, il en résulte la détection d'un moment bipolaire. De plus, le ZnO peut se déformer mécaniquement sous l'action d'un champ électrique appliqué sur le cristal qui engendre le déplacement des ions de la maille élémentaire [24].

Le ZnO possède d'autres propriétés intéressantes : catalytiques, thermodynamiques, thermiques et mécaniques qui sont largement connues et décrites dans la littérature.

### **I.3 Dopage de ZnO**

En raison de ces diverses applications dans le domaine de l'optoélectronique pour la réalisation des écrans d'affichages, les cellules solaires et les détecteurs de gaz mais également dans le domaine magnétique, l'amélioration des différentes propriétés d'oxyde de zinc est nécessaire. Cette dernière est réalisée à travers le dopage qui consiste à introduire un élément supplémentaire dans la couche à faible concentration. Cet élément a pour but de rajouter des niveaux d'énergie dans le matériau qui, à leur tour, peuvent en s'ionisant introduire des électrons dans la bande de conduction ou des trous dans la bande de valence, et donc augmenter la densité de porteurs de charges de celui-ci, et par suite diminuer la résistivité. Le dopage peut également exercer une influence sur les propriétés optiques en rendant le gap optique plus faible ou bien en l'augmentant. Le dopage permet d'augmenter la concentration des porteurs de charge ce qui induit l'apparition de deux types de conductivité : type n et p, qui dépendent de la nature des atomes dopant introduit (donneurs ou accepteurs).

Le choix des dopants est lié aux propriétés physiques des films minces d'oxyde de zinc qu'on souhaite améliorer et qui seront destinées pour une application désirée. En effet, le ZnO peut être dopé par plusieurs éléments dont on peut citer l'Aluminium (Al) qui permet l'amélioration des propriétés électriques. Pour les propriétés magnétiques le cobalt est le meilleur candidat.

#### **I.3.1 Dopage de type n**

L'oxyde de zinc dans son état naturel est considéré comme un semi-conducteur de type n. Cette conduction est dû essentiellement à la présence de défauts ponctuels tels que les lacunes, les interstitiels et les anti-sites [25]. De plus, les atomes d'hydrogènes qui sont présent dans toutes les techniques d'élaboration ont un rôle très important dans le dopage de type n. En effet l'hydrogène connu par sa grande mobilité peut diffuser facilement dans les couches minces de ZnO lors du processus de fabrication [26].

Afin d'obtenir une conductivité de type n qui est généralement facile à réaliser, il est nécessaire de remplacer soit les atomes de zinc ou d'oxygène par de nouveaux atomes. Pour la substitution des atomes de zinc, les éléments appartenant au groupe 3A tels que Al, Ga sont les plus utilisés, tandis que les éléments substitutionnels pour l'oxygène sont F, Br qui font

partie du groupe 7A. De plus, le co-dopage de ces films par les éléments de groupe 3A et quelques éléments du groupe 7A comme le F et In permet également l'obtention d'une conductivité de type n.

### **I.3.2 Dopage de type p**

Le dopage de type p est moins facile à effectuer d'une manière reproductible et fiable ce qui empêche la réalisation de nouveaux dispositifs optoélectroniques en utilisant le ZnO. L'obtention de couches minces d'oxyde de zinc ayant une conductivité de type p se réalise en les dopant soit par les éléments qui appartient au groupe 1A ou du groupe 5A qui jouent le rôle des accepteurs. Certains éléments de ces groupes ne sont pas recommandés pour ce type de dopage car ils forment des niveaux accepteurs profonds [27]. D'après les calculs, l'azote est un bon dopant pour obtenir des couches minces d'AZO de type p [28].

### **I.3.3 Dopage de ZnO par l'Aluminium**

Afin de réaliser des dispositifs optoélectroniques, l'oxyde de zinc peut être dopé par l'aluminium qui permet l'amélioration de ces propriétés électriques.

L'aluminium est un élément chimique de couleur argent et de nombre atomique 13 qui appartient à la famille des métaux pauvres. Il est caractérisé par sa malléabilité, sa faible densité ainsi que sa résistance à l'oxydation. L'Aluminium est considéré comme étant le troisième élément abondant après le silicium et l'oxygène mais également le métal le plus abondant de la croûte terrestre. D'autre part, le ZnO dopé à l'aluminium est transparent et présente une conductivité métallique élevée. Ce matériau conducteur transparent a été bien étudié [29] et pourrait être facilement intégré dans les dispositifs de l'optoélectronique à base de ZnO [30]. Dans ce contexte, le ZnO dopé Aluminium (AZO) avec l'Oxyde d'Indium ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) dopé à l'Etain (ITO) [31] sont de loin les oxydes semiconducteurs transparents (TCOs) les plus favorables aux nouvelles applications technologiques. Bien que la qualité d'un TCO dépend de ces performances électriques et optiques, l'abondance du matériau, son coût, son aspect écologique, et l'aspect économique de la méthode de dépôt utilisée sont autant de facteurs à considérer dans le choix du matériau TCO le plus approprié. En raison de la rareté et du coût élevé de l'Indium, les propriétés particulièrement intéressantes de l'AZO en termes de son abondance, de sa non-toxicité, de son faible coût, de son excellente transparence et de sa faible résistivité de l'ordre de  $10^{-4} \Omega\text{cm}$ , le font émerger systématiquement en lui conférant la position du meilleur matériau alternatif à l'ITO notamment dans des applications d'électrodes transparentes en couches minces [32].

## I.4 Applications de ZnO

En raison de la diversité de ses propriétés physico-chimiques très intéressantes, l'oxyde de zinc est devenu inévitablement le matériau le plus désiré et ce quasiment dans différents domaines technologiques. Dans ce qui suit, nous proposons de passer en revue certaines de ses applications les plus populaires.

### I.4.1 Photocatalyse

Le ZnO fait partie des matériaux tels que CdS, SnO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub> ayant des propriétés très intéressantes pour une utilisation efficace dans le domaine de la photocatalyse chimique et de la purification. Ainsi, son efficacité élevée et son faible coût l'ont placé comme étant un matériau prometteur très utilisé pour la photodégradation des polluants organiques, soit sous l'irradiation UV, ou sous la lumière solaire. Il a prouvé son pouvoir catalytique lorsqu'il est employé seul ou faisant partie d'un mélange de certains métaux ou/et d'oxydes métalliques. Notons que des travaux ont montré l'efficacité meilleure de ZnO par rapport au TiO<sub>2</sub> dans la purification de l'eau de certains polluants.

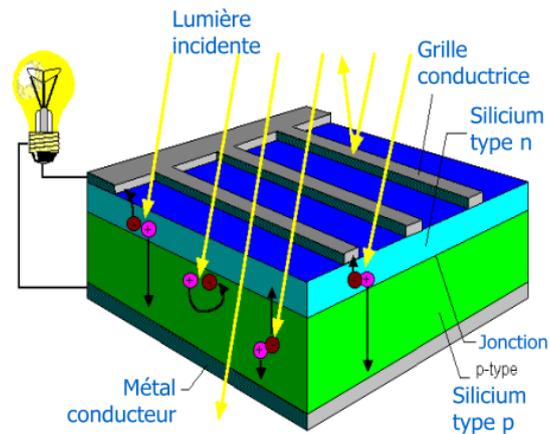
Le ZnO se comporte comme piège et capteur chimique de certains gaz (H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) [33]. En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique (photo catalyseur) pour certain nombres de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniac en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène, ou encore l'oxydation des phénols. En présence des UV de la lumière le ZnO photocatalyse des réactions chimiques et produit des radicaux libres de certains composés organiques qui réagissent et donnent des produits purifiant. Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre.

Des semi-conducteurs ZnO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO de morphologie bâtonnets et ZnO dopé Mn<sup>2+</sup> ont aussi été synthétisés et testés dans diverses applications photocatalytiques, citons la détoxification des eaux usées urbaines par photocatalyse solaire; de même ZnO dopé or a montré son pouvoir catalytique et son efficacité dans la photodégradation de plusieurs molécules organiques [34].

### I.4.2 Cellules solaires

La cellule solaire (figure I.2), élément unitaire d'un module photovoltaïque, est aussi l'élément actif dans lequel se produit l'effet photovoltaïque. Celui-ci permet au matériau de cellule de capter l'énergie lumineuse et de la transformer en énergie électrique caractérisée par un déplacement de charges, positives et négatives. De ce fait, le fonctionnement de toute

cellule solaire est basé sur la jonction p-n. En effet, quand des photons sont absorbés dans la zone de charge d'espace, les paires électron-trou formées sont séparées par le champ électrique de la jonction qui fait migrer les électrons vers la région n et les trous vers la région p [35].



**Figure I.2.** Schéma de principe d'une cellule solaire [35].

Les travaux de recherche actuels consacrés à la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique sont orientés vers l'utilisation de matériaux innovants, stables et faciles à développer. Bien que le silicium soit largement utilisé il est souvent remplacé par d'autres matériaux semi-conducteurs. Récemment, le ZnO a été aussi envisagé comme matériau support dans les cellules solaires car il peut augmenter la surface effective de la cellule et améliorer le rendement de la cellule photovoltaïque. De plus, 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 alors que normalement ils sont absorbés. ZnO réduit aussi les pertes par réflexion au-delà du spectre visible [36]

Les cellules solaire à pigment photosensible également appelée cellules Grätzel est un système photo-électrochimique utilisant le  $\text{TiO}_2$ ; cependant pour améliorer le rendement on prévoit le remplacer par ZnO. Les couches minces de ZnO peuvent tout aussi bien être employées en tant que fenêtres optiques que comme électrodes pour des piles solaires [37].

### I.4.3 Diodes électroluminescentes

A l'instar du nitrure de gallium (GaN), le ZnO trouve également sa place dans la réalisation de diodes électroluminescentes émettant en particulier dans le bleu [38]. Ces deux

matériaux ont des propriétés similaires, mais le ZnO a quelques avantages par rapport au GaN. On peut citer par exemple sa grande énergie de liaison de l'exciton (60 meV contre 21 meV pour le GaN), lui conférant potentiellement de bonnes capacités d'émission lumineuse à température ambiante. Cependant, contrairement au GaN, le ZnO présente des difficultés pour la réalisation de couches stables de type *p*, étape nécessaire à la fabrication des diodes électroluminescentes. En effet, actuellement la plupart des études portent sur des hétérostructures ZnO/GaN pour profiter des avantages du ZnO et du GaN.

L'électroluminescence de la diode est en général influencée par les traitements thermiques, la radiation émise dépend de l'atmosphère du recuit, sous l'azote on a observé une émission bleu et violette, à l'air c'est plutôt une radiation jaune. Ces résultats montrent l'impact non négligeable des traitements post dépôt du matériau sur ses propriétés optiques.

#### **I.4.4 Détecteurs de gaz**

Les oxydes métalliques utilisés dans la détection des gaz présentent des variations de propriétés électriques après l'absorption chimique de molécules gazeuses. Ces variations dépendent du type de gaz à détecter mais aussi du type de la couche semi-conductrice. Ces oxydes métalliques entre autres ZnO [39] sont des semi-conducteurs à large gap dont la conductivité électrique dépend fortement de la nature de certains gaz. En effet, en présence de gaz comme par exemple le CO, H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, O<sub>2</sub> et hydrocarbures, les propriétés électriques des matériaux se modifient. La présence d'un gaz réducteur comme H<sub>2</sub> entraîne une augmentation de la conductivité de l'oxyde métallique alors que la présence d'un gaz oxydant comme l'oxygène et d'autres vapeurs entraîne un comportement inverse [40]. Le gaz considéré s'adsorbe à la surface de la couche mince ou aux joints de grains de celui-ci.

Différents types de senseurs ont été développés, citons les détecteurs électrochimiques, les détecteurs polymères, les détecteurs à ondes acoustiques de surface et les senseurs à oxydes métalliques [41]; ces derniers sont principalement utilisés pour leur simplicité, leurs faibles dimensions, leurs bonnes performances et leurs coûts réduits et le ZnO par ses propriétés physico-chimique font de lui un candidat performant à la détection de certains gaz. D'autres oxydes métalliques intéressants tels que SnO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pourraient être ajoutés au ZnO pour augmenter l'efficacité de ces capteurs.

La sensibilité aux gaz est fonction de l'état physico-chimique de surface d'une part et de la température de la couche sensible d'autre part. Lors de changements de température, il y a des effets dus à la cinétique chimique des réactions de surface, sur lesquelles est basée la détection. Enfin, la morphologie du matériau joue un rôle très important sur la transduction

globale ; elle définit la surface spécifique et les propriétés de transport à l'intérieur du matériau. En effet, la sensibilité et la sélectivité aux gaz dépendent de la structure du matériau sensible, qu'il soit compact, poreux ou nano structuré. Notons que Des études relatives à la sensibilité des matériaux aux gaz ont été entreprises sur le ZnO par Seiyama *et al.* [42].

#### **I.4.5 Capteurs piézoélectriques**

Un capteur piézoélectrique est un capteur basé sur l'effet piézoélectrique qui permet de mesurer tous les grandeurs physiques qui provoquent des déformations ou des contraintes au sein d'un matériau tels que la pression ou encore l'accélération.

Les matériaux semi-conducteurs piézoélectriques, tels que les familles wurtzite de ZnO, de GaN et de nitrure d'indium (InN) fournissent non seulement des propriétés piézoélectriques raisonnablement bonnes pour les dispositifs de récupération d'énergie, mais également des propriétés optoélectroniques pour divers dispositifs piézotroniques. Parmi eux, le ZnO est devenu le plus populaire pour ses propriétés piézoélectriques intéressantes. Il convient de noter que les nanomatériaux ZnO unidimensionnels (1D) et bidimensionnels (2D) sont idéaux pour la piézotronique et les nanogénérateurs piézoélectriques car la géométrie et la taille favorisent le réglage de la hauteur de barrière Schottky et une génération de piézopotential plus élevée grâce à un coefficient piézoélectrique plus élevé et une plus grande déformation élastique lors de l'application d'un minuscule stimulus physique. De plus, la grande surface est bénéfique pour la fonctionnalisation de surface afin de faire progresser les propriétés physiques et chimiques [43].

#### **I.5 Conclusion**

Ce premier chapitre a été consacré à des généralités sur l'oxyde de zinc. Dans une première partie, afin de mieux comprendre ce matériau, nous avons fait une présentation de ses principales propriétés. Dans une deuxième partie, nous avons exposé ses deux types de dopage (n et p) en insistant particulièrement sur son dopage par l'aluminium objet de ce travail. Enfin, nous avons dédié une troisième partie à ses applications les plus populaires. Dans le chapitre suivant, les différentes techniques de dépôt de couches mince de ZnO et AZO les plus utilisées seront décrites.

**CHAPITRE II :**  
**METHODES DE DEPOT DE COUCHES MINCES**

## **CHAPITRE II :**

### **METHODES DE DEPOT DE COUCHES MINCES**

#### **II.1 Introduction**

Combinées aux nanosciences dont l'objectif est de comprendre les propriétés de la matière structurée à petite échelle, les nanotechnologies visent à élaborer de nouveaux matériaux, dispositifs et systèmes toujours plus petits et performants, en bénéficiant des avantages de nouvelles propriétés physiques, chimiques ou biologiques liées à la réduction des dimensions des objets ou dispositifs. Dans ce contexte, la plupart des technologies sont actuellement utilisées pour produire des matériaux de taille et d'épaisseur nanométriques menant à des comportements nouveaux et uniques de ces matériaux. Cela a conduit à l'émergence d'une nouvelle branche de la science des matériaux appelée films minces ou couches minces.

Une couche mince est un film fin dont l'épaisseur a été fortement réduite allant de quelques nanomètres à quelques micromètres. Elle se dépose sur d'autres matériaux appelés substrats lesquels sont choisis selon les exigences du dépôt. L'intérêt des couches minces provient de la particularité des propriétés physico-chimiques acquises par le matériau selon cette structure notamment sa faible épaisseur [1]. En effet, les couches minces sont considérées comme l'épine dorsale des applications avancées dans divers secteurs technologiques.

Nombreux sont les travaux de synthèse de couches minces nanostructurées, lesquels se sont rapidement développés au cours de ces deux dernières décennies [2]. Ces matériaux grâce à leur structure nanocristalline acquièrent une large gamme de propriétés physiques lesquelles peuvent être améliorées par le contrôle de la taille des grains qui les constituent [3, 4] et ce pour des applications dans divers domaines tels que l'optoélectronique, les dispositifs optiques, les applications environnementales, les dispositifs de télécommunication et les dispositifs de stockage d'énergie. Le problème crucial pour toutes les applications de films minces dépend de leur morphologie et de leur stabilité. La morphologie des couches minces dépend fortement des techniques de dépôt. Actuellement, il existe plusieurs méthodes d'obtention de matériaux notamment sous forme de couches minces que ce soit amorphes, polycristallines ou monocristallines. Celles-ci sont résumées dans le tableau II.1 et peuvent être classées en deux catégories: les dépôts par processus physique et les dépôts par voie chimique.

Tableau II.1. Méthodes usuelles de dépôt de couches minces

Méthodes Physiques		Méthodes Chimiques	
Milieu sous vide	Milieu plasma	Milieu gaz réactif	Milieu liquide
Evaporation thermique	Pulvérisation cathodique	CVD	Electrodéposition
Evaporation/atmosphère inerte	Pulvérisation cathodique radio fréquence	PECVD	CBD
Evaporation/réactive	Pulvérisation cathodique magnétron	MOCVD	Spray pyrolyse
Evaporation/réactive activée	Ablation laser (PLD)	LPCVD	Hydrothermale
Placage ionique	MBE	LACVD	Sol-gel

Notons que les principales méthodes utilisées dans la fabrication de composants électroniques font appel à des techniques de dépôt physiques. Cependant, durant ces deux dernières décennies certaines méthodes chimiques ont démontré une efficacité équivalente [5–9] à celle des méthodes physiques et tendent à les remplacer parmi lesquelles nous trouverons le procédé sol-gel.

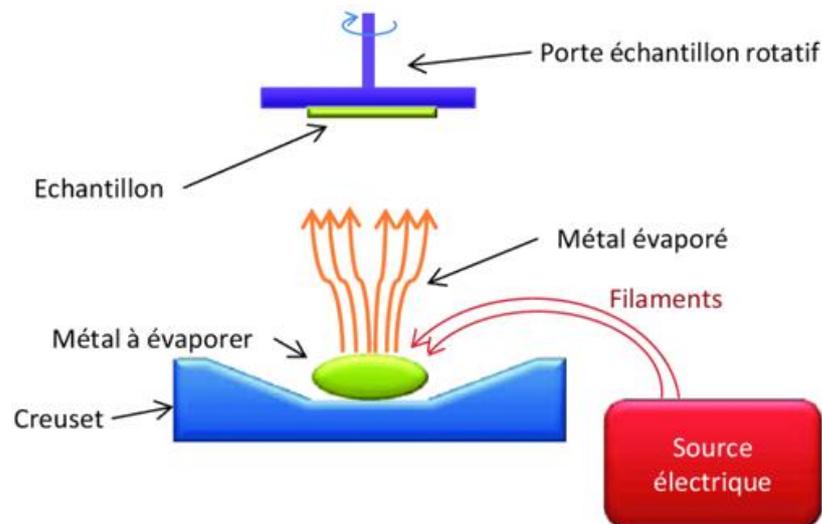
L'objet de ce chapitre est de décrire les différentes méthodes expérimentales ayant permis l'élaboration de couches minces de ZnO non dopées ou dopées aluminium (AZO). Ainsi, seront successivement décrits dans ce qui suit les techniques physiques puis les méthodes chimiques les plus populaires.

## II.2 Méthodes d'élaboration de couches minces par voie physique

Les méthodes physiques couvrent les techniques de dépôt qui reposent sur l'évaporation ou l'éjection des matériaux sources par chauffage ou par bombardement (faisceau d'électrons, pyrolyse laser). Le dépôt physique dans ce cas est réalisé à partir d'une phase vapeur extraite du matériau source. Le dépôt par voie physique peut se réaliser sous vide ou dans un milieu plasma. Dans ce qui suit, les méthodes de dépôt physique les plus populaires sont brièvement présentées.

### II.2.1 Dépôt physique en phase vapeur

Le dépôt physique en phase vapeur (PVD pour Physical Vapor Deposition) est un ensemble de techniques de dépôt sous vide de films minces (figure II.1). C'est une méthode de dépôt basée sur deux procédés simples : l'évaporation d'une source chauffée et la condensation à l'état solide de la matière évaporée sur le substrat. L'évaporation est réalisée sous un vide poussé afin d'augmenter sa vitesse. Il existe une variété de méthodes d'évaporation plus ou moins complexes dont l'échauffement de la matière à déposer peut être généré par différents moyens tels que l'effet Joule, le canon à électrons, l'induction par générateur haute fréquence, le faisceau laser ou l'arc électrique. Le dépôt PVD présente beaucoup d'avantages, par exemple les films sont denses, le processus est facile à contrôler et il n'y a pas de pollution. Dans ce qui suit, certaines de ces techniques seront sommairement décrites.



*Figure II.1. Dépôt par évaporation sous vide.*

#### II.2.1.1 Évaporation thermique

L'évaporation thermique est l'une des techniques en phase vapeur la plus utilisée [10]. Elle consiste à chauffer par effet Joule dans une chambre sous vide un matériau qui, vaporisé, va se déposer sur un substrat. Lorsque la température de liquéfaction est atteinte, la pression de vapeur du matériau peut transférer vers le substrat. La masse du matériau à déposer est contenue dans un creuset en tungstène ou en alumine. La vitesse de dépôt dépend de la température de la source, de la distance entre le creuset et le substrat mais aussi du coefficient de collage des espèces évaporées sur le substrat. La méthode d'évaporation par effet Joule a l'avantage d'être simple et facile à mettre en œuvre tout en permettant de grandes vitesses de dépôt. Cependant, elle n'offre généralement pas aux couches, une très bonne adhérence et il existe des problèmes de stœchiométrie pour les matériaux déposés à partir de source

multiélément. Le problème réside dans la faible énergie des atomes évaporés lors de leur condensation sur le substrat. Cette méthode a été utilisée par Khudhr et Abass [11] pour préparer des couches minces de ZnO dopé à l'aluminium sur des substrats en verre. Les résultats obtenus ont montré que le dopage affecte fortement les paramètres optiques des films minces AZO. Notamment, les constantes optiques tendent à diminuer avec l'augmentation de la concentration de l'Aluminium.

### II.2.1.2 Evaporation réactive

Le dépôt par évaporation réactive [12] est utilisé lorsque sa rareté, sa température de décomposition et/ou sa pression de vapeur ne permet pas de réaliser le dépôt par évaporation directe d'une part. Et d'autre part, pour pallier à la perte de l'élément le plus volatil surtout si celui-ci est un gaz. Alors pour conserver la stœchiométrie, nous devons compenser cette perte par l'évaporation réactive c'est-à-dire l'injection de l'élément perdu sous forme de gaz réactif dans l'enceinte d'évaporation. La réaction de formation du composé à partir du matériau de la source et du gaz réactif peut se produire en trois endroits :

- Sur la source par l'évaporation du composé ;
- En phase vapeur par la condensation du composé ;
- A la surface du dépôt en formation.

La possibilité de réaliser un tel dépôt dépend de critères thermodynamiques tels que la stabilité du composé à la température du substrat et de critères cinétiques. Dans cette technique la phase vapeur est produite grâce à un faisceau d'électrons et la réactivité est accélérée par la présence d'un plasma réactif. Cependant, la vitesse de dépôt du composé est souvent limitée par la cinétique de sa réaction de formation. Mugwang'a *et al.* [13] ont utilisé cette technique pour élaborer des films minces AZO Préparé par évaporation thermique réactive sur des substrats en verre pour des applications en photovoltaïque. L'effet de la concentration du dopage Al sur les propriétés optiques de ces films a été étudié. Il a été observé que la transmission moyenne dans la région visible diminue avec l'augmentation de la concentration d'aluminium. En outre, ils ont constaté que le gap optique est fortement affecté par le dopage.

### II.2.1.3 Evaporation à canon à électrons

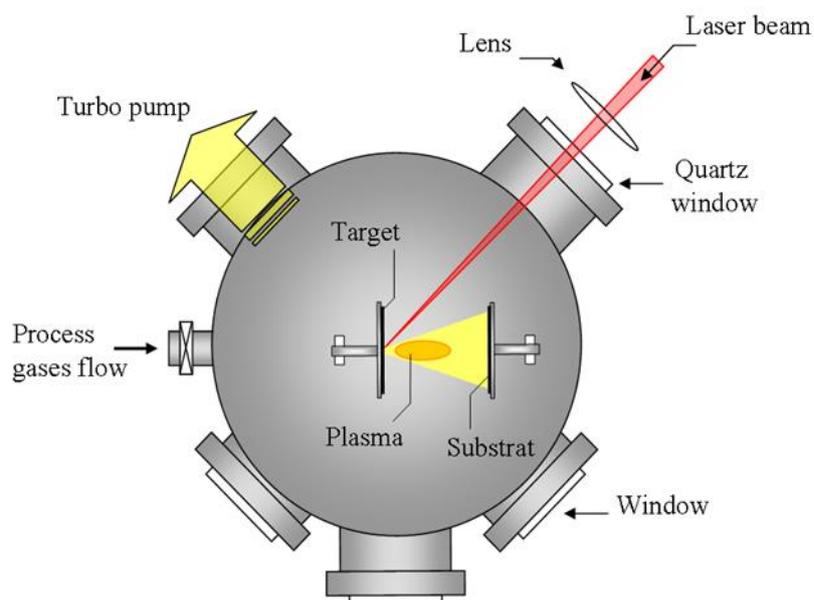
La technique du dépôt par évaporation à canon à électrons (EBPVD pour Electron Beam Physical Vapor Deposition) consiste à utiliser un canon à électrons pour produire un important flux d'électrons qui est dirigé vers un creuset où l'on a déposé le matériau à évaporer. L'apport d'énergie est très intense et on évapore grâce à cette technique, des métaux à points de fusion très élevés. Notons qu'il est possible d'évaporer deux métaux différents afin de déposer un

alliage : c'est une technique toutefois difficile à mettre en œuvre. Cette méthode permet de déposer des métaux et diélectriques sur tous les types de substrats isolants ou conducteurs.

Il est également possible de faire l'évaporation réactive, c'est-à-dire introduire dans l'enceinte un gaz réactif pour synthétiser des carbures, oxydes ou autres composés. Cependant l'augmentation de la pression dans la chambre limite grandement les applications de cette variante. L'évaporation permet en général des vitesses de dépôts très élevées, mais le flux métallique évaporé est unidirectionnel et limite de ce fait la complexité géométrique des pièces à revêtir. Cette technique a été utilisée par Yamaguchi *et al.* [14] pour préparer des films minces AZO sur des substrats en quartz par co-évaporation de lingots de ZnO et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. L'effet de la puissance appliquée à la cible d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur la structure, la morphologie et les propriétés optiques des films AZO ont été étudiées.

### II.2.2 Dépôt par ablation laser pulsé

Le procédé de dépôt par ablation laser pulsé (PLD pour Pulsed Laser Deposition) fut en effet expérimentée pour la première fois en 1965 par Smith et Turner [15] peu de temps après l'apparition des lasers. Cette technique est conceptuellement simple (figure II.2) : un faisceau laser pulsé intense passe par la fenêtre optique d'une chambre à vide et est focalisé sur une cible qui peut être solide ou liquide. L'énergie est partiellement absorbée et si la densité d'énergie est supérieure au seuil de claquage du matériau, l'interaction laser-matériau résulte en la création d'un plasma constitué d'espèces partiellement ionisées dirigé perpendiculairement à la surface de la cible. Un substrat est placé face à la cible à une certaine distance de celle-ci et les espèces du plasma s'y condensent. Il s'en suit donc la nucléation et la croissance du film [16].



**Figure II.2.** Représentation schématique du procédé de dépôt par ablation laser [16].

Le dépôt de couches minces de ZnO par PLD a l'avantage de pouvoir utiliser des pressions d'oxygène élevées et celui de réaliser des films cristallins de haute qualité avec une vitesse de croissance élevée même à basse température. La microstructure, la cristallinité, l'orientation et les propriétés optiques des couches de ZnO sont d'autant meilleures que la pression d'oxygène est importante. L'élévation de pression peut réduire les défauts tels que les lacunes d'oxygène [17]. D'autre part, Sibiński *et al.* [18] ont réalisé une étude sur des couches minces AZO en termes de leur application en tant que contacts transparents dans les cellules photovoltaïques flexibles. Les films minces d'AZO ont été déposés en utilisant la technique de dépôt par laser pulsé sur un film polyester. Les paramètres essentiels des couches conductrices transparentes obtenues, tels que la transmission optique, la résistance carrée et la durabilité mécanique, ont été mesurés et analysés.

### II.2.3 Epitaxie par jet moléculaire

L'épitaxie par jets moléculaires (MBE pour Molecular Beam Epitaxy) est une technique qui date des années 60 [19]. Elle consiste à envoyer des molécules à la surface d'un substrat dans un vide très poussé afin d'éviter le choc ou la contamination sur le parcours. Le principe de la source est l'évaporation sous vide par chauffage. Les sources d'évaporation peuvent être de nature et de dopages différents. Pour chaque élément évaporé, il faut adapter la puissance de chauffe des cellules et aussi du porte-substrat. Par le contrôle des cellules d'évaporation, on crée un jet de molécules en direction du substrat ; on peut ainsi réaliser couche par couche des structures très complexes. Cette opération est lente et ne concerne qu'un seul substrat à la fois. La vitesse de croissance est de l'ordre de 1 nm par minute. Elle est donc très coûteuse et ne concerne que des dispositifs à très forte valeur ajoutée.

Ohgaki *et al.* [20] ont reporté la croissance de films minces AZO de haute qualité cristalline sur des substrats de saphir par MBE. Les propriétés optiques de ces films ont été étudiées par la spectroscopie de photoluminescence (PL) à température ambiante. Ils ont constaté une forte émission UV dans les films AZO malgré une concentration élevée en porteurs. D'autre part, de nombreux autres matériaux de dispositifs sont aujourd'hui produits par épitaxie. C'est le cas notamment de certains composants électroniques tels que les diodes lasers, les transistors à forte mobilité d'électrons ou des cellules photovoltaïques.

### II.2.4 Dépôt par pulvérisation

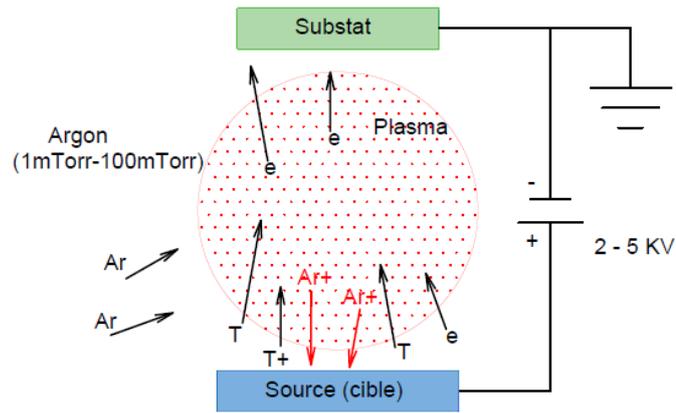
La pulvérisation (sputtering) est une procédure vitale et importante parmi les processus PVD. C'est un processus non thermique de vaporisation par lequel un atome individuel s'échappe de la surface cible en raison d'une collision atomique cascades par bombardement ionique à

haute énergie approprié. Contrairement à l'évaporation, la source n'est plus créée par l'impact thermique mais ionique sur la cible. De plus, la distance cible-substrat est plus courte et, dans de nombreux cas, il surpasse les autres processus PVD avec plus de fonctionnalités et de performances comme une meilleure adhérence et un film plus épais. Pendant le processus de pulvérisation, les atomes sont retirés de la surface du matériau cible par transfert d'une énergie de particule de taille atomique bombardant généralement un ion gazeux accéléré à partir d'un plasma. Le dépôt par pulvérisation peut être atteint sous un vide sous plasma à basse pression  $<0,67$  Pa où les particules pulvérisées sont en ligne de vue et peut également être fait à une pression plasmatique plus élevée de  $0,67$  à  $4$  Pa, où les particules énergétiques pulvérisées ou réfléchies par la cible de pulvérisation sont thermisées par collision en phase gazeuse avant d'atteindre la surface du substrat. La pulvérisation est également utilisée comme agent d'attaque pour nettoyer la surface de matériaux solides et pour la délimitation de motifs en raison de son potentiel d'éjection d'atomes de la surface d'une électrode [21, 22].

Le dépôt par pulvérisation est devenu un nom générique pour une variété de processus de pulvérisation. Ces processus sont nommés en fonction de leur source et de l'orientation du processus. Il existe différentes variantes de la pulvérisation: pulvérisation en courant continu (DC) ou à diode, pulvérisation radio fréquence (RF), pulvérisation magnétron, pulvérisation réactive et pulvérisation par faisceau ionique [23].

#### **II.2.4.1 Pulvérisation cathodique diode en courant continu (DC)**

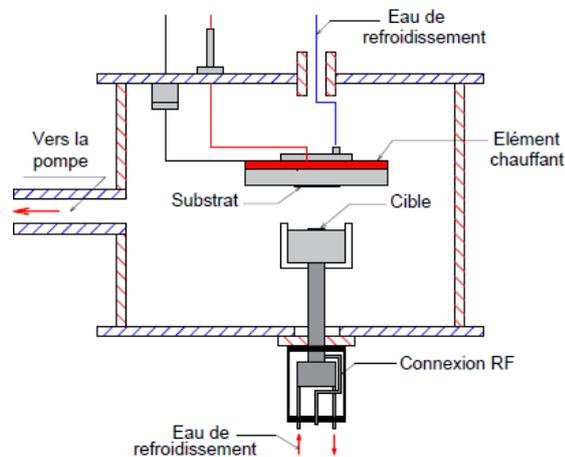
La technique de dépôt par pulvérisation utilise diverses sources d'énergie et la pression de travail varie en fonction de la configuration d'alimentation. La pulvérisation DC est composée d'une paire d'électrodes planes, appelée cathode froide et anode (figure II.3). Le matériau cible à déposer est placé sur la cathode, et le substrat est positionné au niveau de l'anode. Le gaz de travail à l'intérieur de la chambre de dépôt est généralement de l'argon en raison de sa plus grande masse par rapport au néon et à l'hélium car une masse plus élevée corrélée à une collision plus énergique avec le matériau cible et à un coût inférieur par rapport au xénon et au krypton. Une tension continue est fournie entre la cathode (matériau cible) et l'anode (substrat) pour maintenir la décharge luminescente. Les ions gazeux résultants des décharges sont accélérés vers le matériau cible, ce qui conduit à un dépôt d'un film mince sur la surface du substrat. Dans le système de pulvérisation DC, la cible est composée d'un matériau conducteur généralement métallique car la décharge luminescente (flux de courant) est maintenue entre les électrodes métalliques [24].



*Figure II.3. Dépôt par pulvérisation cathodique DC.*

#### II.2.4.2 Pulvérisation cathodique radio fréquence (RF)

La pulvérisation RF est une autre variante de la pulvérisation qui consiste à alterner le potentiel électrique du courant dans l'environnement du vide aux radiofréquences pour éviter l'accumulation de charge sur certains types de matériaux cibles. Dans la pulvérisation RF, la cathode (la cible) qui doit devenir le revêtement mince et une anode connectée en série avec un condensateur entre les deux (figure II.4). Le condensateur fait partie d'un réseau d'adaptation d'impédance qui fournit le transfert de puissance de la source RF à la décharge plasma. La cathode est bombardée dans une chambre à vide conduisant à des ions de haute énergie pulvérisant des atomes sous forme de film mince le substrat à revêtir à une fréquence fixe de 13,56 MHz. Le condensateur sert à développer l'auto-polarisation DC et augmenter l'optimisation du transfert de puissance du matériau cible vers le plasma généré. La pulvérisation RF offre de nombreux avantages comme la possibilité de dépôt sur matériaux isolants, la capacité à maintenir le plasma à basse pression de 0,13 à 2 Pa, la diffusion de plasma RF dans toute la chambre, la réduction de la création de l'érosion à la surface de la cible et la capacité à nettoyer les matériaux cibles après chaque cycle [25].



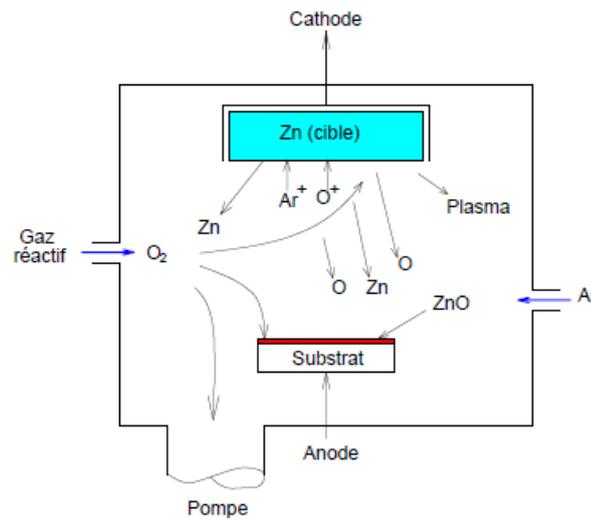
*Figure II.4. Dépôt par pulvérisation cathodique RF.*

### II.2.4.3 Pulvérisation cathodique magnétron

Pendant le processus de pulvérisation, les électrons secondaires sont généralement émis par la surface de la cible résultant du bombardement ionique. Ainsi, la pulvérisation magnétron utilise le champ magnétique pour restreindre le mouvement des électrons secondaires au voisinage du matériau cible. La configuration et la force du champ magnétique détermine le taux d'efficacité du courant d'ionisation délivré au matériau cible entraînant une vitesse de dépôt plus élevée sur le substrat. L'augmentation de l'efficacité de l'ionisation observée pendant la pulvérisation magnétron permet l'exécution du processus de pulvérisation à un niveau de pression inférieur à 100 Pa et une tension inférieure de -500 V par rapport à 10 Pa et de -2 kV à 3 kV pour le procédé de pulvérisation conventionnel. Les deux configurations principales pour la pulvérisation magnétron sont la pulvérisation magnétron conventionnelle équilibrée et non équilibrée. En configuration équilibrée, le plasma est confiné à la région cible alors que pour une configuration non équilibrée, toutes les lignes de champ magnétique ne sont pas fermées mais certains sont dirigés vers le substrat tandis que d'autres suivent le chemin du champ fermé. Les matériaux conducteurs peuvent être déposés en utilisant l'alimentation en courant DC et les isolateurs peuvent être déposés en utilisant une alimentation RF [26, 27].

### II.2.4.4 Pulvérisation cathodique réactive

Le dépôt réactif par pulvérisation est utilisé pour produire un film mince composé. Pendant la pulvérisation, un gaz réactif tel que l'azote ou l'oxygène est introduit dans la chambre de dépôt et le gaz réagit avec le matériau cible pour former un film mince composé sur la surface du substrat (figure II.5). Ce processus est appelé pulvérisation réactive. Une augmentation du gaz réactif fait en sorte que la couche supérieure de la cible du matériau se transforme de la phase monophasé à une phase composée, ce qui entraîne souvent des changements dans les propriétés telles que la conductivité, par exemple, les surfaces conductrices deviennent non conductrices, et vice versa. Le gaz inerte habituellement utilisé pour ce processus est l'argon et il est possible de combiner le gaz inerte ionisé avec un gaz réactif ou introduire le gaz ionisé non inerte (gaz réactif) seul dans la chambre. Le pourcentage de gaz réactif ajouté est contrôlable pour produire un rapport stœchiométrique du composé. L'argon est dans la plupart des cas le gaz principal et la quantité du gaz réactif introduit dans une chambre de traitement est contrôlée pour atteindre une certaine quantité de dopage ou produire un composé ayant complètement réagi. Le film mince déposé résultant est différent de la cible [28].



**Figure II.5.** Dépôt par pulvérisation cathodique réactive.

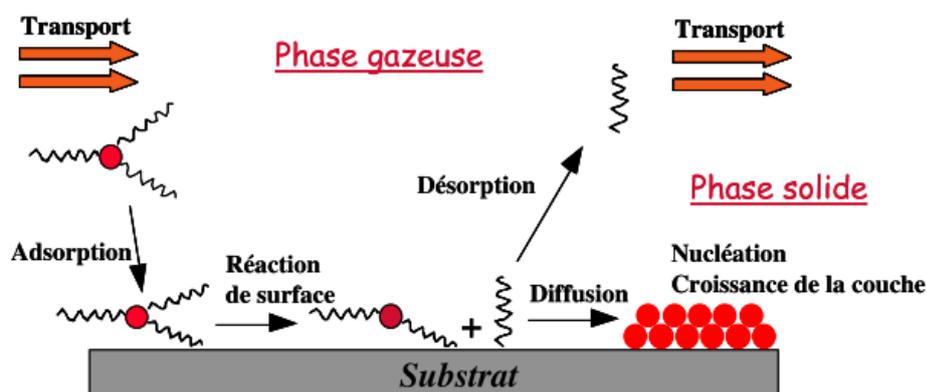
Plusieurs travaux de recherche ont été reporté sur l'élaboration de films minces AZO avec les différentes variantes de la pulvérisation cathodique décrites ci-dessus. Par exemple, Challali *et al.* [29] ont étudié l'effet de la puissance RF et de la température de recuit sur les propriétés physiques des films. Les résultats obtenus ont montré que une puissance RF de 50 W et un recuit pendant 1 heure à 400°C ont conduit à des films AZO avec les meilleurs caractéristiques en termes de résistivité électrique, de transmittance optique et de facteur de mérite. Guillén et Herrero [30] ont constaté que les propriétés structurales et plasmoniques des films minces AZO élaborés par pulvérisation cathodique DC sont considérablement influencées par le temps de dépôt. Alors que Yan *et al.* [31] ont étudié l'effet de l'épaisseur des films AZO préparés par pulvérisation magnétron pulsée sur les propriétés texturales de surface pour des applications en photovoltaïque. Ils ont constaté que non seulement les performances électriques, mais également la diffusion optique et les propriétés morphologiques des films AZO peuvent dépendre fortement de l'épaisseur initiale de la couche mince d'AZO.

### II.3 Techniques d'élaboration de couches minces par voie chimique

L'élaboration des couches minces par voie chimique s'effectue en phase vapeur ou en milieu liquide à travers des réactions entre des composés chimiques que nous appelons les précurseurs. Ces derniers sont des matériaux vaporisés ou en solution. En général les molécules des précurseurs sont adsorbées à la surface d'un substrat maintenu à une température adaptée. Les molécules adsorbées seront décomposées thermiquement ou elles vont réagir avec d'autres gaz ou vapeurs pour former le matériau désiré. Les procédés de dépôt chimiques les plus répondues sont brièvement présentées ci-dessous.

### II.3.1 Dépôt chimique en phase vapeur

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD pour Chemical Vapor Deposition) est une méthode de dépôt de couches minces par voie chimique permettant de déposer des matériaux très divers : conducteurs, semi-conducteurs, diélectriques, couches minces électro-optiques [32–34]. Cette méthode de dépôt repose sur la réaction chimique entre espèces en phase gazeuse à la surface d'un substrat porté à haute température (figure II.6). Les avantages de cette technique sont des vitesses de dépôt élevées, une bonne conformité, la possibilité de déposer des matériaux sur des grandes surfaces et la possibilité de réaliser de croissance épitaxiale. Ses inconvénients sont la nécessité d'apporter de l'énergie car le processus est généralement endothermique, l'utilisation de gaz toxiques et/ou corrosifs, et la complexité de la méthode dont les résultats dépendent de nombreux paramètres (température, pression, concentration des précurseurs, flux des gaz, géométrie de la réaction...).



**Figure II.6.** Principales étapes du procédé de dépôt chimique en phase vapeur.

La partie centrale de tout équipement CVD est le réacteur. Il s'agit d'une enceinte dans laquelle un substrat solide ou liquide est préalablement placé et dans lequel sont envoyés des réactifs (appelés précurseurs lorsqu'ils contiennent un élément chimique que nous souhaitons retrouver dans la couche finale) en phase gazeuse et éventuellement (pour ne pas dire quasi-systématiquement) des gaz inertes appelés gaz porteurs. Des réactions chimiques entre ces gaz précurseurs permettent alors le dépôt du matériau sur le substrat. Les précurseurs sont envoyés dans le réacteur tout au long du dépôt. Un système de pompage ou d'extraction permet d'évacuer les précurseurs n'ayant pas réagi ou les sous-produits au fur et à mesure et donc d'assurer un flux gazeux constant.

Notons que la température du substrat, les conditions de pression (basse ou haute), l'assistance par plasma ou laser et l'utilisation de précurseurs organométalliques conduisent à plusieurs variantes du procédé CVD classique. Certaines de ces variantes sont décrites ci-dessous.

### II.3.1.1 Dépôt chimique en phase vapeur thermique

Le dépôt chimique en phase vapeur thermique (TCVD pour Thermal Chemical Vapor Deposition) est un procédé utilisé pour déposer un film mince sur divers matériaux. Ce processus utilise des lampes chauffantes ou d'autres méthodes pour chauffer rapidement le substrat et activer l'énergie nécessaire pour que la réaction ait lieu. La surface du film en croissance est exposée à l'énergie thermique du condensat d'atomes ou le chauffe-substrat pour créer le film mince. Cette énergie de surface thermique est responsable de la mobilisation des atomes qui conduisent à la création de couches minces d'épaisseur uniforme et de bonne couverture de surface. Étant donné que l'énergie de surface thermique dépend de la température de fonctionnement, une augmentation de la température entraîne également une meilleure distribution des couches minces sur la surface du substrat. La chimie de surface et la mobilité des atomes de surface sont seulement assistées par la température du substrat [35].

La CVD thermique a l'avantage de fabriquer des nanostructures d'AZO avec des morphologies contrôlables et une cristallinité élevée dans un processus économiquement viable et respectueux de l'environnement.

### II.3.1.2 Dépôt chimique en phase vapeur à basse pression

Le dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (LPCVD pour Low Pressure Chemical Vapor Deposition) est une méthode de dépôt qui s'effectue normalement dans un four à des températures de l'ordre de 500 à 600 °C [36]. On injecte alors les gaz qui réagissent et qui synthétisent le matériau à déposer. Pour ce type de dépôt les paramètres les plus importants sont la pression, la température et éventuellement le type de gaz dopant utilisé. La basse pression est utilisée pour diminuer les réactions indésirables en phase gazeuse et augmente également l'uniformité du dépôt. Dans ce processus, la pression de contrôle est en dessous de 0,1 Torr. À noter que certains paramètres de dépôt influent directement sur la morphologie du matériau et affectent par conséquent ses propriétés électriques.

### II.3.1.3 Dépôt chimique en phase vapeur à source organométallique

Le dépôt chimique en phase vapeur à source organométallique (MOCVD pour Metal Organic Chemical Vapor Deposition) est parfois appelé épitaxie en phase vapeur aux organométalliques, est un procédé de dépôt beaucoup plus élevé par rapport à l'épitaxie par jets moléculaires. Cette méthode est quasiment identique aux autres types de CVD. Elle consiste à mettre un composé volatil du matériau à déposer en contact avec le substrat dans un niveau de vide très poussé et une température très élevée. Le chauffage du substrat est contrôlé et un système de pompage garantit l'évacuation des gaz résiduels. Elle est utilisée pour la préparation de couches minces et de nanostructures. Des travaux de recherche ont rapporté la croissance par

MOCVD de couches minces d'AZO de très bonnes qualités pour des applications en optoélectronique [37].

En conclusion, la technique CVD et ses différentes variantes ont l'avantage d'être des méthodes relativement faciles à mettre en œuvre. Elles permettent de réaliser un dépôt à grande vitesse d'épaisseur uniforme possédant en plus une excellente adhérence avec un contrôle précis de la stœchiométrie, de la morphologie et de la structure cristalline. De plus, les films obtenus sont cristallisés sans avoir recours à un post-recuit, Cependant, ces techniques ont l'inconvénient de donner des films contaminés par les résidus des précurseurs et celui d'avoir une température de réaction souvent élevée. Le prix de certains précurseurs de pureté satisfaisante et généralement le substrat doit être chauffé.

### II.3.2 Dépôt par pulvérisation chimique réactive

La pulvérisation chimique réactive est une technique qui consiste à vaporiser sur un substrat chauffé, une solution de précurseur contenant généralement des sels solubles d'atomes constituant le composé désiré. Cette méthode permet de remédier aux problèmes rencontrés dans le procédé CVD. De plus, la pulvérisation chimique réactive permet ainsi d'augmenter le champ d'application des techniques de dépôt chimique en phase gazeuse. Dans cette pulvérisation, le matériau source n'est plus utilisé sous forme de vapeur, mais en solution, sous forme d'un brouillard. Cet aérosol peut être transporté à une température voisine de la température ambiante jusqu'à proximité du substrat ou tout au moins jusqu'à la zone de réaction. Cette technique possède plusieurs dérivés qui diffèrent surtout dans l'étape de formation de l'aérosol et dans le caractère de la réaction au substrat. La taille des particules formées et la morphologie du film produit dépendent fortement des paramètres de dépôt comme : la température du substrat, la composition et la concentration du précurseur, le flux du gaz et la distance entre la source de pulvérisation et le substrat. Comparé à d'autres méthodes de dépôt de films minces, elle a des avantages tels que : la simplicité, le faible cout, la reproductibilité et la possibilité de dépôt sur des grandes surfaces dans un temps relativement court. La pulvérisation chimique réactive a été employée par Pandey *et al.* [38] pour fabriquer des couches minces d'AZO et étudier l'effet de la température de recuit sur leurs propriétés optoélectroniques.

### II.3.3 Electrodeposition

L'électrodeposition est une technique de dépôt de couches minces en phase liquide basée sur les réactions d'oxydoréduction. C'est une méthode relativement courante. Les durées de dépôt sont très variables, s'étalant de quelques minutes à plus d'une heure. Une caractéristique importante est la faible température, étant donné qu'une partie de l'énergie

nécessaire est fournie électriquement. De plus l'application d'un potentiel électrique peut faciliter la réaction de dépôt. Les vitesses de dépôt sont plus élevées qu'en CVD, étant de l'ordre de quelques centaines de nm/h et pouvant même dépasser 1000 nm/h. Les propriétés optiques sont très variables, tout comme en CVD, bien qu'elles ne soient souvent pas précisées.

La technique d'électrodéposition a été reconnue comme une méthode efficace pour la production de nanostructures de ZnO et d'AZO en raison de sa simplicité, de son procédé à basse température, de son taux de dépôt élevé, de sa technique à faible coût et de sa compatibilité avec des substrats de grande surface tout en respectant l'environnement. Cependant, elle présente toutefois un défaut majeur, qui est que le substrat doit nécessairement être conducteur. Il en résulte que les propriétés électriques, à savoir la résistivité, la densité de porteurs et leur mobilité sont très difficiles à évaluer directement.

### **II.3.4 Dépôt par bain chimique**

Le dépôt par bain chimique (CBD pour Chemical Bath Deposition) est un procédé qui produit une structure solide en une seule immersion par le contrôle des cinétiques de formation du solide et ce sans changement des états d'oxydation des métaux. Les réactions chimiques mettant en jeu les précurseurs dissous a généralement lieu à température modérée. La solution des précurseurs est portée à basse température (typiquement 90°C) pendant quelques heures. Généralement un agent complexant est employé pour limiter l'hydrolyse de l'ion métallique et pour donner une certaine stabilité au bain. C'est une méthode simple et facile à réaliser et peut être employée pour des grandes surfaces.. Elle offre une bonne reproductibilité, une maîtrise aisée de l'épaisseur déposée par le contrôle de la température du bain, du pH de la solution chimique, ou encore de la concentration en précurseurs. L'inconvénient de cette méthode est lié à la protection de l'environnement, d'une part, et d'autre part des études ont montré que la composition de la solution et la température de croissance influent drastiquement sur la morphologie des nanostructures obtenues et que le dépôt de chalcogénures de zinc est pénalisé par la présence régulière de groupes hydroxydes HO au sein des couches.

### **II.3.5 Procédé sol-gel**

Le procédé sol-gel est une méthode d'élaboration et de mise en forme employant des solutions comme précurseurs dites de chimie douce. Ce procédé est généralement utilisé pour synthétiser par voie chimique de couches minces d'oxyde métalliques purs et dopés tels que le ZnO et le ZnO dopé aluminium. Une des particularités de ce mode de synthèse et de mise en forme est qu'ils permettent de travailler en solution tout au long du procédé ce qui présente un avantage incontestable vis-à-vis de l'homogénéité des mélanges à l'échelle moléculaire voire

atomique. La méthode de dépôt par voie sol-gel présente l'avantage d'être assez simple à mettre en œuvre et d'être peu coûteuse.

Etant donné l'importance de cette méthode et à cause qu'elle constitue le moyen d'élaboration de nos couches minces de ZnO dopées aluminium, elle sera décrite en détail dans le prochain chapitre.

#### **II.4 Conclusion**

Ce deuxième chapitre a été consacré aux différentes techniques de dépôt de couches minces selon que le processus est essentiellement chimique ou physique. Nous avons constaté que la majorité de ces méthodes ont été utilisées pour synthétiser et préparer des films de ZnO et AZO. Cela nous a permis aussi d'appréhender certains inconvénients et avantages de chaque méthode de dépôt pour d'éventuelles utilisations futures. Dans le chapitre suivant, la méthode sol-gel avec laquelle nous avons réalisés les dépôts sera décrite en détail. La procédure d'élaboration des sols et le protocole de fabrication des échantillons ainsi que les équipements et les techniques utilisés pour la caractérisation des couches minces d'AZO seront également exposés.

**CHAPITRE III :**  
**PROCEDURES EXPERIMENTALES**

## **CHAPITRE III :**

### **TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

#### **III.1 Introduction**

Ce chapitre décrit les techniques expérimentales utilisées pour préparer et caractériser les films minces AZO. Dans une première partie, la méthode sol-gel est présentée de manière exhaustive. Dans une seconde partie, l'élaboration des couches minces est détaillée. Puis dans une troisième partie, les techniques de caractérisation des couches minces sont exposées : la microstructure et la morphologie des films sont étudiées par la diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman et par microscopies électronique à balayage et à force atomique ; les caractéristiques électriques sont déterminées par des mesures d'effet Hall ; les propriétés optiques sont obtenues grâce aux techniques de spectrophotométrie UV-visible-NIR et de spectroscopie de photoluminescence et les propriétés de guidage optique sont, quant à elles, mesurées par la spectroscopie des lignes modales. Ce qui nous a conduits à une organisation de ce chapitre en trois parties : Procédé sol-gel, élaborations des films AZO et techniques de caractérisation.

#### **III.2 Voie sol-gel**

##### **III.2.1 Introduction**

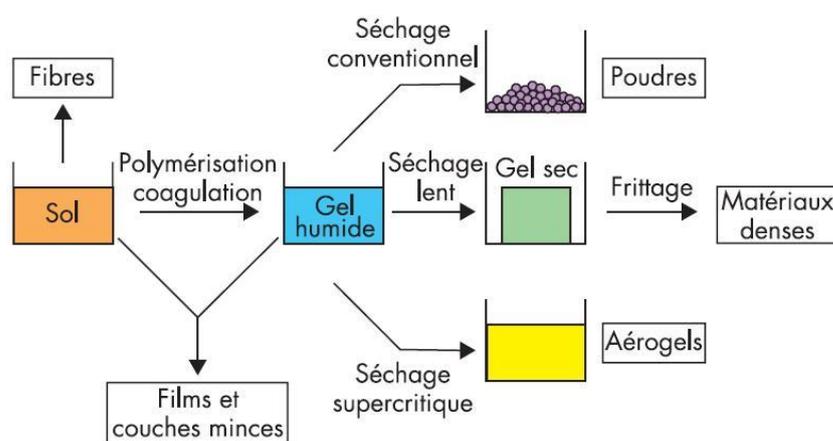
Ces dernières décennies ont vu l'émergence d'une nouvelle voie de synthèse permettant d'obtenir des dépôts de couches uniformes de verre sans passer par la fusion. Cette nouvelle technique connue sous le nom de voie sol-gel qui correspond à l'abréviation de Solution-Gélification. En effet, cette voie présente un intérêt certain car elle permet de produire des matériaux d'une très grande pureté, d'une grande homogénéité, mais aussi de contrôler précisément leurs morphologies.

Tout colloïde à l'état liquide est souvent appelé sol, alors que le gel est un solide amorphe formé par un réseau réticulé tridimensionnel. Ils constituent deux formes de la matière connues depuis longtemps. Ils peuvent être rencontrés à l'état naturel comme les argiles ou l'encre, mais aussi des matériaux vivants comme le sérum ou le lait [1]. L'étude des gels est attribuée à Flory [2]. Alors que Thomas Graham est considéré comme le fondateur de la science des colloïdes en 1861 [3]. Cependant les sols les plus anciens sont ceux réalisés avec de l'or par Faraday [4].

Quant au procédé sol-gel, il a été connu depuis plus de 150 ans par un chimiste français J. J. Ebelmen [5] dont le verre de silice était la première synthèse.

De nos jours, les procédés de synthèse par la voie sol-gel désignent un nouveau type d'élaboration de matériaux en solution à partir de précurseurs moléculaires. Plus précisément, on appelle procédé sol-gel, tout procédé qui permet d'élaborer un solide à partir d'une solution. Parmi les principaux facteurs qui contrôlent ce processus, nous pouvons citer : le taux d'humidité, la température, le pH de la solution, la nature du catalyseur et la concentration de la solution.

La méthode sol-gel permet la synthèse d'une grande variété d'oxydes (figure III.1) sous différentes configurations : matériaux denses ou massifs, poudres, aérogels, fibres, composites, gels poreux ou membranes et, bien entendu, films ou couches minces.



**Figure III.1.** Principales étapes de synthèse d'un matériau par voie sol-gel.

Le premier brevet à base du procédé sol-gel a été déposé en 1939 en Allemagne pour la réalisation de rétroviseurs d'automobiles commercialisés à partir de 1959 par la firme allemande Schott Glaswerke. Depuis les progrès ont été rapides et les procédés sol-gel se sont étendus au domaine des céramiques, des hybrides organo-minéraux et même depuis peu aux biomatériaux [4]. Cette grande diversité et facilité de mise en forme des matériaux a rendu ce procédé très attractif dans différents domaines technologiques.

### III.2.2 Etape physico-chimique

Le procédé sol-gel utilise un précurseur (organique ou inorganique) qui impose la nature du réseau chimique (silice, oxyde de zirconium, oxyde de titane, ...) et le type de réactions chimiques (hydrolyse, condensation...) mises en jeu lors de la gélification. Selon que le précurseur soit inorganique ou organométallique, on utilise l'une des méthodes de préparation des solutions décrite ci-dessous.

### III.2.2.1 Solution à base d'un précurseur inorganique

Les précurseurs utilisés sont des sels métalliques tels que les chlorures et les nitrates, en solution aqueuse et l'hydrolyse s'effectue alors par simple variation de pH qui peut être assuré par l'ajout d'un complexant. La condensation quant à elle conduisant à la précipitation, consiste à la réalisation d'édifices polymériques par liaisons oxo avec élimination de molécules d'eau dans cette situation. Notons cependant, que des solutions colloïdales et des gels stables peuvent être obtenus en gardant le pH constant [3].

Cette voie est peu coûteuse mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois, c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques et est généralement utilisée dans les procédés industriels de fabrication des poudres.

### III.2.2.2 Solution à base d'un précurseur organique

Les précurseurs organiques les plus utilisés sont les alcoxydes métalliques de formule générale  $M(OR)_n$  où M désigne un métal, n est le nombre de plus proches voisins et R une chaîne alkyle de type  $C_nH_{2n+1}$  [6]. Ils peuvent être d'une très grande pureté et présenter une solubilité élevée dans une grande variété de solvants organiques. L'approche basée sur les alcoxydes fait l'objet de la plupart des travaux de recherches dans le monde. Ce grand intérêt est dû au fait que l'élaboration d'un solide à partir des précurseurs moléculaires permet de contrôler chimiquement chacune des étapes de la synthèse et donc de les orienter en fonction de l'objectif visé. De plus l'avantage des alcoxydes, est qu'un grand nombre d'entre eux est disponible commercialement, évitant les longues procédures de synthèse. Les alcoxydes présentent également quelques inconvénients comme leur prix qui reste relativement cher ainsi que leur réactivité vis à vis de l'humidité, ce qui demande de travailler dans la plupart des cas sous atmosphère contrôlée.

Lors de la synthèse d'oxydes métalliques, l'étape essentielle est l'étape initiale du processus caractérisé par des réactions d'hydrolyse et de condensation. Ces réactions dépendent de paramètres internes tels que la nature des atomes métalliques et des groupements alkyles et la structure du précurseur, et de facteurs externes à savoir le rapport eau/alcoxyde, la catalyse, le solvant et la température.

### III.2.2.3 Réactions d'hydrolyse et de condensation

Les réactions impliquées dans le processus de polymérisation sol-gel sont essentiellement de deux types : hydrolyse et condensation. Elles sont déclenchées lorsque les précurseurs sont mis en présence d'eau et elles se déroulent simultanément.

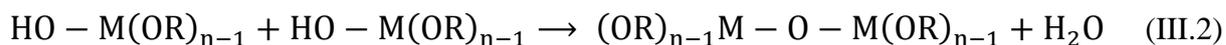
**Hydrolyse :**

Une étape d'initiation qui a pour but d'engendrer une fonction réactive et ce pour déclencher une attaque nucléophile de l'atome d'oxygène sur l'atome métallique. Selon un processus qui consiste à remplacer un groupement hydroxy ou un ligand hydroxyle (OH) par un groupement alcoxy (OR).

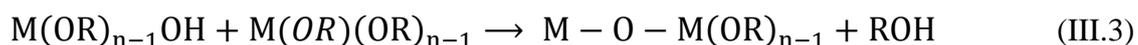
**Condensation :**

Une étape de propagation qui suit spontanément et conduit à la formation d'oxygènes pontants avec élimination d'une molécule d'eau ou d'alcool selon la réaction. Elle peut se réaliser de différentes manières :

**L'oxolation :** Cette réaction se produit entre deux alcoxydes partiellement hydrolysés. Elle consiste aussi à former un pont oxygène entre deux atomes métalliques mais s'accompagne, quant à elle, d'une déshydratation :



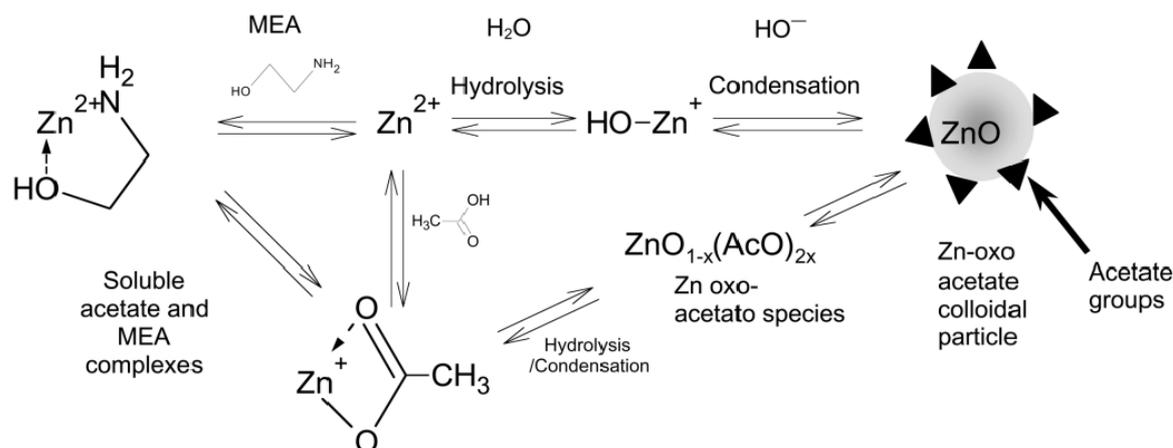
**L'alcoxolation :** Cette réaction se produit entre deux alcoxydes métalliques dont l'un seulement a été partiellement hydrolysé. Elle consiste à former un pont oxygène entre deux atomes métalliques tout en libérant une molécule d'alcool :



A la fin de l'opération de condensation, tous les atomes d'oxygène deviennent des ligands pontants et l'on forme un réseau d'oxyde. D'autre part, à partir de la cinétique des réactions hydrolyse – condensation, la catalyse acide ou basique modifie de façon sensible la morphologie des produits obtenus (poudres ou films). En milieu acide (pH faible), on favorise les réactions de condensation en bout de chaîne, et on forme des espèces peu ramifiées qui conduisent à des polymères linéaires, tandis qu'en milieu basique (pH fort) on favorise les réactions de condensation en milieu de chaîne et on forme des espèces très ramifiées qui conduisent à des particules colloïdales denses.

En outre, en ajustant les taux respectifs de complexation et d'hydrolyse, nous pouvons contrôler la taille des objets que l'on veut former et obtenir des clusters moléculaires ou de particules colloïdales. Par conséquent, le contrôle chimique des réactions de condensation permet d'optimiser la structure et la morphologie du matériau obtenu. D'autre part, la précipitation des

ions  $Zn^{2+}$  sous forme d'hydroxyde  $Zn(OH)_2$ , est évitée grâce à l'existence du complexant. La complexation est assurée par le nucléophile associé à la MEA. La figure III. 2 illustre un mécanisme résumé sur le phénomène de complexation proposé par Znaidi *et al.* [7].



**Figure III. 2.** Schéma de l'équilibre chimique prenant place dans la solution initiale. Hydrolyse et condensation stimulées par la température [7].

### III.2.3 Paramètres influents sur la cinétique des réactions de sol-gel

Dans le cas des précurseurs alcoxydes, la transition sol-gel n'est pas réversible. La structure finale du gel se met en place au moment des réactions, et par conséquent, détermine déjà ses propriétés à venir. Seules quelques caractéristiques pourront être modifiées au cours des étapes suivantes (dépôt, séchage, recuit). Les cinétiques relatives à l'hydrolyse et à la condensation, responsables de la croissance des amas polymériques qui engendrent le réseau, vont imposer les caractéristiques du gel obtenu. Ces vitesses de réaction, et par suite la viscosité, dépendent de plusieurs paramètres dont il faudra donc tenir compte lors du choix d'un procédé d'élaboration.

#### III.2.3.1 La température

La température est le premier paramètre à considérer car il intervient dans toute réaction chimique. Dans notre cas, elle a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du sol, puis pendant le vieillissement ou le stockage. Evidemment, plus elle est élevée, plus les réactions sont rapides.

#### III.2.3.2 Le choix de l'alcoxyde et sa concentration

Le choix de l'alcoxyde se fait en fonction de la réactivité de ce dernier, et du type d'échantillon que l'on veut élaborer [8]. Quant à la concentration dans le sol, elle est surtout importante lors de la condensation. En effet, plus elle est faible, plus les molécules aptes à se lier

sont éloignées les unes des autres, ce qui retarde les réactions. Pour la synthèse de couches minces AZO, il est donc plus pratique d'utiliser des alcoxydes avec une chaîne hydrocarbonée plus longue et branchée. Ceci va nous permettre de retarder la gélification et de garantir un bon dépôt de couches minces.

### III.2.3.3 Le solvant

En général, les alcoxydes ne sont pas miscibles dans l'eau. Il est donc nécessaire de mélanger ces précurseurs, l'eau et éventuellement le catalyseur dans un solvant commun. Il est alors préférable d'utiliser comme solvant l'alcool correspondant au ligand  $-OR$  de l'alcoxyde, ceci afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réaction [9]. Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique. Le choix du solvant est également dicté par des impératifs du procédé : facilité de séchage, intégrité du matériau final et éventuellement, la non-toxicité.

### III.2.3.4 Taux d'hydrolyse

La plupart des alcoxydes sont très réactifs vis-à-vis de l'hydrolyse. Pour cela, le contrôle de ce paramètre est très important dans les procédés sol-gel. Le taux d'hydrolyse est défini par le rapport du nombre de moles d'eau par le nombre de moles du métal. Ce rapport va réguler la cinétique de réaction d'hydrolyse ; il faut le choisir en fonction de l'alcoxyde et de son affinité pour l'eau, qui peut être déterminée par le modèle des charges partielles. Ce modèle, développé par Livage *et al.* [10], permet de définir la charge électrique partielle de chaque atome d'une molécule. Il est alors possible de prédire les réactions et ainsi estimer cette réactivité. Souvent, seule une petite quantité d'eau est introduite dans le sol ; elle est ensuite régénérée lors de l'hydrolyse. Mais dans certains cas critiques, l'eau nécessaire à la réaction peut provenir uniquement de l'humidité ambiante lors du dépôt d'un film par exemple. Avec l'augmentation de la température, l'hydrolyse et la condensation sont accélérées.

### III.2.3.5 Le pH du sol

Au vu des mécanismes mis en jeu lors de la gélification, il semble évident que le pH va jouer un rôle important dans l'évolution des réactions. En effet, les ions  $H_3O^+$  et  $OH^-$  n'ont pas la même influence sur les deux types de réaction. Le cation  $H_3O^+$ , attiré par l'oxygène, facilite la substitution des groupes  $-OR$  par  $-OH$  (hydrolyse), tandis que l'anion  $OH^-$ , attiré par le métal  $M$  électropositif, privilégie la formation de liaison  $M-O-M$  (condensation) [11].

Un pH très acide favorise l'hydrolyse par rapport à la condensation avec formation de petites particules inférieures à 1 nm. Ces particules vont s'agréger pour former des amas polymériques ramifiés. Ces amas vont continuer à s'agréger entre eux tout en augmentant la

viscosité du milieu et conduire à un gel. En milieu neutre ou à pH basique, les réactions de condensation sont plus rapides que l'hydrolyse, favorisant l'accroissement des particules de plus en plus grosse au détriment des petites formant un sol stable. Le passage au gel se fait par modification du pH ou par changement des conditions ioniques du milieu. Avec un pH très basique, la dissolution des particules prend place par rupture des liens M–O–M [12]. La catalyse agit donc directement sur la forme du matériau élaboré. Ce facteur interviendra également de façon importante sur la porosité du matériau final, ce qui conditionnera partiellement les propriétés physiques.

### III.2.4 Les méthodes de dépôt de couches minces par voie sol-gel

Différentes techniques ont été développées pour le dépôt de couches minces par le procédé sol-gel. Le choix de la méthode dépend du type de substrat (verre, quartz, silicium, silice,...), sa géométrie ainsi que les caractéristiques géométriques de la couche à préparer telle que l'épaisseur. Les deux méthodes présentées dans ce qui suit sont les plus souvent utilisées.

#### III.2.4.1 La centrifugation (spin-coating)

Il s'agit d'un dépôt par centrifugation. Cette méthode permet de réaliser des couches homogènes et extrêmement minces. Après avoir déposé un substrat dans le spin-coater et déposé dessus une petite quantité de la solution, celui-ci subit un mouvement de rotation, dont le but est d'avoir un étalement homogène de la solution. Le film ainsi formé s'amincit par écoulement centrifuge et évaporation. Trois paramètres sont contrôlés par cette méthode :

- La vitesse de rotation ;
- L'accélération ;
- Le temps de rotation.

Cette méthode consiste à déposer par centrifugation une solution déposée sur un substrat et permet de réaliser des couches homogènes et extrêmement minces. Nous pouvons distinguer quatre phases (figure III.3): la déposition, l'accélération, l'éjection de l'excès et l'évaporation. L'excès de liquide déposé sur le substrat s'écoule radialement vers l'extérieur, sous l'effet de la force centrifuge, durant la phase d'accélération. La phase de rotation uniforme permet l'éjection de l'excès du sol sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme. Enfin, durant l'étape de l'évaporation, le substrat tourne toujours à une vitesse constante et l'évaporation des solvants les plus volatils est dominante ce qui diminue l'épaisseur du film déposé.

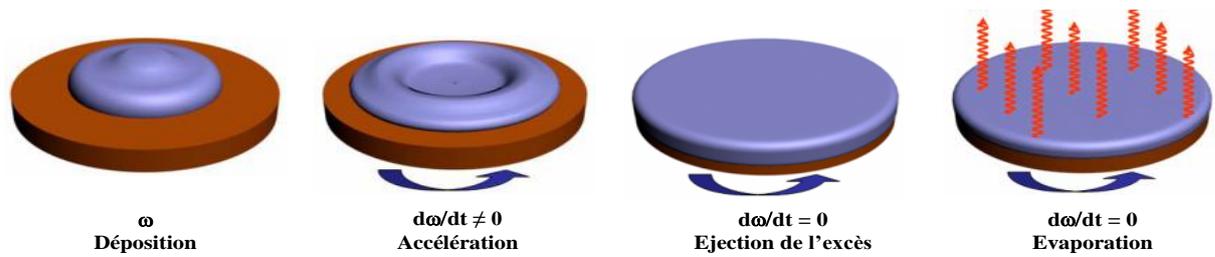


Figure III.3. Etapes de dépôt par centrifugation.

Notons que l'épaisseur de la couche dépend de la concentration, de la viscosité et de la diffusion à travers l'épaisseur du film couvrant le substrat. Le flux de liquide est gouverné par un équilibre entre la force centrifuge et la force résistante de viscosité. D'autre part, il a été décrit que la variation de l'épaisseur finale du film dépend des paramètres d'élaboration comme la vitesse angulaire, la viscosité et le taux d'évaporation du solvant. D'après le modèle proposé par Meyerhofer [13], l'épaisseur  $e$  de la couche est donnée par la relation :

$$e = \left(1 - \frac{\rho}{\rho_0}\right) \left(\frac{3\eta \cdot v_e}{2\omega^2 \cdot \rho_0}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{III.4})$$

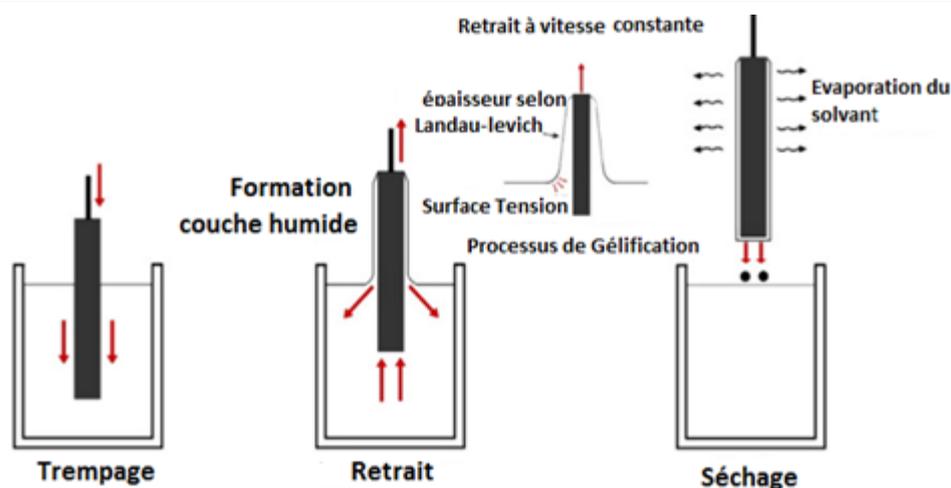
où  $e$  est l'épaisseur finale du film,  $\rho$  est la masse du solvant volatil par unité de volume,  $\rho_0$  est la masse initiale du solvant volatil par unité de volume,  $\eta$  est la viscosité,  $\omega$  est la vitesse rotation et  $v_e$  est le taux d'évaporation du solvant. Il est ainsi possible pour une solution dont la viscosité est connue, de maîtriser l'épaisseur des films en fixant la vitesse de rotation.

### III.2.4.2 Le trempage-retrait (dip-coating)

Le principe du trempage-retrait est illustré sur la figure III.4. Cette méthode consiste à immerger un substrat dans la solution ou le sol et à le retirer perpendiculairement à la surface du liquide dans des conditions très contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur régulière. L'épaisseur du film dépend de la quantité de matière entraînée lors du retrait substrat. Cette quantité dépend de la vitesse de retrait et de la viscosité de la solution. A la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme et très poreux. L'épaisseur de la couche peut être estimée par l'équation de Landau-Levich [14]:

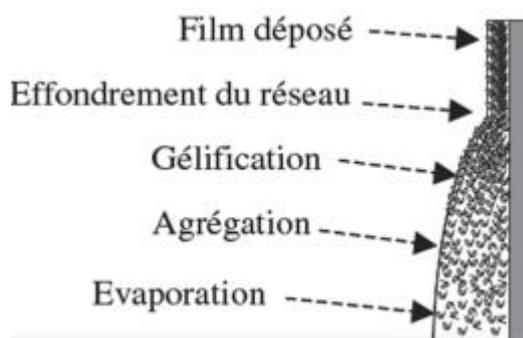
$$e = 0,94 \frac{(\eta \cdot v)^{\frac{2}{3}}}{\gamma_{LV}^{\frac{1}{6}} (\rho \cdot g)^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{III.5})$$

Où  $e$  est l'épaisseur de la couche,  $\eta$  est la viscosité,  $v$  est la vitesse de retrait,  $\gamma_{LV}$  est la tension de surface vapeur- liquide,  $\rho$  est la masse volumique du milieu et  $g$  est la gravité,  $L$  désigne la phase liquide et  $V$  désigne la phase vapeur.



**Figure III.4.** Etapes et principe de la technique du trempage-retrait.

La figure III.5 montre tous les phénomènes physico-chimiques qui se produisent simultanément lors de la remontée. Lors du retrait du substrat l'évaporation s'accompagne d'une augmentation de la concentration en amas polymériques dans le sol, ce qui conduit rapidement à leur agrégation. Il est difficile de déterminer précisément l'épaisseur du film final, tant les mécanismes d'évaporation et d'agrégation sont complexes dans ce cas. L'épaisseur du film entraîné, la vitesse d'évaporation et les forces en présence déterminent une échelle de temps pour le dépôt. Celui-ci est de l'ordre de quelques secondes, ce qui réduit considérablement le temps disponible pour l'agrégation, la gélification et le vieillissement par rapport à la formation d'un monolithe. Ces réactions sont donc plus ou moins simultanées, et les films minces sont ainsi généralement moins poreux que les monolithes.



**Figure III.5.** Schématisation de la couche déposée après trempage [15].

Dans le cas des couches minces, les réactions d'hydrolyse condensation sont initiées par la vapeur d'eau de l'atmosphère ambiante et les radicaux hydroxyles fixés à la surface du substrat. Une étape de séchage permet de libérer le solvant résiduel et gélifier la couche. Le traitement thermique permet de libérer les radicaux organiques et densifier la couche [16]. C'est la méthode, que nous avons choisie dans le cadre de ce travail de recherche.

### III.3 Elaboration de films minces AZO

Dans cette partie, nous allons présenter notre méthode d'élaboration des sols ainsi que les paramètres utilisés pour le dépôt des couches minces AZO. La procédure expérimentale suivie est inspiré du schéma représenté sur la figure III.6. Elle comporte trois étapes principales : la préparation des sols, le dépôt des couches minces et le traitement thermique des échantillons.

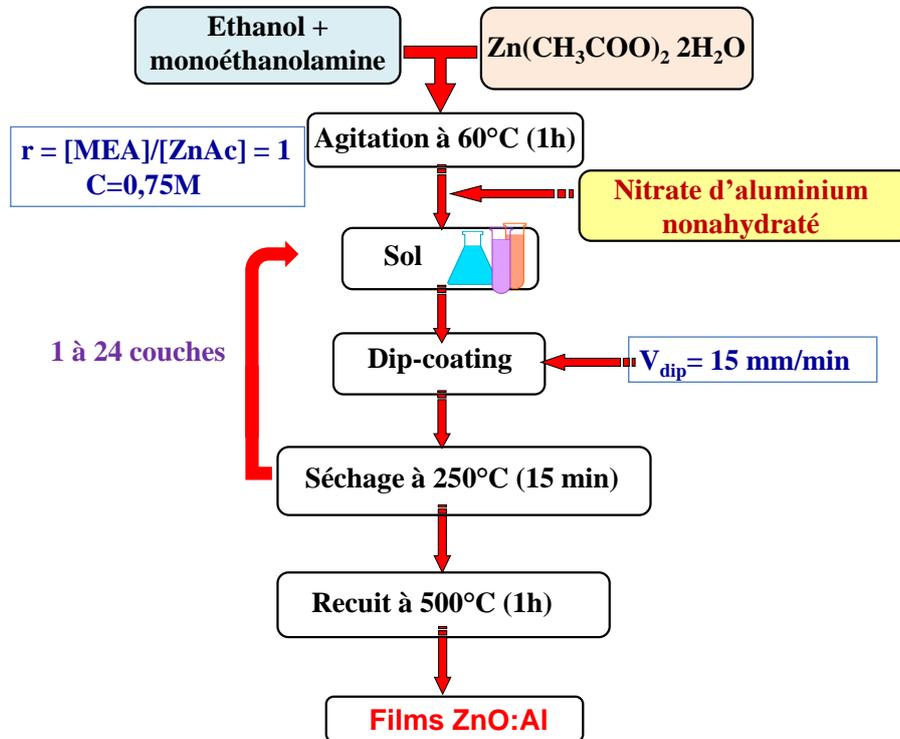


Figure III.6. Schéma de préparation de films minces AZO par sol-gel.

#### III.3.1 Description des produits utilisés et préparation des sols

##### III.3.1.1 Le précurseur

Le précurseur que nous avons utilisé est un alcoxyde. Les alcoxydes sont généralement des matériaux chers mais qui sont les plus souvent utilisés dans le procédé sol-gel. Cependant, la préparation d'un sol stable à base de ce genre de précurseurs est difficile car ils sont très réactifs et moins stable dans l'air, ce qui peut créer des risques d'intoxication ou d'explosion. Dans notre travail, nous avons opté pour l'acétate de zinc déshydraté ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) comme précurseur vu son coût relativement faible. Il n'exige pas des précautions particulières et n'est pas toxique également.

L'acétate de zinc est un composé chimique ayant souvent la structure d'un dihydrate et se présente sous l'aspect d'un solide blanc faiblement odorant avec un point de fusion de  $237^\circ\text{C}$ . Notons que l'acétate a une masse molaire de  $219,51 \text{ g/mol}$ , une densité de  $1,74 \text{ g/cm}^3$ , et une solubilité dans l'eau de  $430 \text{ g/l}$  à  $20^\circ\text{C}$ .

### III.3.1.2 Le solvant

Selon une étude bibliographique, les solvants les plus populaires dans la réalisation des couches de ZnO sont le méthanol [17], l'éthanol [18] et l'isopropanol [19]. L'éthanol et le méthanol sont moins basiques que l'eau de pH près de 6. La pression de vapeur et la polarité sont les caractéristiques principales du solvant utilisé. Ces propriétés assurent l'homogénéisation des réactifs dans le milieu réactionnel, la quantité de nucléons formés et l'orientation préférentielle de la croissance des nucléons [20]. Leur point d'ébullition est inférieur à 200°C, température de début de cristallisation de couches de ZnO obtenues à partir de l'acétate de zinc [21]. La cristallisation peut ainsi avoir lieu après vaporisation totale du solvant.

Dans le cadre de ce travail, l'éthanol a été choisi car il a une mouillabilité de surface plus importante et présente moins de risques par rapport au méthanol [22]. Il a été montré que l'utilisation de l'éthanol comme solvant favorise l'orientation des films de ZnO selon l'axe *c*. Quant à l'isopropanol, il n'a pas été choisi car il semble qu'il perturbe la croissance des couches selon l'orientation préférentielle [23].

L'éthanol de formule chimique  $C_2H_5OH$  est un liquide incolore, volatil, et miscible à l'eau. Il est également miscible à la plupart des solvants usuels. C'est un bon solvant des graisses et il dissout de nombreuses matières plastiques. Le titre d'un mélange eau/éthanol est le rapport entre le volume d'alcool absolu contenu dans ce mélange et le volume de celui-ci à 15 °C ; il est exprimé en % du volume. Notons que l'éthanol a une masse molaire de 46,069 g/mol et une densité de 0,789 et présente des points de fusion et d'ébullition de -114,4°C et 78,4°C, respectivement.

### III.3.1.3 Le complexant

Les agents complexants désignent des constituants chimiques capables de se lier à certains corps en les rendant inactifs. C'est le cas des groupes amines et/ou les groupes hydroxyles des alkanolamines vis-à-vis de  $Zn^{2+}$  dans les solutions d'acétate de zinc. Les complexants ont la propriété d'inactiver les ions métalliques afin de les rendre une partie d'une structure cyclique. Ils sont principalement utilisés dans la synthèse de couches minces de ZnO, et qui sont la monoéthanolamine (MEA) [20], la DEA [24], la triéthanolamine (TEA) [25] l'acétylacétone [26] et l'acide acétique [27]. Dans notre travail, nous avons utilisé le MEA de formule chimique  $NH_2CH_2CH_2OH$ , qui apparait convenir le mieux et permettant une croissance plus efficace suivant l'axe *c*. Notons que le MEA est un composé organique volatil incolore à jaune, de masse molaire 61,08 g/mol et de densité 1,01 g/cm<sup>3</sup> avec un point d'ébullition de 170°C.

### III.3.1.4 Le précurseur de dopage

Le précurseur utilisé pour le dopage est le nitrate d'aluminium. Il est disponible commercialement sous sa forme stable de nitrate d'aluminium nonahydraté de formule chimique  $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ . Il se présente sous forme de cristaux incolores et possède une solubilité dans l'eau de 689 g/l à 25°C. Il est aussi soluble dans l'alcool mais très peu soluble dans l'acétone. Sa masse molaire est 375,13 g/mol et il a une densité de 1,72 g/ml à 20°C. Notons aussi qu'il présente des températures de fusion et de décomposition de 73°C et 135°C, respectivement.

### III.3.1.5 Le substrat

La nature et la qualité du substrat influent de manière directe sur la qualité des couches déposées. En effet, le choix du substrat est imposé par les propriétés physico-chimiques des systèmes substrat/couche mince. La mouillabilité du sol liquide, l'inertie chimique vis-à-vis du matériau à déposer, la non diffusion des espèces chimiques au cours des traitements thermiques ultérieures sont des paramètres à tenir en compte, aussi l'indice de réfraction du substrat importe beaucoup pour certaines applications en photonique, notamment pour le guidage optique.

Les substrats utilisés dans ce travail sont des lames de verre de forme rectangulaire 75 x 25 mm ayant une épaisseur de l'ordre de 1 mm fabriqué par l'entreprise Esco Optics. Lors de la déposition de la première couche, le substrat est le matériau de base de dépôt. Pour les couches suivantes, c'est la couche intermédiaire qui joue le rôle de substrat. Le choix du verre comme substrat a été adopté, d'une part, en raison de son faible coût ainsi que de sa transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des films dans le visible. Et d'autre part, il a été reporté que le verre permette d'obtenir des films orientés selon l'axe c [28].

### III.3.1.6 Préparation des sols

L'élaboration des couches minces par le procédé sol-gel commence par la préparation des sols. Idéalement, pour obtenir de très bonnes qualités de couches minces, la préparation des sols devrait être effectuée sous balayage d'azote. Néanmoins, dans le cadre de ce travail, la préparation des sols a été effectuée dans une atmosphère ambiante, mais acceptable, avec un taux d'humidité très réduit.

Les sols de ZnO dopés 3% aluminium avec une concentration de 0.75 M sont préparés selon la procédure suivante :

Dans une fiole de 25 ml, nous avons dissout une masse de 3,2926 g de ZnAC et 1.6811 g de nitrate d'aluminium nonahydraté dans 20 ml d'éthanol absolu (de pureté 100 % de la firme BioChem) sous agitation magnétique à 60°C. Après quelques minutes (environ 2 minutes), nous avons remarqué une coloration blanchâtre de la solution. Nous avons alors commencé à rajouter

goutte à goutte un volume de 0.90 ml de MEA (rapport MEA : ZnAc = 1). Après l'ajout du MEA, nous avons constaté que la coloration de la solution devient limpide. Nous avons laissé agiter pendant 2 heures pour une dissolution complète du précurseur.

Les sols préparés sont laissés au repos pendant un temps suffisant nécessaire à l'obtention d'une solution sol-gel présentant une viscosité sensiblement constante en fonction du temps (généralement de 24h à 72h) avant le dépôt par trempage-retrait.

### III.3.2 Procédure de dépôt

#### III.3.2.1 Etapes de nettoyage des substrats

La préparation du substrat est une étape capitale. En effet, les couches minces que nous allons déposer sont nanométriques et la moindre poussière les rendrait vulnérables. Idéalement, toute la procédure de préparation devrait se dérouler en salle propre à température et humidité contrôlées. La préparation du substrat vise à assurer une adhésion adéquate et une bonne uniformité de la couche à déposer sur le substrat. Pour cela, la surface du substrat doit être intacte, très propre et exempte d'impuretés.

Les substrats sont nettoyés suivant les étapes suivantes :

- Nettoyage et rinçage à l'eau distillée dans un bain de savon ultrason pendant 5 min ;
- Nettoyage avec le méthanol pendant 10 min sous ultrason ;
- Nettoyage avec l'acétone pendant 10 min sous ultrason ;
- Séchage par un gaz neutre (azote air) ;
- Séchage dans une étuve à 200 °C pendant 10 min.

#### III.3.2.2 Dépôt par trempage-retrait

Le dip-coater utilisé est de marque KSV Dip Coater de l'industrie Nima Instruments (figure III.7). Il est contrôlé par un ordinateur qui permet d'enregistrer la séquence de dépôt. La séquence utilisée pour le dépôt est :

Ligne 1 : {1 -22 60 60}

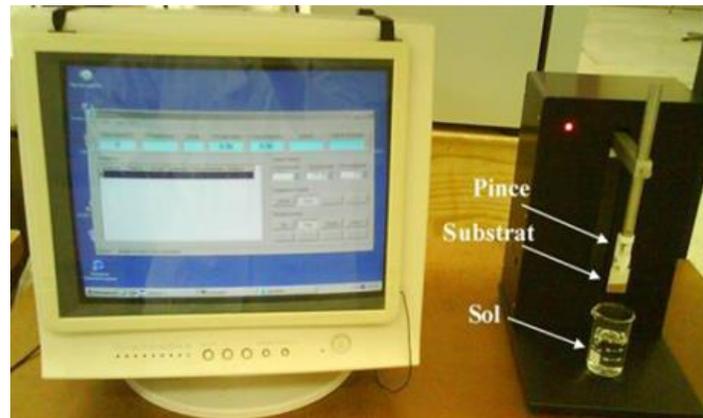
Ligne 2 : {1 5 15 5}.

Elle signifie :

La première ligne concerne le trempage. Le chiffre 1 représente le numéro de la séquence, (-22) est la profondeur d'immersion du substrat, (60) est la vitesse du trempage en mm/min et le dernier 60 est le temps d'immobilisation du substrat dans le sol en secondes.

La deuxième ligne est relative au retrait du substrat. Le chiffre 1 indique le numéro de la séquence, le premier 5 est la distance bas du substrat-surface libre du sol en mm, 15 est la vitesse

de retrait en mm/min et le dernier 5 est le temps que doit rester le substrat au-dessus de la surface de la solution en seconde.



*Figure III.7. Photographie du dispositif de trempage-retrait.*

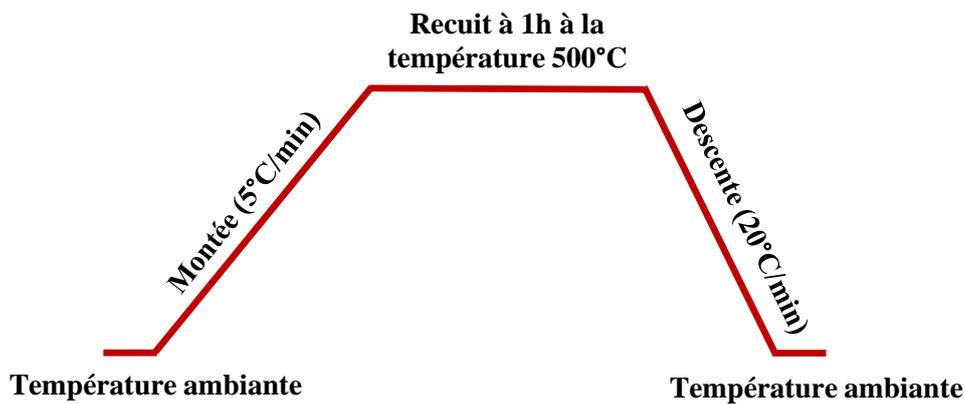
### III.3.2.3 Séchage et recuit des films minces AZO

Pour l'élaboration des films minces, les étapes de formation des gels et son dépôt sur le substrat sont suivies par deux autres étapes : le séchage et le recuit afin de densifier les couches nanométriques. Le séchage du film constitue une étape délicate. En effet, il joue un rôle important dans l'évolution des réactions et agit donc directement sur la forme du film élaboré, ce qui conditionnera ces propriétés physiques. Dans ce contexte, nous avons utilisé deux procédés de séchage différents : Dans le premier procédé, la couche déposée est introduites dans le four à température ambiante. La température est ensuite augmenté progressivement à un taux de 10°C/min jusqu'à ce qu'elle atteigne 150°C, où elle est séchée pendant 15 minutes. Alors que dans le deuxième procédé, une fois que la température du four soit stabilisée à 250°C, la couche est alors introduite dans le four pour un séchage durant 15 minutes.

Dans la première partie de ce travail, cette procédure a été répétée 3, 6, 9 et 12 fois pour accroître l'épaisseur des films en utilisant les deux méthodes de séchage. Alors que dans la deuxième partie, nous avons répétés cette procédure 6, 12, 18 et 20 fois avec la deuxième méthode de séchage qui a donné les meilleurs résultats.

Par la suite, les couches minces obtenues sont recuites à la température de 500°C pendant 1 heure afin d'obtenir une cristallisation complète en utilisant un programme du four. La figure III. 8 illustre les différentes étapes du traitement thermique selon le programme suivant :

- Recuit (montée) de 25 à 500 °C avec une vitesse de 5°C/min, soit environ 1h 35min.
- Palier de 1h à 500 °C.
- Refroidissement (descente) à 25°C avec une vitesse de 20°C/min, soit environ 24 min.



*Figure III.8. Programme de traitement thermique des échantillons.*

### III.4 Techniques de caractérisation

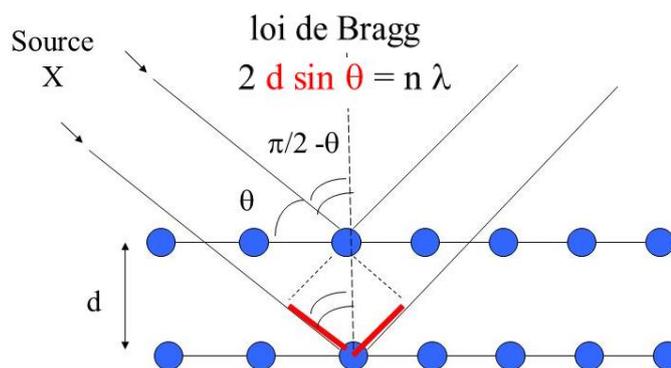
Les différentes techniques de caractérisation utilisées dans le cadre de ce travail sont décrites ci-dessous :

#### III.4.1 Profilométrie à stylet

Les épaisseurs des couches minces AZO ont été déterminées par la mesure de relief d'une surface avec un profilomètre de type Alpha-step IQ surface profiler de la société KLA TENCOR. Il est doté d'une pointe très fine en diamant (de rayon 5  $\mu\text{m}$ ) qui lit l'altitude lorsqu'on la déplace le long de la surface. Les mouvements verticaux du stylet sont transmis par un système électromagnétique, mesurant ainsi la topographie de surface de l'échantillon. Les valeurs des épaisseurs sont des moyennes de 3 mesures. Nous avons réalisé le calcul sans tenir compte de l'effet de bord. Le système est contrôlé par une puissante plateforme informatique, offrant une variété d'options permettant une amélioration des capacités d'analyse et de stockage de données et ce au-delà du scan automatique en 2D et le tracé d'analyse. Le logiciel permet, en outre, de calculer différents paramètres parvenant à rendre compte de l'état de surface de l'échantillon comme par exemple la rugosité arithmétique ( $R_a$ ).

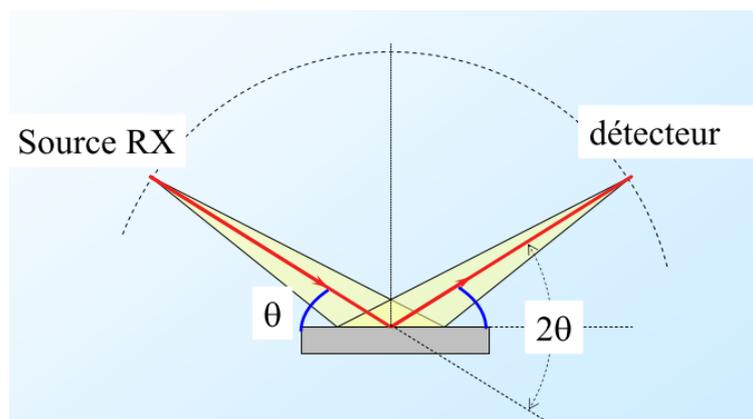
#### III.4.2 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation qui permet d'obtenir des informations sur la structure cristalline des matériaux [29]. Elle permet notamment de connaître la qualité cristalline des matériaux et de remonter à d'autres informations telles que la nature des phases constitutives des matériaux, leurs paramètres de maille, leurs orientations préférentielles, leurs tailles de grains et leurs contraintes. Ces résultats sont obtenus en analysant les faisceaux diffractés par les atomes constituant le cristal lorsqu'il est soumis à un rayonnement monochromatique incident de longueur d'onde connue (figure III.9).



**Figure III.9.** Schéma de principe de la diffraction des rayons X.

Il existe plusieurs manières de positionner l'émetteur et le détecteur de rayons X. La configuration utilisée dans le cadre de ces travaux, est la configuration de Bragg-Brentano, aussi appelée configuration  $\theta/2\theta$ , décrite sur la figure III.10. Dans cette configuration, un faisceau monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$  est envoyé sur l'échantillon avec un angle  $\theta$ . Le détecteur est placé à un angle  $\theta$  par rapport à l'échantillon, et  $2\theta$  par rapport au faisceau incident. L'angle  $\theta$  est varié au cours de la mesure. L'échantillon tourne autour de son axe central.



**Figure III.10.** Schéma de diffraction de rayons X classique  $\theta/2\theta$ .

Ce type de mesure permet d'obtenir un diffractogramme présentant l'intensité détectée en fonction de l'angle  $2\theta$ . Typiquement, pour un échantillon cristallin, un ou plusieurs pics sont observés dans le diffractogramme. L'analyse des positions et intensités relatives de chaque pic, et leur comparaison avec des tables (fiches JCPDS), permet, d'identifier les phases cristallines présentes dans l'échantillon. La connaissance du groupe d'espace du réseau couplée à la loi de Bragg permet de savoir à quel plan (hkl : les indices de Miller) correspond chaque pic.

Le diffractomètre utilisé dans notre étude est un Panalytical X'Pert Pro en géométrie Bragg Brentano par réflexion (figure III.11) , où l'échantillon est fixe, mais le détecteur et la source en mouvement. Le diffractomètre est équipé d'un détecteur spatial X'celerator qui permet de couvrir une gamme d'environ 2 degrés avec une résolution de  $0,017^\circ$  en  $2\theta$  La

radiation X utilisée est la raie  $K\alpha$  d'une anticathode en cuivre ( $\lambda \text{ Cu } K\alpha = 1,54056 \text{ \AA}$ ). Les conditions d'excitations sont les suivantes ;  $U = 40 \text{ KV}$  et  $I = 30 \text{ mA}$ .



**Figure III.11.** Diffractomètre Panalytical X'Pert Pro de type Bragg-Brentano.

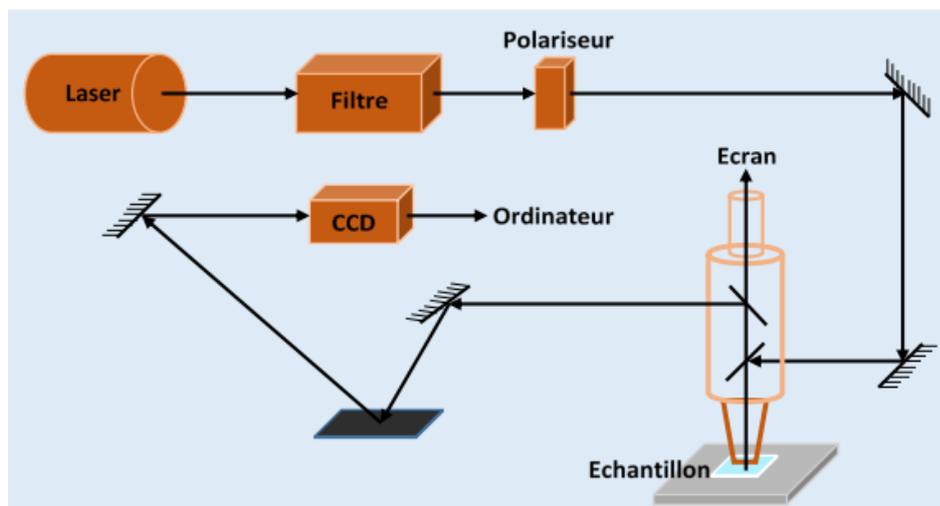
La taille moyenne des cristallites peut être obtenue par plusieurs méthodes. Dans le cas de la méthode de Scherrer [30], la taille moyenne des cristallites peut être évaluée en utilisant la relation suivante

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{III.6})$$

où  $D$  désigne la taille moyenne des cristallites en nm,  $\beta$  est la largeur à mi-hauteur exprimé en radian et  $\theta$  est la position du pic de diffraction considéré.

### III.4.3 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman [31] découverte en 1928 par le physicien Raman est une méthode d'analyse chimique non destructive. C'est une spectroscopie vibrationnelle à l'instar de la spectroscopie infrarouge (IR) qui fournit une caractérisation simultanée de la composition chimique d'un matériau, de son environnement ou encore de son degré d'oxydation. Par ce fait, elle est considérée comme un outil d'investigation complémentaire à la spectroscopie infrarouge et la DRX. Le Principe de fonctionnement du Raman est schématisé sur la figure III.12 : L'objet à analyser est illuminé par la lumière monochromatique, polarisée d'un laser, la zone analysée étant définie par l'optique d'illumination. La lumière diffusée avec échange d'énergie ne représente qu'une faible proportion de la lumière diffusée; elle est collectée par l'optique d'illumination elle-même ou par une deuxième optique. Le premier étage du spectromètre est un filtre qui élimine la lumière diffusée élastiquement, par diffusion Rayleigh, le second étage permet de projeter et d'étaler le spectre sur le détecteur, une matrice CCD à haute sensibilité.



*Figure III.12. Schéma de principe de la spectroscopie Raman.*

La spectroscopie Raman est une spectroscopie de diffusion et non d'absorption contrairement à l'IR. Les photons Raman sont émis lors de l'illumination d'un échantillon par une source laser (UV-visible-NIR) par le biais d'un phénomène de diffusion inélastique de la lumière. Le gain ou la perte d'énergie des photons inélastiques émis par rapport aux photons incidents est traduit sur les spectres Raman par un déplacement en fréquence. Les bandes Raman observées à un déplacement en fréquence donné correspondent à l'écart en énergie entre les niveaux vibrationnels de la molécule analysée.

Parmi les avantages de cette technique on cite : (i) les signatures vibrationnelles Raman sont donc complémentaires de celles observées en IR mais présentent l'avantage de ne pas être impactées par la présence d'eau, (ii) de par des règles de sélection plus strictes qu'en IR, les transitions sont moins nombreuses et les signatures chimiques d'autant plus claires et (iii) son association avec la microscopie confocale permet de plus d'établir une cartographie chimique avec une résolution latérale bien meilleure qu'en IR, de l'ordre de 300 nm avec les appareillages traditionnels.

Les spectres Raman des films minces AZO ont été réalisés avec un spectrophotomètre Raman Horiba Jobin Yvon LabRAM HR 800 (figure III.13). La gamme de déplacement Raman considérée était variable, généralement de 200 à 3000  $\text{cm}^{-1}$ , bien que la partie intéressante soit celle avant 1000  $\text{cm}^{-1}$ . Il est couplé à un laser He-Ne (632,8 nm) et un laser Ar\* (488 ; 514,53 nm). La puissance en sortie est de 30 mW de manière à ne pas induire de modification des films. Le faisceau arrivant en incidence normale, le signal provenant du substrat est toujours détecté.

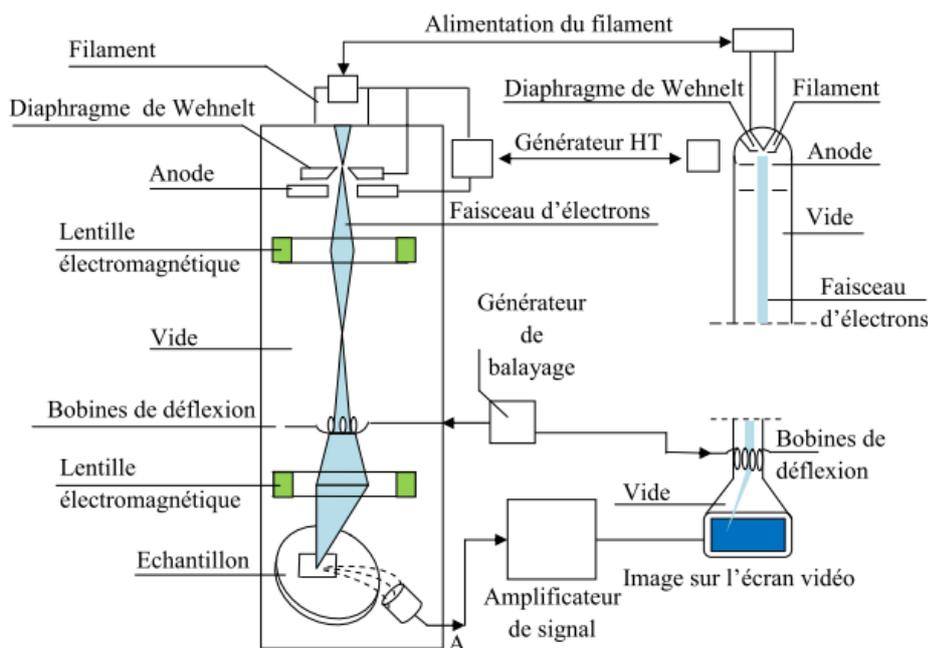


*Figure III.13. Spectrophotomètre Raman Horiba Jobin Yvon LabRAM HR 800.*

#### **III.4.4 Microscopie électronique à balayage**

La microscopie électronique à balayage est une technique traditionnellement utilisée dans l'analyse des surfaces [32]. Elle permet d'étudier la morphologie de la surface et la composition chimique de la plupart des matériaux solides. Cette technique a la particularité d'offrir une très grande profondeur de champ (plusieurs centaines de microns) et donne des vues qualitatives des surfaces d'une grande utilité.

Le fonctionnement du microscope est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon (figure III.14). Le microscope est essentiellement composé d'un canon à électrons et d'une colonne électronique dont la fonction est de produire une sonde électronique fine sur l'échantillon, d'une platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les 3 directions et de détecteurs permettant de détecter et d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon. En outre l'appareil doit nécessairement être équipé d'un système de pompes à vide. La microscopie électronique à balayage, dans le cas des couches minces, reste l'une des techniques d'études peu efficace en raison de la limite de sa résolution. Dans la majorité des cas, le MEB donne seulement des informations sur l'aspect statistique des agglomérats et permet de visualiser la surface des films.



**Figure III.14.** Principe du microscope électronique à balayage.

Le microscope électronique à balayage utilisé dans le cadre de notre étude est le modèle Raith PIONEER fonctionnant avec une tension de 3 KV (figure III.15).



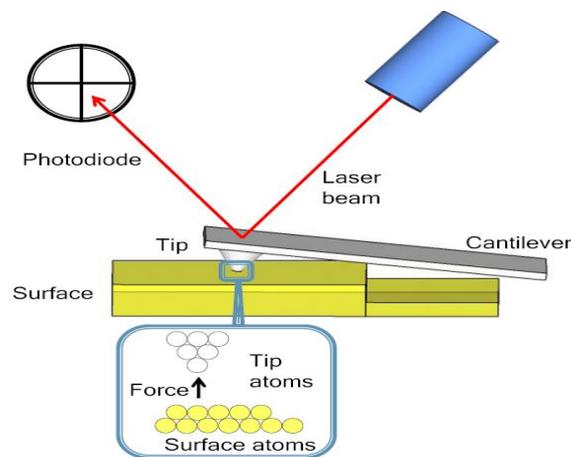
**Figure III.15.** Microscope électronique à balayage haute résolution (Raith PIONEER).

### III.4.5 Microscopie à force atomique

La Microscopie à force atomique (AFM pour Atomic Force Microscopy en anglais), inventée en 1986 par Binnig *et al.* [33], permet en premier lieu l'analyse topographique tridimensionnelle des surfaces, avec une très haute résolution pouvant aller jusqu'à la résolution atomique. Cette technique est aussi capable de donner des informations sur les propriétés de surface : propriétés viscoélastiques, études tribologiques, mesure de forces

d'adhésion, possibilité d'imager les composantes magnétiques ou électriques. Les études peuvent être réalisées sur tous types d'échantillons : métaux, polymères, molécules adsorbées, échantillons sous forme de pièces, de films, de fibres, de poudres, que ce soit à l'air, en atmosphère contrôlée ou en milieu liquide.

Contrairement à la microscopie électronique, aucun faisceau n'est envoyé sur l'échantillon. Il s'agit d'une technique mécanique, qui se base sur les interactions le plus souvent répulsives, parfois attractives entre les atomes d'une pointe fine et les atomes de la surface de l'échantillon (figure III.16). Les forces impliquées sont de l'ordre du nano-newton. La pointe, très fine, est reliée à un micro-levier capable, grâce à un tube piézo-électrique, de déplacer la pointe dans toutes les directions et de mesurer les forces d'interaction entre celle-ci et la surface de l'échantillon.



**Figure III.16.** Schéma de principe du microscope à force atomique.

Il existe trois modes d'utilisation principaux (figure III.17):

### **Mode contact**

La pointe appuie sur la surface de l'échantillon, et se trouve repoussée du fait que les électrons de la pointe et de la surface des échantillons se repoussent. Il existe alors deux possibilités. Soit la hauteur de la pointe est ajustée de manière à ce que la force ressentie par celle-ci soit constante, et l'analyse des variations de la hauteur à l'équilibre de la pointe permettent d'obtenir des informations sur la topographie de la surface de l'échantillon. Soit la hauteur de la pointe est constante et les variations de la force de répulsion ressentie par celle-ci sont enregistrées et permettent de remonter à la topographie de surface de l'échantillon.

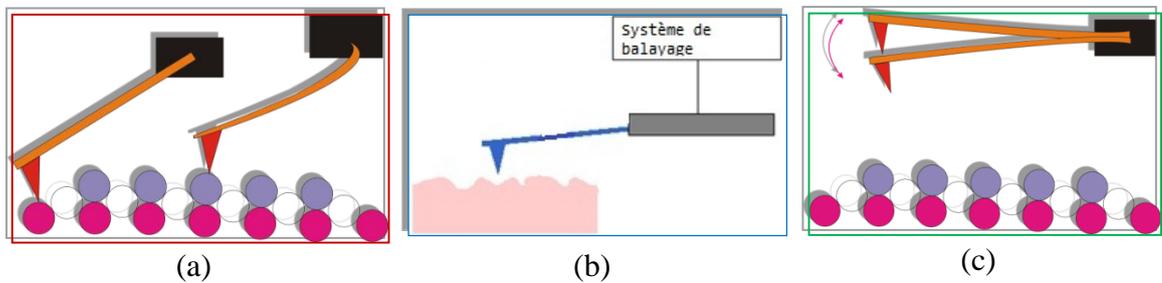
### **Mode résonant**

Au moyen d'un élément piézoélectrique, le cantilever vibre à une à une fréquence proche de sa fréquence de résonance (50-500KHz) avec une petite amplitude ( $< 1$  nm). La pointe ne touche jamais la surface et est sensible aux forces attractives à longues distances du type Van der

Waals. Le gradient de ces forces modifie la constante de raideur du cantilever et décale donc sa réponse en. La régulation agit alors sur le cristal piézoélectrique pour maintenir la fréquence de résonance ou l'amplitude des oscillations constante. La fine couche d'eau adsorbée sur la surface à l'air pose un véritable problème pour ce mode, c'est pourquoi il est préférable d'utiliser ce mode sous vide. Le mode résonant est ainsi plutôt utile pour l'étude des forces d'interaction pointe-surface que pour l'étude topographique haute résolution.

### Mode tapping

Dans ce mode, le levier vibre en permanence à sa propre fréquence de résonance, de l'ordre de la centaine de kHz, avec une certaine amplitude. Les interactions entre la pointe et la surface modifient la fréquence de résonance, mais pas la fréquence d'oscillation du levier, aboutissant à une diminution de l'amplitude. L'analyse de l'amplitude d'oscillation du levier permet de remonter à la topographie de surface de l'échantillon.



**Figure II.17.** Modes de fonctionnement d'un AFM, (a) mode contact, (b) mode résonant et (c) mode tapping.

L'AFM permet une analyse très précise de la surface des échantillons, et permet de calculer leur rugosité, ce qui dans notre cas constitue son principal intérêt. La rugosité mesure les variations de hauteur de l'échantillon par rapport à la hauteur moyenne. Typiquement, deux types de rugosités sont calculés : la rugosité  $R_a$ , qui est une moyenne arithmétique, et la rugosité  $R_{rms}$ , qui est une moyenne des carrés. Ainsi, si la mesure de hauteur est effectuée en  $n$  points le plus régulièrement espacés possible, nous avons [34] :

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i - y_0| \quad (\text{III.7})$$

$$R_{rms} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - y_0)^2} \quad (\text{III.8})$$

Avec  $y_i$  la hauteur de l'échantillon au point  $i$  et  $y_0$  la hauteur moyenne de l'échantillon sur la surface analysée.

La rugosité  $R_{rms}$  est plus sensible aux fortes variations locales de hauteur, alors que  $R_a$  rend plus compte des variations régulières de hauteur.

Au cours de ces travaux, les mesures de la topographie de surface de échantillon ont été effectuées à température ambiante par un microscope à force atomique de marque Nanosurf Flex-AFM System en mode contact (figure III.18). Muni d'une pointe en nitrure de silicium et d'une tête de scanner haute résolution  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ . Nous avons aussi utilisé le logiciel de traitement d'image Gwyddion [35] pour le traitement des images et le calcul de  $R_{\text{rms}}$  des films minces d'AZO.



*Figure III.18. Photographie du système Nanosurf Flex-AFM.*

### III.4.6 Mesures d'effet Hall

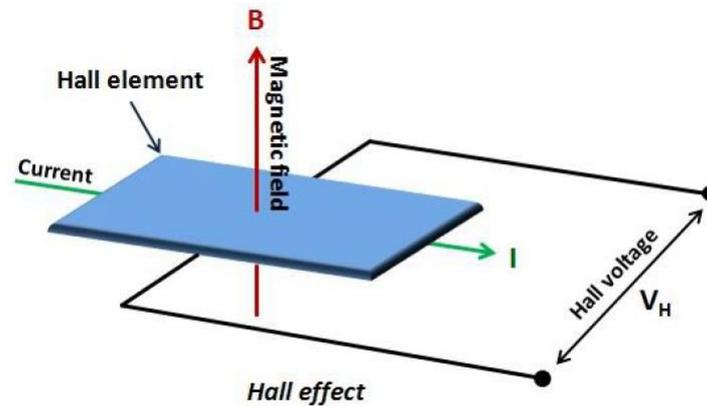
Les mesures d'effet Hall constituent une technique de caractérisation électrique permettant de mesurer la résistivité, la constante de Hall dont le signe dépend du type de porteur, la densité de porteurs de charges et leur mobilité. Comme son nom l'indique, cette technique se base sur l'effet Hall découvert par le physicien Edwin Herbert Hall en 1879 [36]. Cet effet s'observe pour un barreau semi-conducteur traversé par un courant électrique  $I$ , tout en étant soumis à un champ magnétique  $B$  (figure III.19). Si ce champ magnétique est perpendiculaire au sens de passage du courant, une tension de Hall  $V_H$  apparaît sur les faces latérales du barreau. Cette tension est proportionnelle au courant et à l'intensité du champ magnétique. Elle permet d'accéder à la densité de porteurs grâce à la formule suivante :

$$V_H = r_{Hall} \frac{I \cdot B_z}{p_{\square} \cdot q} = K_{Hall} I \cdot B_z \quad (\text{III.9})$$

Avec  $I$  l'intensité du courant en ampère,  $B_z$  l'intensité du champ magnétique en tesla,  $p_{\square}$  la densité surfacique de porteurs en  $\text{cm}^{-2}$ ,  $q$  la charge élémentaire ( $1,602 \times 10^{-19}$  C),  $K_{Hall}$  la constante de Hall en  $\Omega \cdot \text{T}^{-1}$  telle que

$$K_{Hall} = \frac{r_{Hall}}{p_{\square} \cdot q} \quad (\text{III.10})$$

où  $r_{\text{Hall}}$  est appelé facteur de Hall. Il est lié au temps de relaxation des porteurs.



*Figure III.19. Principe de l'effet Hall.*

Pour les mesures d'effet Hall à température ambiante, l'appareil utilisé est un système HMS 5300 d'ECOPIA (figure III.20). Cet appareil fonctionne en géométrie Van der Pauw. Les contacts se font par pression sur la surface avec des pointes en or. Les 4 pointes devant être placées sur l'échantillon de manière à former un carré le plus parfait possible, et idéalement d'une taille d'au moins 5x5 mm. Il permet d'obtenir des basses températures grâce à l'azote liquide. La plage de température utilisable est de 77K – 350K. L'intensité du champ magnétique est de 0,55 T.

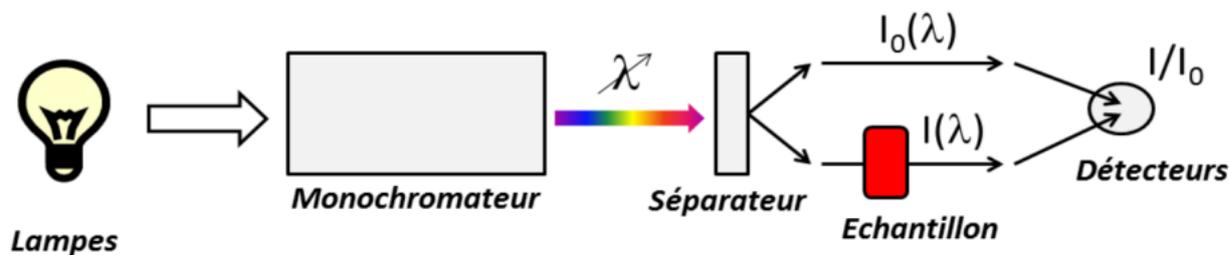


*Figure III.20. Photo du système HMS 5300 d'ECOPIA.*

### III.4.7 Spectrophotométrie UV-visible-NIR

La spectrophotométrie UV-Visible-NIR est une technique permettant d'étudier les propriétés optiques des couches minces. Elle consiste à envoyer un faisceau de rayons lumineux monochromatique sur la couche et à mesurer l'intensité du rayon transmis ou réfléchi. Avant d'atteindre la couche, le rayon est préalablement séparé en deux. Ainsi, l'un des deux rayons ainsi obtenus servira de référence, afin d'évaluer le pourcentage de lumière transmis par la couche. La spectroscopie UV-visible- NIR étudie l'interaction entre la matière et la lumière. Les

rayonnements de la gamme 200-2500 nm sont sensibles à certaines propriétés physiques plus globales des couches telles que l'épaisseur, la largeur de bande interdite ainsi que le gap optique, ou l'indice de réfraction [37]. La spectroscopie UV-visible-NIR permet théoriquement d'accéder à de tels paramètres. Mais dans notre cas, étant donné que nous souhaitons obtenir des oxydes transparents conducteurs, le plus important est d'obtenir une valeur de transmittance dans la lumière visible. La figure III.21 illustre la configuration d'un spectrophotomètre monofaisceau.



**Figure III.21.** Principe de fonctionnement de la spectroscopie UV-visible-NIR.

L'évolution de la transmittance de couches minces déposées sur verre est obtenue selon la méthodologie suivante :

- Détermination de la ligne de base. Les supports sont vides.
- Détermination de l'évolution de la transmittance du substrat. Une lame de verre est placée sur le support échantillon.
- Détermination de l'évolution de la transmittance du substrat avec film. Une lame de verre revêtue est placée sur le support échantillon.
- Obtention de l'évolution de la transmittance du film.

Le spectrophotomètre utilisé au cours de ses travaux est un Safas UVmc<sup>2</sup> UV-visible-NIR, opérant dans la gamme spectrale de 200 à 1000 nm.

### III.3.8 Spectroscopie de photoluminescence

La photoluminescence est une technique non destructive qui permet la caractérisation d'un matériau sous une excitation optique. Elle est utilisée pour analyser les propriétés électroniques d'un matériau excité à partir de son spectre d'émission. Grâce à ce dernier, il est possible de déterminer la largeur de la bande interdite, la densité des états de la surface, la présence des impuretés et le niveau des défauts au sein du matériau [38].

Son principe de fonctionnement est basé sur le fait d'exposer le matériau à une source optique (laser ou lampe), à condition que l'énergie de la source d'excitation soit supérieure au gap du matériau (figure III.22). Les électrons de la bande de valence vont être alors excités par les photons de la lumière ce qui conduit en général au passage de ces derniers de la bande de

valence à la bande de conduction en laissant à leur place un trou (génération de pair électron-trou). Après une certaine durée l'électron retourne au niveau d'énergie inférieure, il se recombine avec le trou, cette recombinaison se traduit par différents processus de transition non radiative ou radiative conduisant à une photoluminescence.

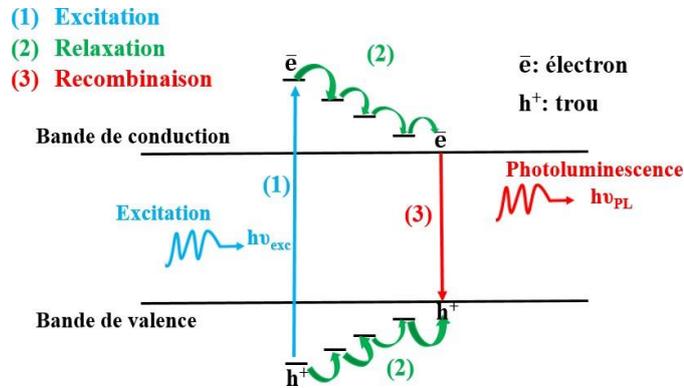


Figure III.22. Principe de fonctionnement de la photoluminescence.

La figure III.23 présente trois types de transitions qui peuvent se produire dans un semiconducteur : les transitions inter-bande, intra-bande et via des défauts et impuretés

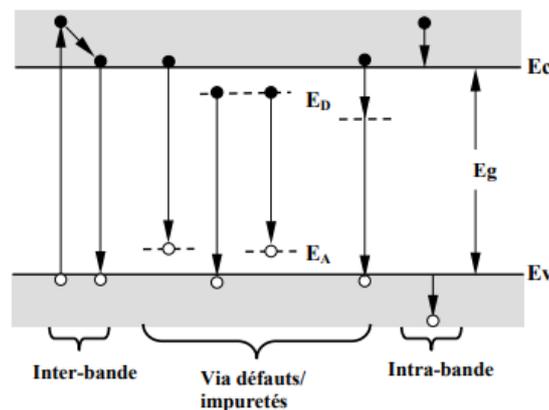


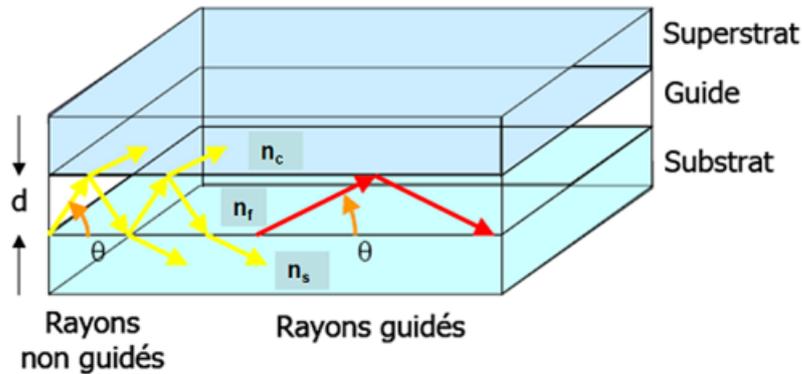
Figure III.23. Représentation schématisée des différentes transitions.

Les mesures de photoluminescence ont été effectuées à température ambiante en utilisant un spectrofluorophotomètre SHIMADZU RF-6000 à une longueur d'onde d'excitation de 325 nm.

### III.3.9 Spectroscopie des lignes modales

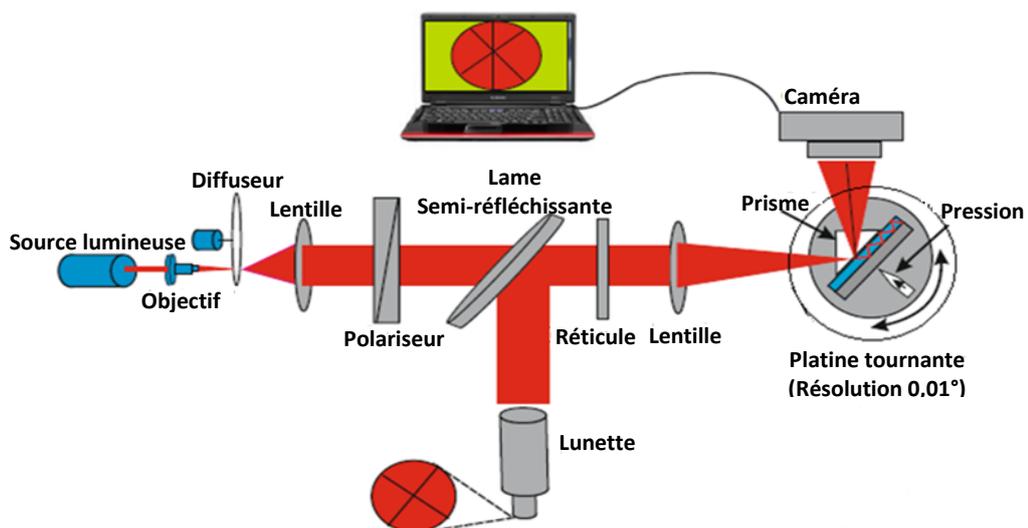
Les guides d'onde optiques sont des structures planaires à trois couches permettant le confinement et la propagation de la lumière dans une direction bien déterminée à l'intérieur de la couche centrale. Le confinement de l'onde optique s'effectue par des réflexions totales successives sur les deux interfaces guide-substrat et guide-superstrat, et la propagation est assurée par un phénomène de résonance dû aux interférences qui se produisent à l'intérieur du guide entre deux ondes dont l'une subit deux réflexions totales successives. Pour que la lumière

ne s'autodétruit pas à l'intérieur du guide, il faut qu'elle subisse des interférences constructives. Pour cela, il faut que le déphasage total après deux réflexions successives soit un multiple de  $2\pi$ . La figure III.24 illustre le confinement de l'onde optique dans le guide par réflexion successive entre superstrat et substrat.



**Figure III.24.** Schéma d'un guide plan à saut d'indice.

La spectroscopie des lignes modales (m-lines spectroscopy : MLS) permet de caractériser tout film guide d'ondes dont l'épaisseur et la qualité optique sont suffisantes pour favoriser le guidage optique. C'est une méthode d'analyse optique qui permet de mettre en évidence les différents modes guidés et, par conséquent, de déterminer les différents paramètres optogéométriques, à savoir l'épaisseur du guide, l'indice de réfraction et les pertes de propagation optique. Son principe consiste à exciter les modes du guide à caractériser par l'intermédiaire d'un prisme de couplage placé à proximité de la surface du guide. Le montage présenté schématiquement sur la figure (III.25) consiste à coupler un faisceau laser (par exemple He-Ne à 632,8 nm) dans un guide au moyen d'un prisme d'indice de réfraction supérieur à l'indice du guide pour qu'il y ait réflexion totale.



**Figure III.25.** Schéma de principe de la méthode m-lines.

Le couplage est obtenu par pression avec une tête de réglage, et en principe devant limiter l'épaisseur d'air entre le prisme et le guide. Le faisceau incident est focalisé sur la base du prisme où il est réfléchi suivant un certain angle. Cette réflexion est accompagnée, au point de couplage, d'une onde évanescente qui est couplée dans le guide moins réfringent que le prisme. Ceci entraîne l'apparition d'une ligne noire sur l'image réfléchie du faisceau incident. La mesure de l'angle d'incidence correspondant à une ligne modale permet de déterminer l'indice effectif du mode. Chaque ligne noire correspond à un mode excité (guidé) dans le guide d'onde. Par ailleurs, les différentes valeurs de l'indice effectif des modes guidés, nous permettent de calculer les paramètres optogéométriques du guide d'ondes à savoir : son indice de réfraction réel  $n$  et son épaisseur  $d$  et ce à partir des équations de dispersion des guides d'ondes planaires obtenues à partir de la résolution des équations de Maxwell [39].

Les équations de dispersion pour les modes polarisés transverses électriques (TE) transverse magnétiques (TM) sont données par les relations suivantes :

$$\frac{d}{\lambda} = \frac{1}{2\pi\sqrt{n_f^2 - n_{eff}^2}} \left[ m\pi + \tan^{-1} \left( \frac{\sqrt{n_{eff}^2 - n_c^2}}{\sqrt{n_f^2 - n_{eff}^2}} \right) + \tan^{-1} \left( \frac{\sqrt{n_{eff}^2 - n_s^2}}{\sqrt{n_f^2 - n_{eff}^2}} \right) \right] \quad \text{Modes TE} \quad (\text{III.11})$$

$$\frac{d}{\lambda} = \frac{1}{2\pi\sqrt{n_f^2 - n_{eff}^2}} \left[ m\pi + \tan^{-1} \left( \frac{n_f^2 \sqrt{n_{eff}^2 - n_c^2}}{n_c^2 \sqrt{n_f^2 - n_{eff}^2}} \right) - \tan^{-1} \left( \frac{n_f^2 \sqrt{n_{eff}^2 - n_s^2}}{n_s^2 \sqrt{n_f^2 - n_{eff}^2}} \right) \right] \quad \text{Modes TM} \quad (\text{III.12})$$

Où  $d$  est l'épaisseur du film,  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau laser utilisé,  $n_c$  l'indice de réfraction du superstrat,  $n_f$  l'indice de réfraction du film,  $n_s$  l'indice de réfraction du substrat,  $m$  le rang du mode et  $n_{eff}$  l'indice effectif du mode [39].

La détermination de l'indice de réfraction s'appuie sur les propriétés des modes des guides d'ondes. En effet, les équations de dispersion des modes de polarisation TE et TM et les mesures des indices effectifs de ces modes guidés permettent de déterminer l'épaisseur et l'indice de réfraction du guide. Les mesures expérimentales de  $m$  indices effectifs différents nous conduisent donc à la résolution de  $m$  équations à deux inconnues qui sont l'indice de réfraction du guide et son épaisseur. Notons que la détermination simultanée de ces paramètres optogéométriques requiert la mesure de deux indices effectifs au minimum. Si l'on mesure plus de deux indices effectifs, il en résulte une meilleure précision. On détermine ainsi les valeurs de  $d$  et  $n_f$  qui sont le plus en accord avec les mesures des indices effectifs. Lorsque le guide est monomode, seule la mesure d'indice effectif est accessible, la détermination de l'indice de réfraction du film nécessite donc la connaissance de l'épaisseur.

La propagation du faisceau lumineux dans un guide peut être affectée par l'absorption, la radiation ou la diffusion d'une partie de la lumière propagée. Deux types de pertes sont considérés : Les pertes intrinsèques, liées à la nature du matériau, comme l'absorption et la radiation et les pertes extrinsèques, liées à la diffusion de la lumière à cause des défauts du matériau (impuretés, nucléation inhomogène, discontinuité d'indice ou d'épaisseur, contraintes résiduelles, rugosité des interfaces, etc.). Toutes ces pertes sont dépendantes les unes des autres. Elles sont quantifiées avec un coefficient d'atténuation global. Ce coefficient dépend de la longueur d'onde et de la répartition du champ électrique et s'exprime en dB/cm. La méthode MLS permet d'accéder aux pertes par diffusion qui sont dominantes dans le cas des guides d'ondes diélectriques. Les pertes sont mesurées par l'analyse de la trace du faisceau guidé grâce à une fibre optique qui scanne la surface une fois les conditions d'injection trouvées. La lumière diffusée est estimée proportionnelle à l'intensité guidée à la même position et elle est supposée uniforme le long du guide.

La relation entre la lumière diffusée et la position le long de la trace permet de déterminer le coefficient d'atténuation. La lumière diffusée soit est photographiée à l'aide d'une caméra CCD de haute résolution placée en face du plan du guide ou bien collectée à l'aide d'une fibre optique multimodes se déplaçant le long de la surface du guide. L'intensité de la lumière est modélisée par une exponentielle décroissante de type [40] :

$$I = I_0 \exp(-\alpha L) \quad (\text{III.13})$$

où  $I_0$  est l'intensité initiale,  $L$  (cm) est la distance de propagation du mode et  $\alpha$  le coefficient de pertes en  $\text{cm}^{-1}$ . Il est possible de remonter aux pertes en dB/cm par la relation suivante :

$$\alpha(\text{dBcm}^{-1}) = \frac{10 \log \alpha}{L} \quad (\text{III.14})$$

Au cours de ces travaux, l'indice de réfraction est les pertes de propagation des couches minces AZO ont été mesurés à l'aide de l'appareil Metricon Model 2010/M Prism Coupler.

### III.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons donné une description détaillée du procédé sol-gel. Le protocole de préparation de sol ainsi que les paramètres de dépôt des films AZO ont été aussi présentés. Enfin, les différentes techniques de caractérisations utilisées pour l'analyse des propriétés microstructurales, morphologiques, électriques, optiques, de luminescence et de guidage optique des films obtenues ont été exposées. Les différents résultats obtenus seront présentés et discutés dans le chapitre suivant.

**CHAPITRE VI :**  
**RESULTATS ET DISCUSSION**

## **CHAPITRE IV :**

### **RESULTATS ET DISCUSSION**

#### **IV.1 Introduction**

Dans ce chapitre, tous les résultats obtenus de notre étude seront présentés et discutés. Cette étude est principalement consacrée aux effets du procédé de séchage et de l'épaisseur des films sur les propriétés de couches minces AZO élaborées par la méthode sol-gel. A cet effet, nous avons utilisé les techniques de caractérisation telles que : la profilométrie mécanique, la diffraction de rayons X, la spectroscopie Raman, les microscopies à balayage électronique et à force atomique, la spectroscopie UV-visible, la photoluminescence et la spectroscopie des lignes de modes pour l'évaluation des propriétés structurales, morphologiques, optiques, luminescentes et de guidage d'ondes lumineuses.

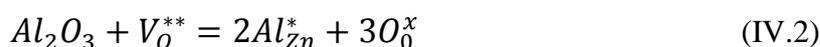
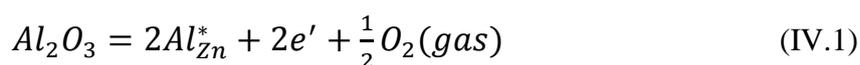
En effet, nous avons structuré ce chapitre en deux parties : Dans une première partie, l'effet de la méthode de séchage sur les propriétés structurales, morphologique, électriques optiques et de photoluminescence de films AZO déposés à différents nombres de couches (6, 9 et 12 couches). L'objectif de cette investigation est d'identifier le procédé de séchage optimal qui permet l'obtention de couches minces AZO de très bonnes qualités physiques et optiques. Dans une seconde partie, des films multicouches AZO avec différents nombres de couches de 6, 12, 18 et 24 ont été élaborées en utilisant le procédé de séchage qui donne les meilleurs résultats et une investigation pour une meilleure optimisation de l'effet de l'épaisseur sur leurs propriétés physiques, et notamment de guidage optique à savoir le nombre et la nature des modes guidés, les indices de réfractifs et les pertes de propagation, a été réalisée.

#### **IV.2 Etude de l'effet du procédé de séchage**

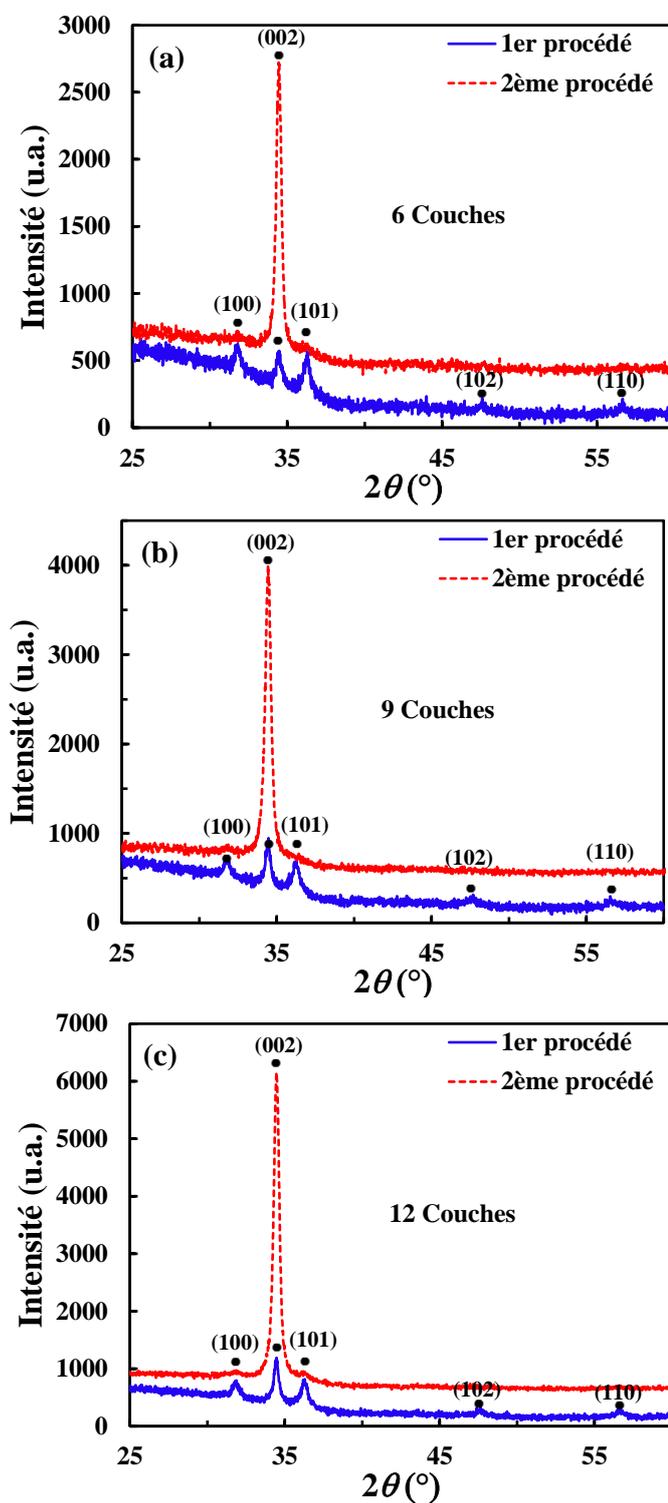
##### **IV.2.1 Caractérisation structurale**

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique qui permet d'identifier la composition du matériau analysé en comparaison à des matériaux connus. C'est un outil indispensable, permettant à la fois de déterminer l'état de cristallisation, l'orientation et la taille des cristallites, les paramètres de maille et les contraintes de traction ou de compression. Les diffractogrammes ont été enregistrés sur la plage d'angle  $2\theta$  de 25 à 60° avec un pas de balayage de 0,017°. La figure IV.1 illustre le diffractogramme des films minces

AZO constitués de 6, 8 et 12 couches déposées sur des substrats en verre en utilisant deux procédés de séchage différents. Sur tous les spectres, nous observons des pics de diffraction bien définis et situés aux mêmes angles de diffraction que ceux de la structure hexagonale würtzite type ZnO selon la fiche JCPDS 36 -1451. Ces pics correspondent aux plans (100), (002) et (101) de ZnO. Notons qu'aucun pic supplémentaire correspondant à l'aluminium ou à ses phases oxydes n'est détecté dans les diffractogrammes indiquant que les ions Al sont convenablement incorporés au sein de la matrice de ZnO. Il a été récemment reporté que lorsque les ions  $Al^{3+}$  sont incorporés dans matrice ZnO, ils se substituent au  $Zn^{2+}$  en créant une charge positive sur le site qui doit être contrebalancée par la création d'électrons ou par l'annihilation des lacunes d'oxygène en suivant respectivement les deux réactions [1] :



Nous constatons à partir de la figure IV.1 que l'intensité des pics augmente avec l'augmentation du nombre de couches et que la méthode de séchage affecte fortement la qualité du cristal ainsi que l'orientation des films. Une meilleure cristallinité avec une forte orientation préférentielle (002) suivant l'axe  $c$  est obtenue pour les films séchés à 250°C. Cependant, les films séchés en utilisant le premier procédé montrent une orientation plutôt aléatoire ou un comportement de croissance légèrement orienté selon la direction préféré <002>. Il a été reporté que l'orientation selon l'axe  $c$  de films minces ZnO préparés par sol-gel a été influencée par la température de séchage [2, 3]. Xu *et al.* [4] ont aussi montré que des facteurs intrinsèques et extrinsèques peuvent affectés l'orientation de la croissance de l'axe  $c$  de films minces ZnO. Concernant le premier facteur, l'orientation de croissance (002) est thermodynamiquement favorable en raison de son énergie de surface libre minimale [5]. Cependant, les facteurs extrinsèques sont reliés aux conditions de préparation qui dépendent essentiellement du type de stabilisant [2, 3]. Dans le cas présent, l'orientation de l'axe  $c$  s'améliore avec l'augmentation du nombre de couches pour les deux procédés de séchage. Selon Pakdel *et al.* [2] et Shariffudin *et al.* [3], la cristallisation du ZnO est affectée par la température de séchage. Étant donné que la température d'ébullition de l'éthanol est de 79°C et celle du stabilisant (MEA) est de 170°C, une température minimale aussi élevée que 175°C est nécessaire pour évaporer complètement le stabilisant du film pendant l'étape de séchage. De plus, la température de décomposition thermique de l'acétate de zinc est de 240°C alors que la cristallisation du film de ZnO préparé à partir d'une solution d'acétate de zinc-méthanol-MEA commence à environ 240°C [2].



**Figure IV.1.** Diffractogrames des films AZO préparés selon deux méthodes de séchage différentes : (a) 6, (b) 9 et (c) 12 couches.

Ces résultats indiquent qu'à une température de séchage supérieure à 240°C, la vaporisation du solvant, du stabilisant et la décomposition de l'acétate de zinc se produisent instantanément et simultanément avec la cristallisation, ce qui améliore à la fois la cristallinité et l'orientation de l'axe  $c$  des films [3]. Cependant, à des températures de séchage plus basses, la

vaporisation du solvant et la décomposition de l'acétate se produisent pendant le processus de recuit, ce qui affecte l'orientation de l'axe  $c$ . En effet, dans le cas du premier procédé, nous pensons que la nucléation et la croissance sont des processus compétitifs. Le nombre de noyaux et leur taille augmentent de façon monotone avec l'augmentation de la température (durée de séchage). Le recuit à 500°C conduit à la coalescence de certaines cristallites donnant naissance à des cristallites allongées orientées aléatoirement. Alors que dans le deuxième procédé, les noyaux se forment en peu de temps avec un taux de nucléation relativement élevé. Comme le plan (002) a l'énergie de surface libre minimale, avec l'augmentation de l'épaisseur du film, les grains commencent à fusionner et à se développer dans cette direction [4]. Au stade du recuit, la diffusion et la migration des atomes entre les couches voisines conduisent à la formation de grains colonnaires orientés selon l'axe  $c$  [4].

Les paramètres de maille des échantillons AZO sont calculés à partir du raffinement de Rietveld en utilisant le logiciel Maud. D'autre part, l'effet des contraintes dans les couches déposées se traduit sur les diffractogrammes par un déplacement des pics de diffraction. Il peut être déterminé selon le modèle de contrainte biaxiale, la contrainte  $\varepsilon$  suivant l'axe  $c$  perpendiculaire au plan du substrat est calculée à partir du paramètre de maille  $c$  [6] :

$$\varepsilon(\%) = \frac{c-c_0}{c_0} \times 100 \quad (\text{IV.3})$$

où  $c_0 = 5.2066 \text{ \AA}$  est le paramètre de maille pour une couche de ZnO non contraint et  $c$  est le paramètre de maille de la couche déposée. Il peut être aussi calculé à partir de la position angulaire  $\theta$  du pic de diffraction considéré au moyen de la relation de Bragg [7] :

$$c = \frac{\lambda}{\sin\theta} \quad (\text{IV.4})$$

où  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$  est La longueur d'onde de la radiation X utilisée.

Le signe de ce paramètre indique que la couche a subi une contrainte de compression (négative) ou bien une contrainte de traction (positive) suivant l'orientation de la croissance de couche (axe  $c$ ). La contrainte résiduelle  $\sigma$  parallèle à la surface de couche est exprimée comme [8] :

$$\sigma = - \frac{2c_{13}^2 - c_{33}(c_{11} + c_{12})}{2c_{13}} \times \frac{c-c_0}{c_0} \quad (\text{IV.5})$$

$c_{ij}$  est la constante élastique pour une structure monocristalline du ZnO ( $c_{13} = 104,2 \text{ GPa}$ ,  $c_{33} = 213,8 \text{ GPa}$ ,  $c_{11} = 208,8 \text{ GPa}$  et  $c_{12} = 119,7 \text{ GPa}$ ). La relation (IV.5) devient :

$$\sigma(\text{GPa}) = -233 \times \frac{c-c_0}{c_0} \quad (\text{IV.6})$$

Les relations (IV.3) et (IV.5) explicitent le lien entre la contrainte biaxiale  $\varepsilon$  et la contrainte résiduelle  $\sigma$ . Ils ont la direction opposée dans le plan de l'interface de couche et du substrat. Ceci montre l'intérêt de la mesure du paramètre de maille  $c$  puisqu'il nous permet de connaître l'état des contraintes vers différentes directions dans la couche déposée.

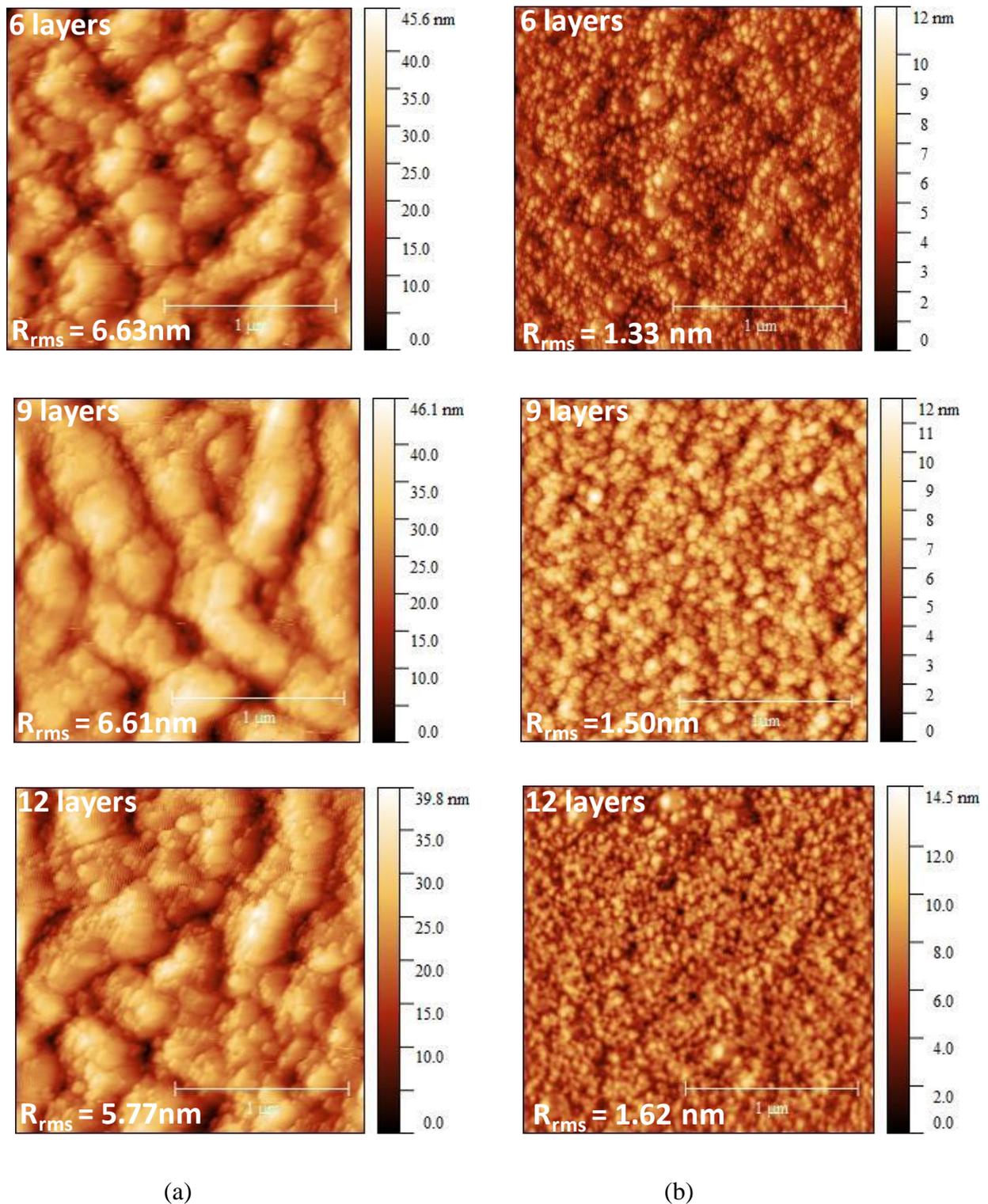
Les résultats sont résumés au tableau IV.1. Comme nous pouvons le constater, dans les limites de l'erreur, le paramètre de réseau  $a$  n'est affecté ni par le nombre de couches ni par la méthode de séchage. Cependant, le paramètre  $c$  pour les deux procédés augmente avec l'augmentation de l'épaisseur jusqu'à 9 couches, puis diminue à une valeur minimale pour les films à 12 couches. D'autre part, une contrainte de traction est observée pour tous les films sauf pour le film AZO à 12 couches préparé en utilisant le premier procédé de séchage.

**Tableau IV.1.** Paramètres de maille et contraintes de films AZO multicouches préparés selon deux procédés de séchage différents

Procédé de séchage	Nombre de couches	Paramètres de réseau		Contrainte biaxiale $\varepsilon$ (%)	Contrainte résiduelle $\sigma$ (GPa)
		$a$ (Å)	$c$ (Å)		
1er	6	3,2531	5,2091	0,0497	-0,118
	9	3,2534	5,2124	0,1154	-0,269
	12	3,2493	5,2044	-0,0422	0,098
2ème	6	3,2522	5,2092	0,0518	-0,121
	9	3,2543	5,2111	0,0864	-0,201
	12	3,2551	5,2078	0,0230	-0,054

#### IV.2.2 Etude topographique par AFM

Les films AZO ont été soumis à des analyses par AFM afin d'étudier leur topographie ainsi que la rugosité de la surface. Les images AFM en deux dimensions (2D) de la topographie d'une surface de section  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  de films AZO déposés à différents nombres de couches selon la méthode de séchage obtenues en mode contact sont illustrées sur la figure IV.2.



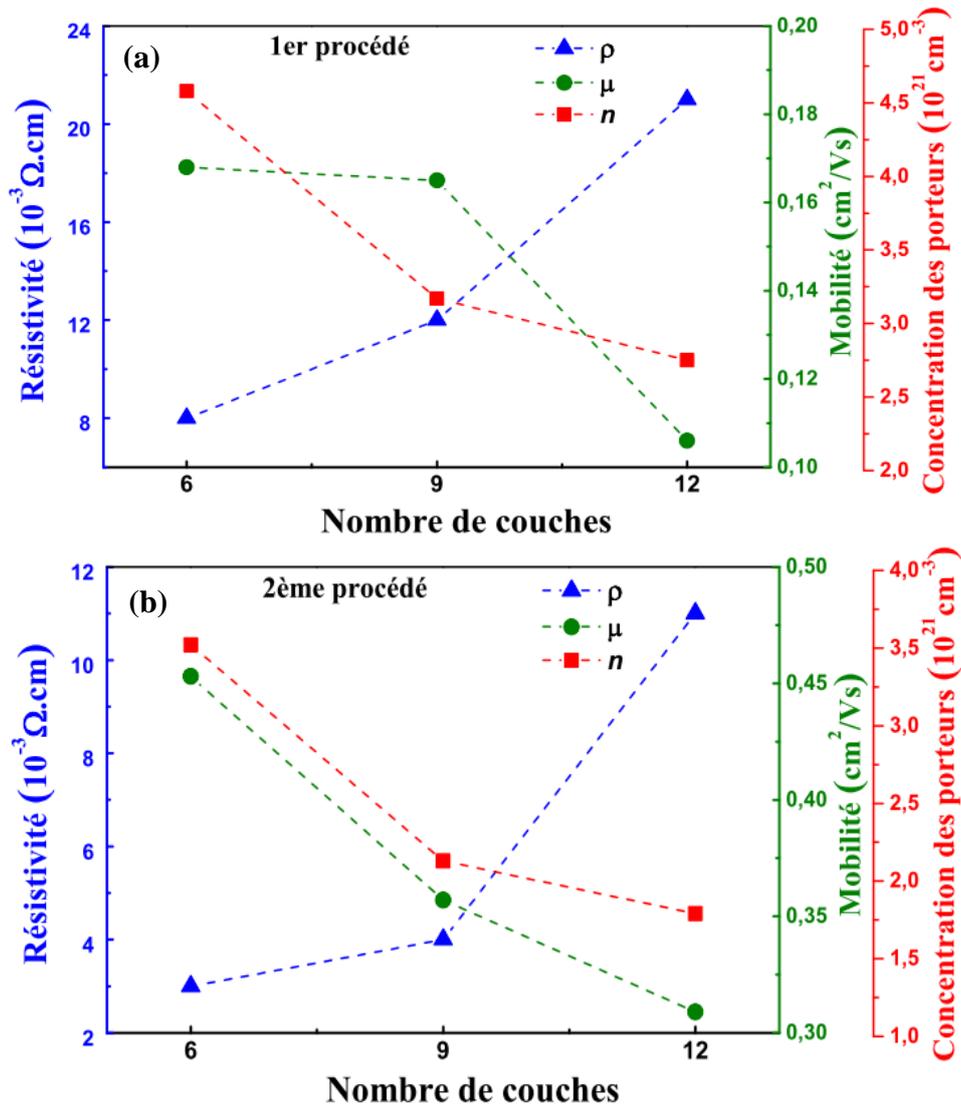
**Figure IV.2.** Images AFM en 2D de la topographie de surface de films AZO déposés à différents nombres de couches selon la méthode de séchage : (a) 1<sup>er</sup> procédé et (b) 2<sup>ème</sup> procédé.

Les images révèlent des topographies de surface différentes, qui semblent dépendre considérablement de la méthode de séchage. Les deux procédés de séchage donnent une morphologie régulière avec des grains denses répartis de manière homogène sur la surface. La morphologie des films séchés à 250°C semble être formée par des grains sphériques similaires de

tailles variées uniformément dispersés. Cependant, pour les films séchés en augmentant la température de façon monotone jusqu'à 150°C, l'agglomération des grains est bien prononcée. Cela peut être dû à l'orientation aléatoire des films révélée par l'analyse DRX. En outre, l'analyse des données nous a permis de déduire que la rugosité de surface des films AZO est également affectée par le procédé de séchage. L'analyse des données nous a permis de déduire que la rugosité quadratique moyenne ( $R_{\text{rms}}$ ) de surface des films séchés en utilisant le premier procédé diminue de 6,63 nm à 5,77 nm lorsque le nombre de couches augmente de 6 à 12. Cependant, une tendance inverse est observée dans les films séchés à 250°C où la valeur de  $R_{\text{rms}}$  augmente légèrement de 1,33 nm à 1,62 nm avec l'augmentation de l'épaisseur du film. La comparaison des deux méthodes de séchage indique que le deuxième procédé (séchage à 250°C) conduit à des surfaces très lisses. Un tel comportement de la rugosité de surface des films met en évidence que le procédé de séchage a un effet significatif sur le mode de croissance. En effet, il semble que dans le deuxième procédé, le mode de croissance vertical soit dominant puisque les joints de grains sont clairs et les grains sont de formes rondes dans le plan [4]. Par contre, dans le premier procédé, les modes de croissance verticaux et latéraux sont en compétition. Ces résultats sont en accord avec ceux de travaux reportés dans la littérature [9].

### IV.2.3 Propriétés électriques

Des mesures effet Hall par la méthode Van Der Pauw d'une sonde à quatre points ont été effectuées à température ambiante dans le but d'étudier l'effet du procédé de séchage sur les propriétés électriques de films minces AZO de différentes épaisseurs. Notons que toutes les mesures ont été répétées dix fois afin d'assurer la meilleure reproductibilité et réduire l'incertitude de mesure. Les résultats montrent que tous les films présentent une conduction de type n, ce qui est en bon accord avec des travaux précédents reportés dans la littérature liés au mécanisme de conduction de films AZO [10]. La figure IV.3 illustre la variation de la résistivité électrique, de la concentration de porteurs et de la mobilité de films multicouches AZO en fonction du nombre de couches et de la méthode de séchage.



**Figure IV.3.** Evolution de la résistivité électrique, de la concentration de porteurs et de la mobilité de films AZO déposés à différents nombres de couches en fonction de la méthode de séchage: (a) 1<sup>er</sup> procédé et (b) 2<sup>ème</sup> procédé.

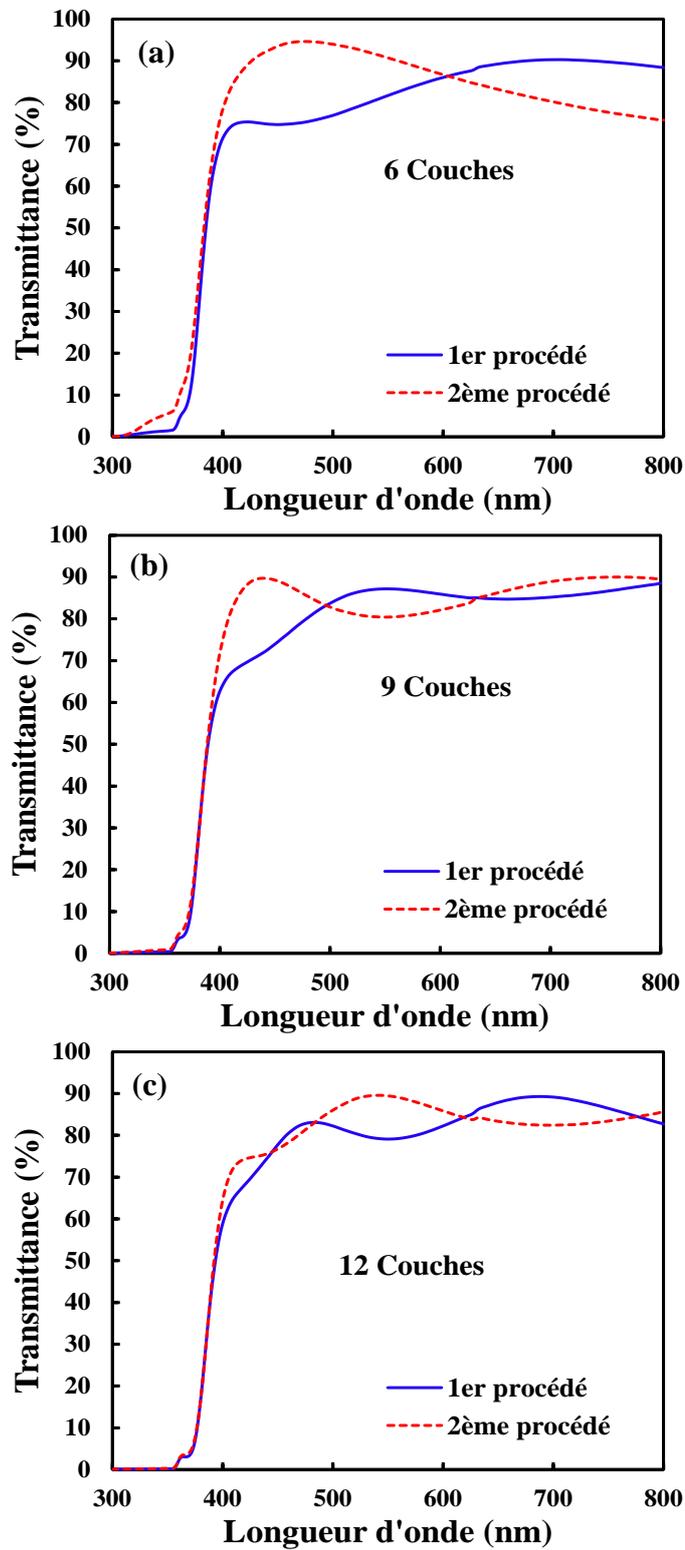
Il s'est avéré que le film AZO à 6 couches séchées à 150°C présente la valeur la plus élevée de la concentration de porteurs de  $4,58 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  alors que la résistivité électrique la plus faible de  $0,003 \Omega \cdot \text{cm}$  est obtenue pour le film de même nombre de couches séchés à 250°C. Comme nous pouvons le constater à partir de la figure IV.3, la concentration des porteurs et la mobilité de Hall diminuent tandis que la résistivité augmente avec l'augmentation de l'épaisseur des films AZO pour les deux procédés de séchage. Une tendance similaire a également été observée pour les films AZO par Zhu *et al.* [11]. Selon l'étude de Myoung *et al.* [12], la concentration de porteurs et le comportement de la résistivité peuvent être attribués à l'amélioration de la qualité cristalline avec l'augmentation de l'épaisseur du film, ce qui conduit à une diminution de la concentration de défauts auto-dopés dans les films. Cette observation a

également été constatée par Al-Khawaja *et al.* [13] et Akin *et al.* [14] qui ont expliqué ce comportement par l'augmentation des défauts servant de centre de piège pour les porteurs libres. Une comparaison des deux procédés révèle que pour le même nombre de couches, le premier procédé donne une concentration de porteurs plus élevée, tandis que la résistivité est plus faible pour le second. Ce comportement pourrait s'expliquer par le fait que le déplacement des porteurs est difficile entre les grains en raison de l'augmentation de la porosité du film [14, 15]. Ce résultat est en bon accord avec l'analyse AFM.

#### IV.2.4 Propriétés optiques et de luminescence

La figure IV.4 illustre les transmissions optiques mesurés par rapport à l'air dans la gamme spectrale allant de 300 à 800 nm de films minces AZO à 6, 9 et 12 couches préparées avec deux procédés de séchage différents. Notons que la chute abrupte de la transmission pour les longueurs d'ondes inférieures à 400 nm, correspond bien à l'absorption dans les films AZO, due à la transition entre la bande de valence et la bande de conduction.

La comparaison de la variation de la transmission optique en fonction de la longueur d'onde des films AZO avec le même nombre de couches séchés en utilisant deux procédés différents révèle que la transmittance est affectée par la méthode de séchage. En effet, les films AZO à 6, 9 et 12 couches préparés avec la deuxième méthode de séchage présentent une transmittance optique moyenne dans le domaine visible de 81, 83,6 et 85%, respectivement. Alors que celle des films élaborés en utilisant la première méthode de séchage est respectivement de 80, 81,1 et 82,2%. Ainsi, les films AZO préparés en utilisant le deuxième procédé démontrent une transmittance plus élevée quel que soit le nombre de couches. En outre, indépendamment du procédé de séchage utilisé, nous constatons une diminution de la transmittance moyenne avec l'augmentation de l'épaisseur des films. La diminution de la transmittance moyenne avec l'augmentation de l'épaisseur a été aussi observée par Tonny *et al.* [16] dans leurs films AZO préparés par la méthode sol-gel. Ce comportement peut être attribué à différents facteurs tels que la modification de la morphologie de surface, le changement de la rugosité et la variation de l'épaisseur du film [17, 18].

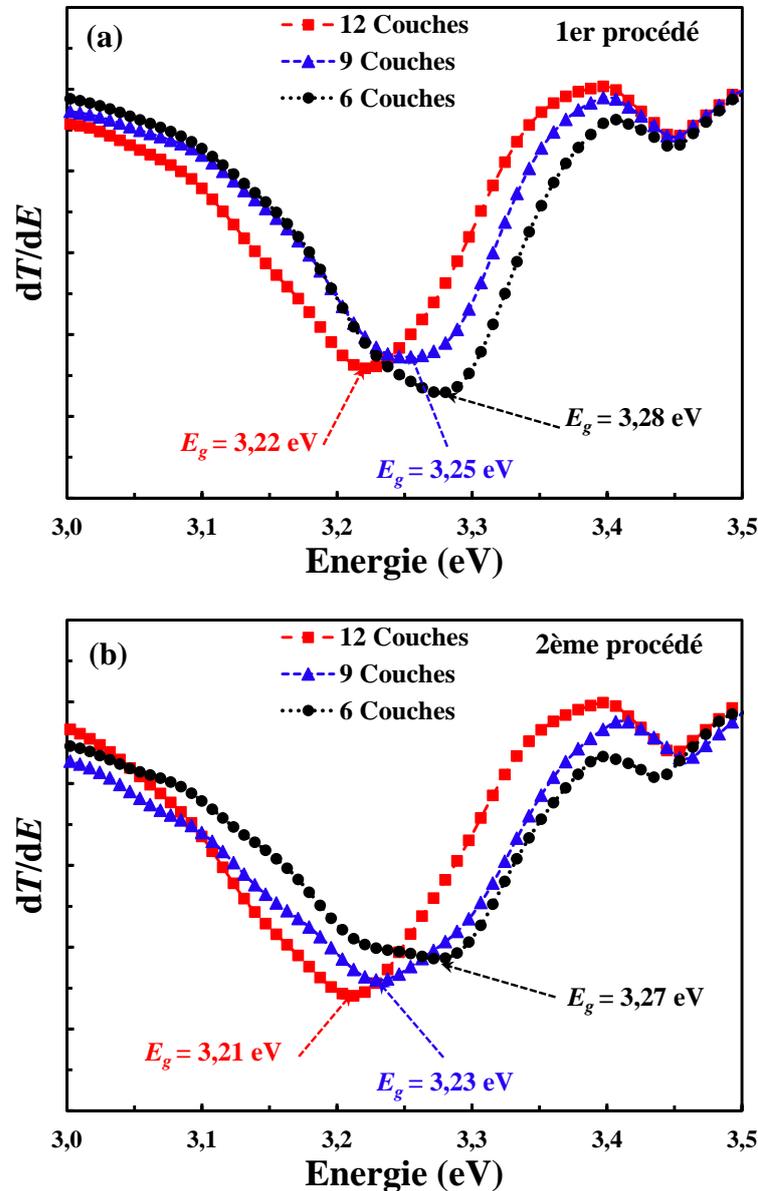


**Figure IV.4.** Spectres de transmission de films multicouches AZO préparés selon deux méthodes de séchage différentes : (a) 6, (b) 9 et (c) 12 couches.

Le gap optique ( $E_g$ ) des films multicouches AZO peut être calculé à partir de leurs spectres de transmission en utilisant la technique basée sur la dérivée de la transmittance par rapport à l'énergie ( $dT/dE$ ) [19]. Cette méthode très précise et indépendante de l'épaisseur des

films a été validée expérimentalement et utilisé par plusieurs chercheurs pour déterminer l'énergie de la bande optique interdite de semi-conducteurs [20, 21].

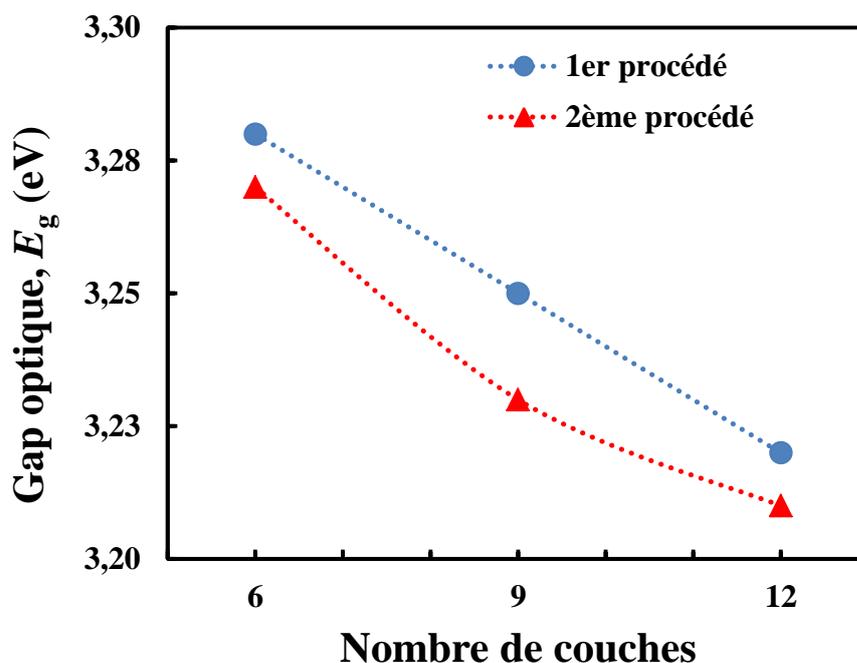
Les courbes présentées sur la figure IV.5 illustrent les variations de  $dT/dE$  en fonction de l'énergie de films AZO déposées à différents nombres de couches en fonction de la méthode de séchage.



**Figure IV.5.** Détermination par la technique de la dérivée de la transmittance par rapport à l'énergie de gap de films AZO déposées à différents nombres de couches en fonction de la méthode de séchage: (a) 1<sup>er</sup> procédé et (b) 2<sup>ème</sup> procédé.

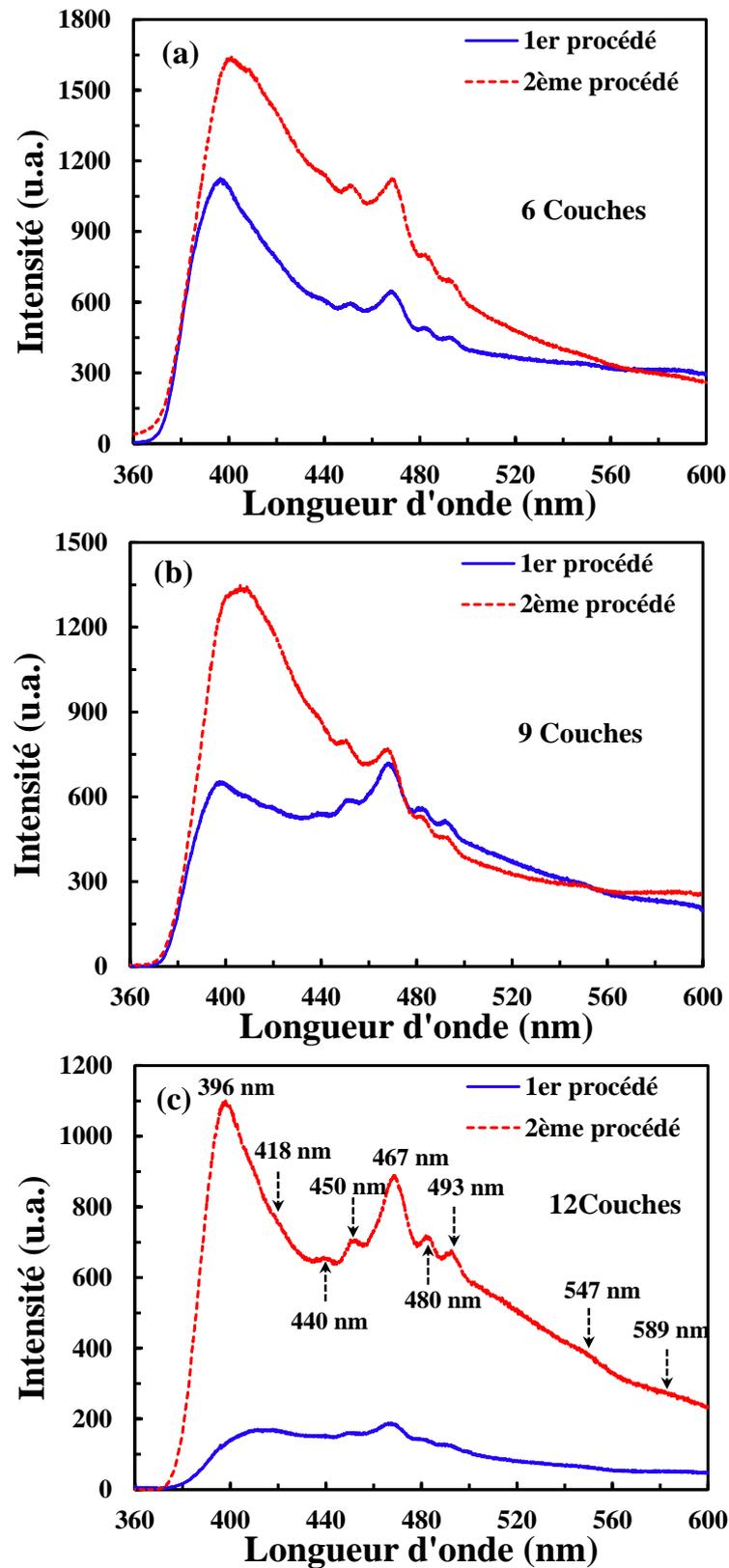
Afin de mieux voir l'effet du procédé de séchage et du nombre de couches sur le gap optique des films, les résultats obtenus sont présentés sur la figure IV.6. Ces résultats indiquent que les valeurs de ( $E_g$ ) des films AZO à 6, 9 et 12 couches préparés avec le premier et le

deuxième procédés sont respectivement de 3,28 ; 3,25 et 3,22 et 3,27 ; 3,23 et 3,21 eV. Nous constatons que quel que soit le nombre de couches, le gap des films préparés par la première méthode de séchage est légèrement supérieur à celui de ceux élaborés en utilisant la deuxième méthode. En outre, ces valeurs confirment qu'indépendamment du procédé de séchage, la largeur de la bande interdite diminue avec l'augmentation de l'épaisseur. Cette diminution de la largeur de la bande interdite avec l'augmentation de l'épaisseur peut être attribuée à l'effet Burstein-Moss tel que confirmée par la diminution de la concentration des porteurs en bon accord avec les mesures électriques. Ce comportement peut être aussi relié à la réduction de la densité des lacunes d'oxygène [22, 23]. Le rétrécissement de la bande interdite avec l'augmentation de l'épaisseur a également été remarqué par Ganesh *et al.* [24] dans leurs films AZO préparés par sol-gel.



*Figure IV.6. Variation du gap optique des films AZO en fonction du nombre de couches pour les deux procédés de séchage.*

Les spectres de photoluminescence à température ambiante, excités avec une longueur d'onde de 325 nm, de films minces AZO à 6, 9 et 12 couches préparées avec deux procédés de séchage différents sont représentés sur la figure IV.7.

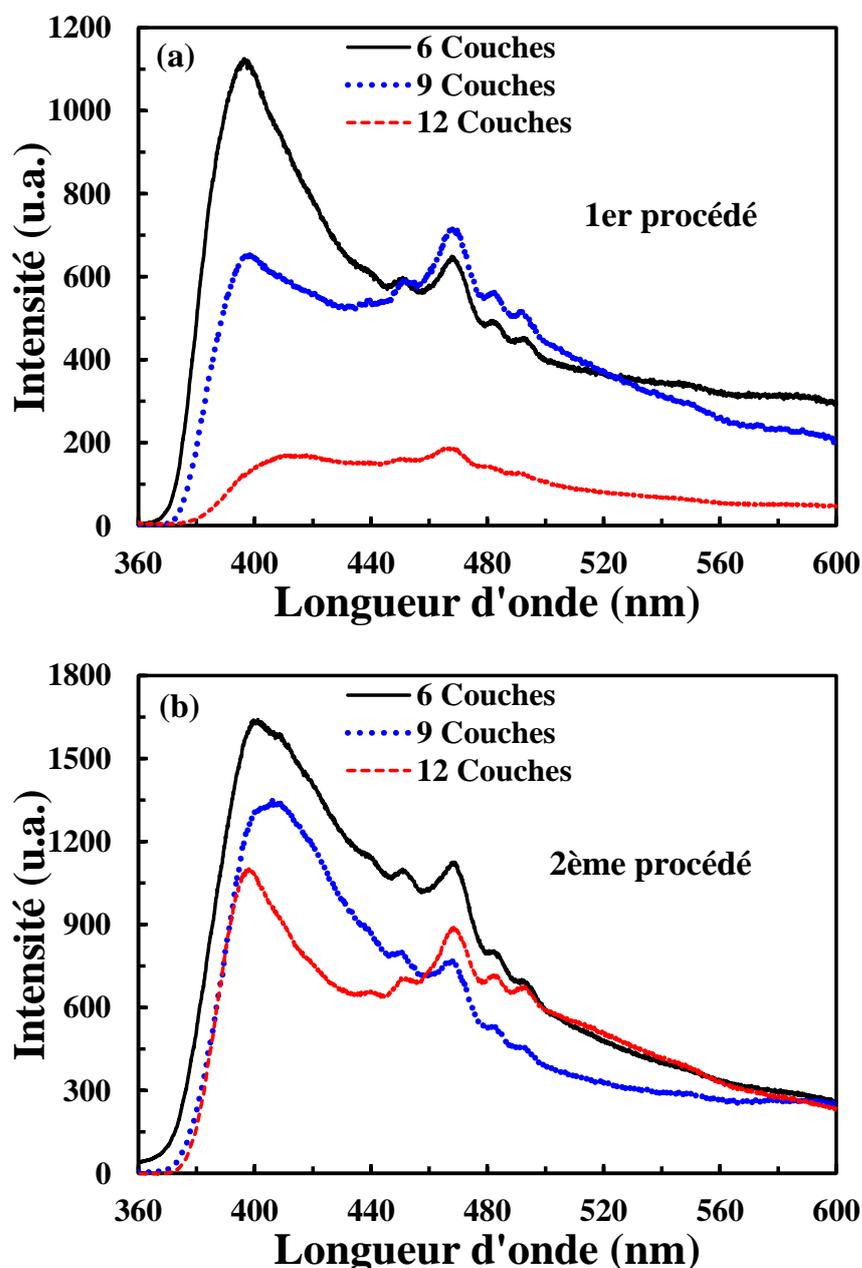


**Figure IV.7.** Spectres de photoluminescence à température ambiante de films AZO multicouches préparés selon deux méthodes de séchage différentes : (a) 6, (b) 9 et (c) 12 couches.

Les spectres d'émission de la PL de tous les échantillons peuvent être divisés en deux bandes de luminescence: (i) une bande d'émission dans le domaine UV-Bleu de 375 à 425nm et

(ii) une bande d'émission Bleue Verte entre 425 et 550 nm. Les films AZO séchés à 250°C démontrent une émission plus élevée comparée à celle des films séchés à 150°C, confirmant ainsi leur meilleure qualité cristalline [9, 25]. Comme montré sur la figure 4(c), le spectre PL se compose de 9 émissions, dont une forte émission UV à 396 nm, une forte émission de violet à 418 nm, trois émissions bleues centrées à 440, 450 et 467 nm, deux émissions larges bleues vertes à environ 480 et 493 nm, une émission verte large mais très faible à 547 nm et une émission jaune large à 589 nm. La bande UV autour de 396 nm peut être attribuée à la recombinaison d'excitons libres, c'est-à-dire reliée à l'émission près du bord de la bande (NBE) [26]. Concernant l'émission visible; un consensus existe dans la littérature sur son origine qui est attribué à la présence de défauts tels que les lacunes d'oxygène ( $V_O$ ), les lacunes de zinc ( $V_{Zn}$ ), les interstitiels d'oxygène ( $O_i$ ), les interstitiels de zinc ( $Zn_i$ ) et les antisites d'oxygène ( $O_{Zn}$ ).

Afin de mieux voir l'effet de l'épaisseur sur l'émission, nous avons illustré sur la figure IV.8 les spectres de photoluminescence à température ambiante de films AZO à 6, 9 et 12 couches pour chaque procédé de séchage. Nous constatons que pour les deux méthodes de séchage l'émission UV diminue plus rapidement que l'émission visible avec l'augmentation de l'épaisseur du film. Récemment, Mohanta *et al.* [1] ont reporté que des nanofils de ZnO dopés Al obtenus par dépôt chimique en phase vapeur ont conduit à l'augmentation de l'émission UV et à la suppression de la large bande de défauts. Il a été souligné que le processus de dopage crée de nombreux nouveaux sites donneurs qui empêchent les excitons qui y sont localisés d'activer ces défauts à l'origine des émissions vertes. Un comportement inverse a été observé récemment par shah *et al.* [27] dans leurs nanofils préparés par voie hydrothermale. Ils ont déduit que l'augmentation du niveau de défauts produits par le dopage Al dans le réseau de ZnO provoque l'augmentation de l'émission dans la région visible. L'émission violette centrée autour de 418 nm est due à la transition électronique du niveau interstitiel du zinc vers la bande de valence [26]. Les bandes d'émission bleues à 440 et 450 nm peuvent être attribuées à la transition entre les niveaux interstitiels ionisés de Zn ( $Zn_i^+$ ) au niveau supérieur de la bande de valence [28]. La bande située à 467 est attribuée à une vacance de zinc individuellement ionisé  $Zn_i^+$  et l'émission à 480 nm est due à la transition radiative d'un électron du niveau donneur peu profond de  $Zn_i$  au niveau  $V_{Zn}$  [26, 28]. L'augmentation de l'émission à 467 nm pour le film AZO à 12 couches séché à 250°C peut être attribuée à sa qualité cristalline plus élevée indiquant l'augmentation de la densité de défauts  $Zn_i^+$  dans ce film.



**Figure IV.8.** Spectres de photoluminescence à température ambiante de films AZO déposés à différents nombres de couches en fonction de la méthode de séchage: (a) 1<sup>er</sup> procédé et (b) 2<sup>ème</sup> procédé.

Chen et Ding [29] ont également mis en évidence que le dopage Al augmente la concentration des défauts interstitiels Zn dans les films ZnO, conduisant ainsi à l'augmentation de l'intensité des pics d'émission et à l'amélioration de la qualité des cristaux. Plusieurs auteurs [30–32] ont attribué la large bande à 493 nm à la recombinaison d'un électron des niveaux  $Zn_i$  à un niveau accepteur [33]. La bande verte large mais très faible à 547 nm peut être attribuée aux lacunes d'oxygène [34]. La diminution de cette émission avec l'augmentation de l'épaisseur du film pour les deux procédés indique la diminution des défauts  $V_O$ , tel que confirmé par les mesures électriques et les calculs de la largeur de la bande interdite. Enfin, la large bande jaune à

589 nm peut être attribuée à la transition des états OH aux surfaces des films AZO car ces défauts sont généralement observés dans des échantillons préparés par des méthodes chimiques. De plus, cela peut être dû aux antisites d'oxygène et à la présence éventuelle de traces de  $Zn(OH)_2$  à la surface [32, 35]. Il convient de noter que cette bande a également été observée précédemment [36, 37].

Sur la base de tous les résultats mentionnés ci-dessus, nous pouvons conclure que les films multicouches AZO préparés en utilisant le deuxième procédé de séchage (250°C) ont démontré des caractéristiques remarquables telles qu'une haute qualité cristalline avec une forte orientation préférentielle (002) suivant l'axe  $c$ , des rugosités de surface très faible, des transmittance moyenne très élevée dans la région du visible de 81 à 85% et de meilleures propriétés en photoluminescence.

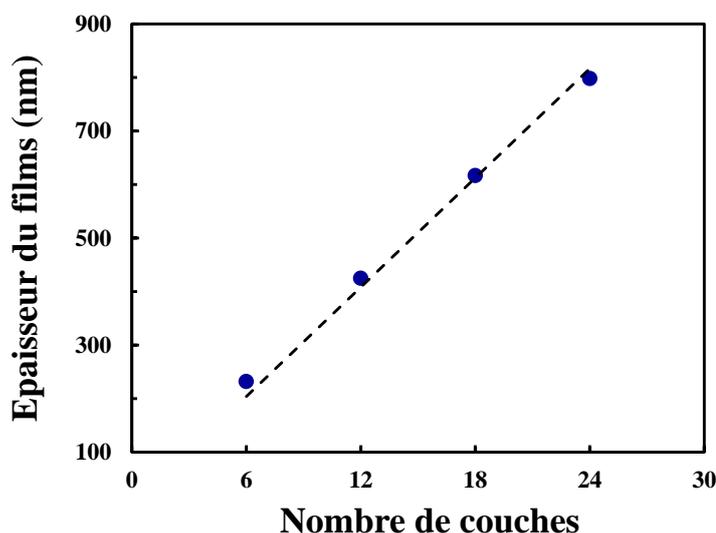
### **IV.3 Etude de l'effet de l'épaisseur de films multicouches AZO**

Dans cette partie, nous allons présenter et discuter les résultats de l'effet de l'épaisseur sur les propriétés physiques et de guidage optique de films multicouches AZO préparés en utilisant le deuxième procédé de séchage. Ce procédé est celui qui donne les meilleurs résultats.

#### **IV.3.1 Mesure des épaisseurs par profilométrie mécanique**

Un profilomètre mécanique à stylet a été utilisé pour mesurer l'épaisseur de tous les films multicouches. Les épaisseurs des films AZO à 6, 12, 18 et 24 couches sont de l'ordre de 232, 425, 617 et  $798 \pm 1$  nm, respectivement.

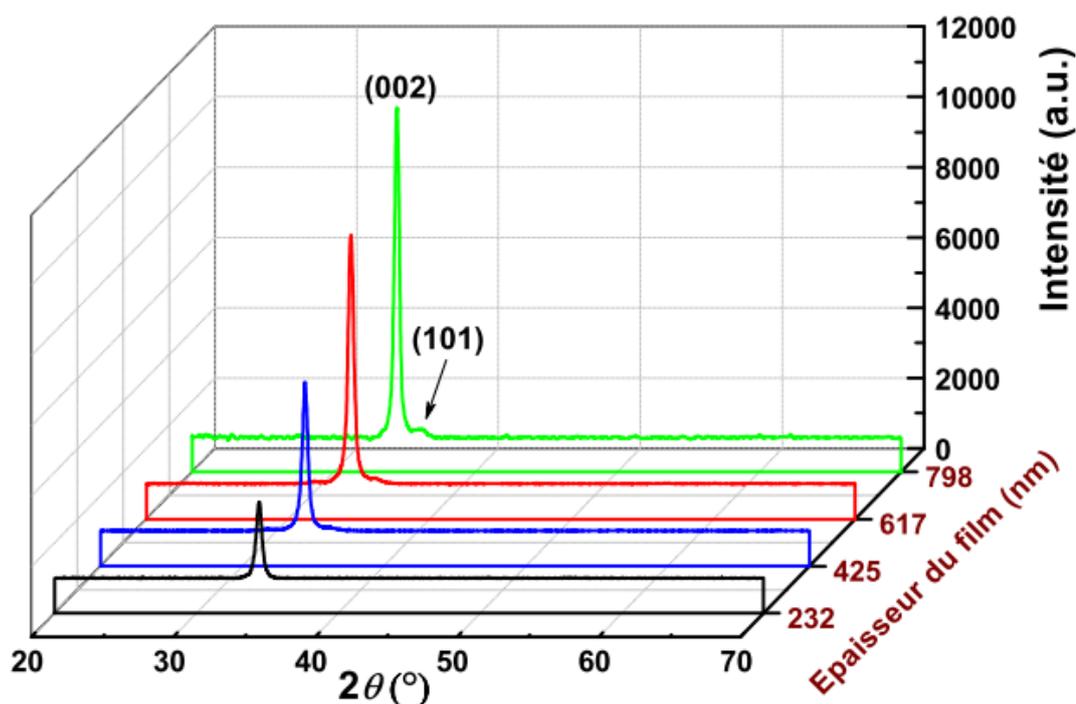
Afin de corrélérer l'épaisseur des films AZO au nombre de couches, nous avons illustré sur la figure IV.9 l'évolution de l'épaisseur des films avec le nombre de couches déposés. Nous constatons clairement que l'épaisseur des films varie quasi linéairement avec le nombre de couches; une telle dépendance représente une caractéristique typique du procédé de dépôt par sol-gel associé à la technique de trempage-retrait. Ainsi, la moyenne de l'épaisseur par 1 cycle de dépôt est estimée à environ 34 nm.



*Figure IV.9. Epaisseur des films AZO en fonction du nombre de couches. La droite en pointillés représente l'ajustement linéaire des données expérimentales.*

### IV.3.2 Analyse par DRX

La figure IV.10 montre les diffractogrammes enregistrés sur la plage d'angle  $2\theta$  de 20 à 70° de films minces AZO de différentes épaisseurs déposées sur des substrats en verre.

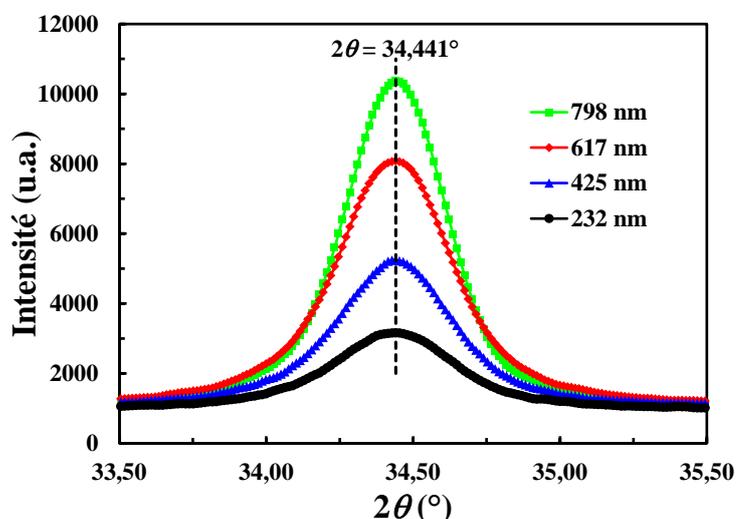


*Figure IV.10. Superposition de diffractogrammes de films AZO pour différentes épaisseurs.*

Un pic dominant correspondant au plan (002) de ZnO est observé sur tous les spectres, démontrant que tous les films AZO présentent la structure hexagonale würtzite avec une orientation préférentielle d'axe c perpendiculaire à la surface des substrats. Comme indiqué

précédemment dans la littérature, l'orientation préférentielle de l'axe  $c$  peut être associée à la minimisation des contraintes internes et de l'énergie de surface ainsi qu'à une densité atomique plus élevée trouvée le long du plan (002) [38, 39]. Nous observons clairement que l'intensité du pic (002) croît avec l'augmentation de l'épaisseur, ce qui reflète une meilleure cristallinité des films. Malgré l'existence d'un pic supplémentaire très faible associé au plan (101) de la phase hexagonale dans les films AZO d'une épaisseur supérieure à 467 nm, l'augmentation de l'épaisseur du film affecte principalement l'orientation préférentielle (002) dans la structure colonnaire d'AZO [40]. Notons également qu'aucun pic supplémentaire dû à l'aluminium ou à toute phase d'oxyde d'aluminium n'est observé dans la limite de détection, ce qui implique que les atomes d'aluminium remplacent le zinc dans le réseau hexagonal ou bien ils peuvent également être ségrégués aux joints de grain [41]. Ces observations sont en bon accord avec celles reportées dans la littérature [42, 43].

Afin de mieux visualiser l'effet de l'épaisseur sur la position du pic (002), la figure IV.11 illustre l'agrandissement de la zone du pic de diffraction (002).

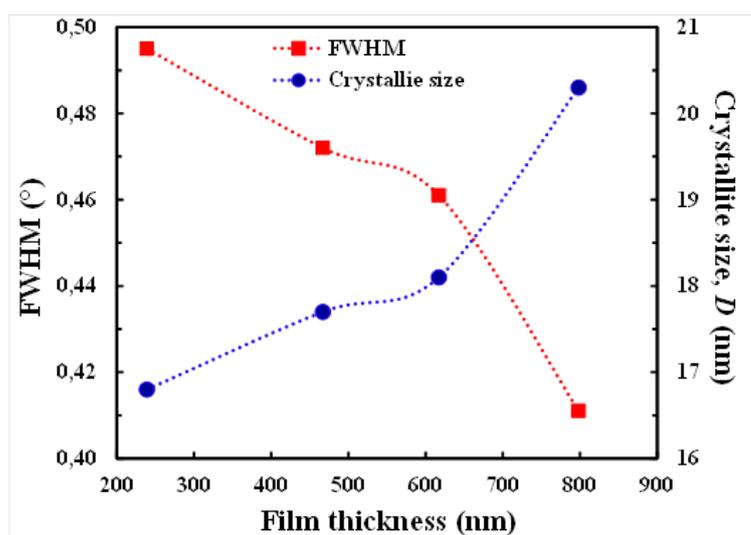


**Figure IV.11.** Agrandissement de la zone du pic (002) de films AZO pour différentes épaisseurs.

Comme le montre la figure IV.11, les valeurs  $2\theta$  des pics de diffraction (002) sont d'environ  $34,441^\circ$ , légèrement plus élevées que celles des données standard  $2\theta = 34,422^\circ$  du cristal ZnO (carte JCPDS n° 36-1451). Il est à noter que les positions des pics de diffraction mesurés restent inchangées quelle que soit l'épaisseur du film, ce qui indique qu'il n'y a pas de contraintes résiduelles significatives avec l'augmentation de l'épaisseur générée lors du processus de dépôt [43]. Le décalage des pics vers des angles plus élevés peut être lié à une diminution des paramètres de maille qui proviennent de la carence en oxygène et des contraintes résiduelles causées par la cristallisation pendant le processus de recuit [44]. Le paramètre de maille  $c$  des films AZO déterminé par la relation de Bragg est de  $5,2038 \text{ \AA}$ . Il est légèrement plus

petit que celui du cristal massif ZnO avec une structure hexagonale (5,2066 Å). Cette diminution du paramètre de réseau  $c$  peut également s'expliquer par le fait que des ions  $Al^{3+}$  de rayons plus petits se substituant à  $Zn^{2+}$  sont censés rétrécir le réseau de ZnO [42]. De plus, il a été reporté dans la littérature que les contraintes de traction prédominent pour les films minces AZO lorsque l'orientation préférentielle de l'axe  $c$  et la taille des cristallites augmentent [45].

Pour comparer les caractéristiques de microstructure de films AZO de différentes épaisseurs, la taille moyenne des cristallites le long de l'axe  $c$  des échantillons est estimée à partir de largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic principal (002) en utilisant la formule de Scherrer défini dans le chapitre III. La figure IV.12 montre l'évolution de la FWHM et de la taille des cristallites des films minces AZO en fonction de l'épaisseur.



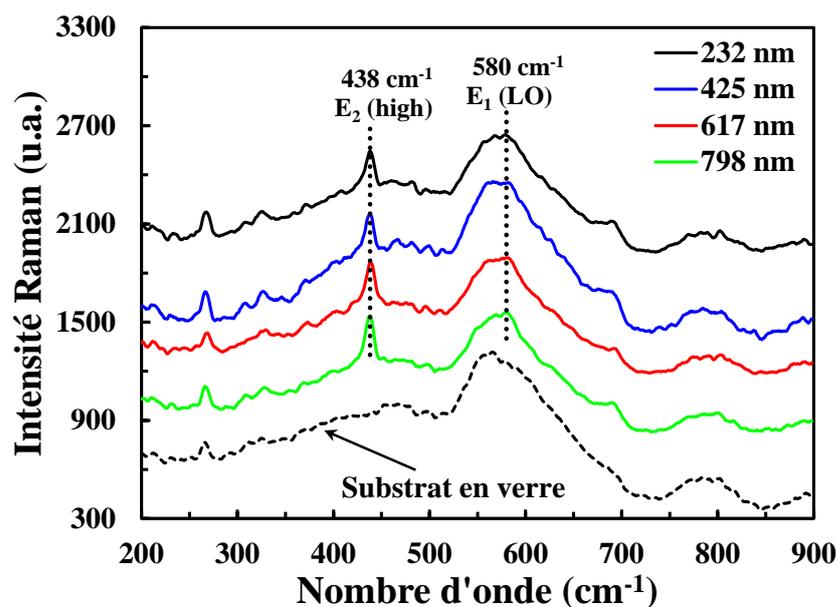
**Figure IV.12.** Variation de la largeur à mi-hauteur et de la taille des cristallites de films AZO pour différentes épaisseurs.

L'analyse des données montre que la FWHM diminue de  $0,495^\circ$  à  $0,411^\circ$  et la taille moyenne des cristallites augmente de 16,8 nm à 20,3 avec l'augmentation de l'épaisseur de 232 nm à 798 nm. Ces résultats suggèrent que les propriétés structurales des films sont améliorées avec l'augmentation de l'épaisseur du film.

### IV.3.3 Analyse par spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est également utilisée pour étudier la microstructure et la qualité cristalline des films minces AZO afin de confirmer la présence de la phase hexagonale würtzite. Les spectres Raman de films AZO de différentes épaisseurs enregistrés à température ambiante obtenus avec une excitation à 632,8 nm sont illustrés sur la figure IV.13. Les spectres Raman de tous les échantillons montrent des spectres de formes similaires dominées par la présence d'un

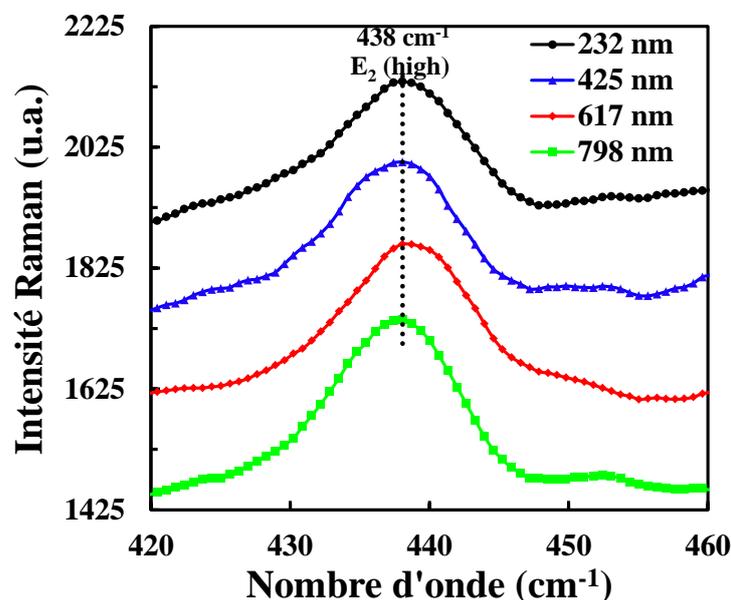
pic intense situé à  $438\text{ cm}^{-1}$ , suivi d'un pic faible à  $580\text{ cm}^{-1}$ . Il convient de noter que les positions des pics n'ont pas été affectées par l'augmentation de l'épaisseur des films.



*Figure IV.13. Spectres Raman de films AZO déposés à différentes épaisseurs. La courbe en pointillés représente le spectre Raman du substrat en verre.*

Les modes Raman observés sont attribués comme suit : Le pic à  $438\text{ cm}^{-1}$  peut être identifié comme étant le mode de vibration du phonon optique de ZnO  $E_2$ (High) montrant que les cristallites de ZnO sont fortement orientées selon l'axe  $c$  [46]. De plus, la nature asymétrique de ce pic est typique du mode actif de Raman spécialement observé dans la structure cristalline wurtzite [47]. D'autre part, le mode  $E_2$  (High) dans le ZnO est directement lié à la qualité du cristal et plus précisément, il est bien connu qu'un mode de  $E_2$  intense montre une haute qualité du cristal. Le mode à  $580\text{ cm}^{-1}$  devrait être un mode intrinsèque de ZnO et pourrait être attribué au mode de phonon optique longitudinal  $E_1$  (LO) [48]. Ce pic peut être associé à la formation de divers défauts structuraux tels que des interstitiels de zinc, des lacunes en oxygène et une variation dans la concentration des porteurs [49, 50].

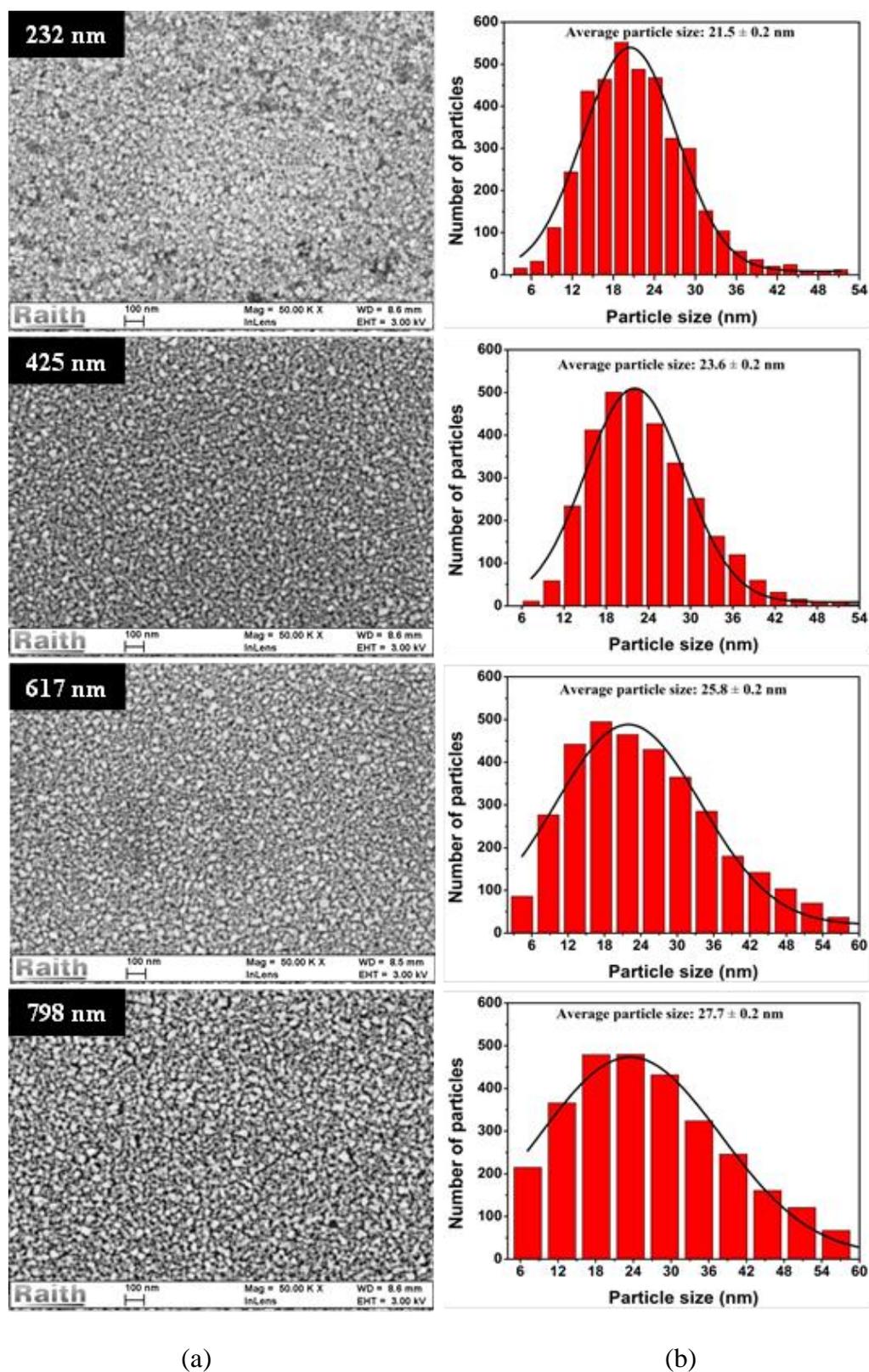
La figure IV.14 illustre l'agrandissement de la zone de la bande Raman  $E_2$  (High) de films AZO de différentes épaisseurs. Nous constatons que l'augmentation de l'épaisseur se traduit par une amélioration de la cristallinité des films élaborés. Ceci est parfaitement mis en évidence par la figure IV.14, où le pic  $E_2$  (High) à  $438\text{ cm}^{-1}$  du spectre de l'échantillon d'épaisseur 798 nm affiche une intensité relativement plus élevée avec un rétrécissement de sa bande par rapport à ceux affichés par les pics de la même bande du spectre des échantillons d'épaisseur 232, 425, et 617 nm, respectivement. Par conséquent, les résultats Raman sont cohérents avec l'analyse DRX et en bon accord avec ceux reportés dans la littérature [51].



*Figure IV.14.* Agrandissement de la zone de la bande Raman  $E_2$  (high) des films AZO déposés à différentes épaisseurs.

#### IV.3.4 Propriétés morphologiques

Il est bien établi que la microstructure des films a une grande influence sur ses propriétés électriques et optiques notamment pour des applications en optoélectronique et en photonique. Par conséquent, il est important d'étudier la morphologie de surface des films AZO élaborés. La figure IV.15 montre les micrographies MEB (à gauche) et les histogrammes de taille des particules (à droite) de la surface de films AZO avec différentes épaisseurs. À partir de ces images, nous constatons que le film AZO le plus mince (232 nm) présente une surface très lisse qui se compose de petites particules de taille relativement uniforme, ainsi que de quelques pores répartis sur la surface du film. Au fur et à mesure que l'épaisseur augmente, la surface des films devient plus uniforme et dense avec un grossissement de la taille des grains indiquant une amélioration de la cristallinité.

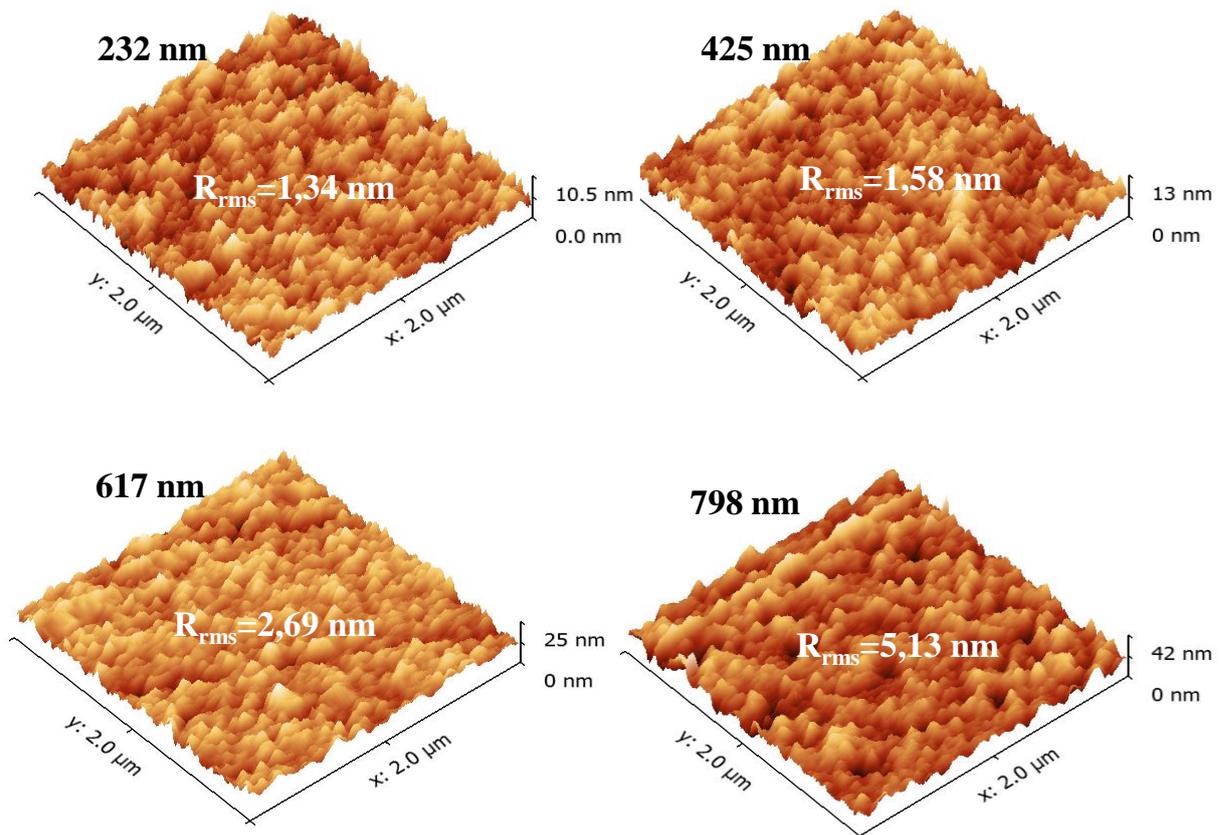


**Figure IV.15.** (a) Micrographies MEB et (b) histogrammes de taille des particules de la surface des films AZO déposés à différentes épaisseurs.

Comme nous pouvons le constater clairement sur la figure IV.15, la distribution des particules représentées par les histogrammes révèle que la taille moyenne des particules augmente de 21,5 à 27,7 nm lorsque l'épaisseur du film est augmentée de 232 à 798 nm. De plus,

la FWHM de la courbe d'ajustement gaussienne s'élargit avec l'augmentation de l'épaisseur du film, ce qui confirme également l'augmentation de la taille des grains. Cette tendance dans la taille moyenne des particules observée par MEB est cohérente avec celle de la taille des cristallites obtenue à partir de l'analyse des données DRX. Il convient également de noter que la taille des particules ou des grains estimée à partir d'images MEB est légèrement supérieure à la taille des cristallites calculée par la formule de Scherrer, car un grain individuel est généralement composé de plus d'une cristallite [52].

Les images AFM en trois dimensions (3D) de la topographie d'une surface de section  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  de la surface de films AZO avec différentes épaisseurs sont illustrées sur la figure IV.16.



**Figure IV.16.** Images AFM en 3D de la topographie de surface des films AZO déposés à différentes épaisseurs.

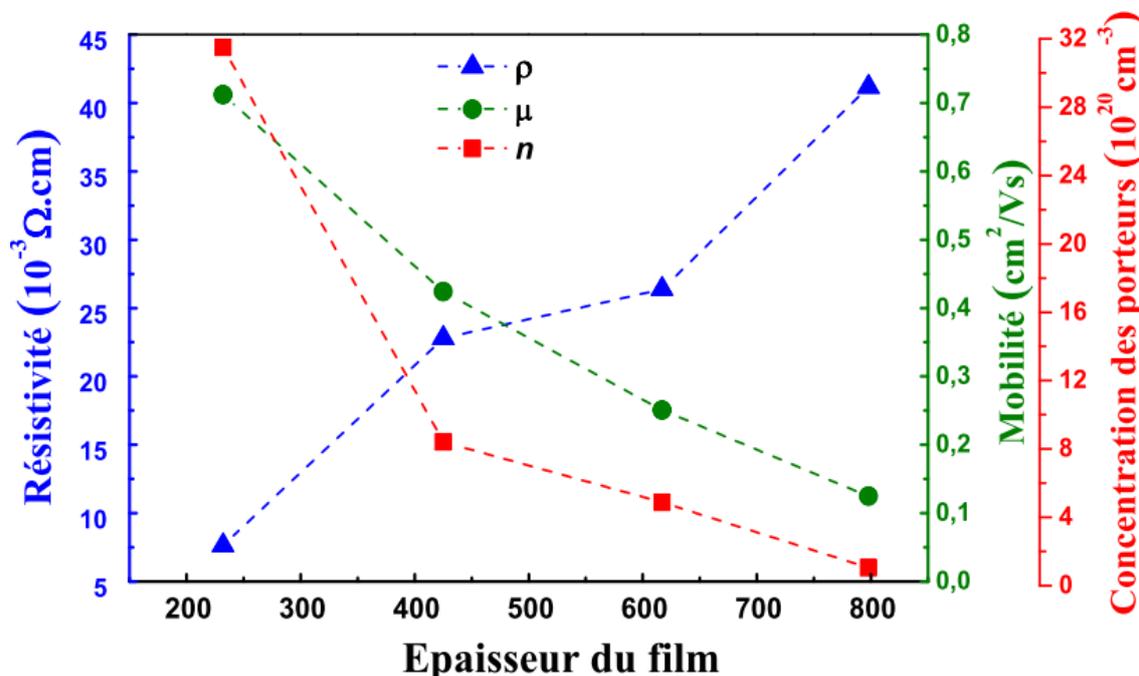
Tous les films AZO présentent une distribution homogène de grains caractérisée par une croissance colonnaire perpendiculaire au substrat. Cela est d'accord avec les observations DRX (orientation de l'axe  $c$ ) [53]. De plus, les films présentent une topographie de surface différente, qui semble dépendre de l'épaisseur du film. D'après l'analyse des données, les valeurs de la rugosité moyenne  $R_{rms}$  varient de 1,34 à 5,13 nm lorsque l'épaisseur du film augmente de 232 à 798 nm, ce qui indique que les films sont bien lisses. Cette augmentation de  $R_{rms}$  est

principalement attribuée à la croissance colonnaire liée à la texture/croissance de l'axe c avec l'augmentation de l'épaisseur. Comme prévu, la taille des grains des films AZO augmente avec l'augmentation de l'épaisseur, ce qui est également cohérent avec l'analyse MEB. De plus, ces résultats sont en accord avec des études antérieures où il a été démontré que les valeurs de  $R_{rms}$  de films AZO augmentent avec l'épaisseur du film [54, 55].

### IV.3.5 Caractérisation électrique

Les caractéristiques électriques des films AZO de différentes épaisseurs ont été déterminées avec les mesures de l'effet Hall en utilisant la même démarche que celle décrite précédemment. Tous les films présentent une conduction de type n en bon accord avec le mécanisme de conduction de films AZO.

La figure IV.17 illustre l'évolution de la résistivité électrique, de la mobilité et de la concentration de porteurs de films minces AZO avec l'épaisseur.



**Figure IV.17.** Evolution de la résistivité électrique, de la concentration de porteurs et de la mobilité de films AZO avec l'épaisseur.

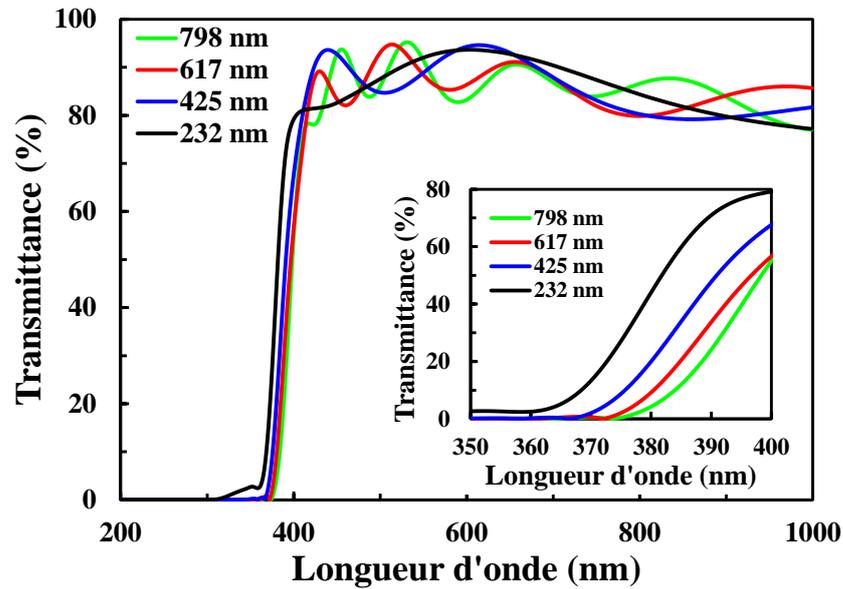
Le film AZO d'une épaisseur de 232 nm présente la plus faible résistivité électrique et la mobilité et la concentration de porteurs les plus élevées de  $0,00764 \Omega \cdot \text{cm}$ ,  $0,712 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  et  $3,15 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ , respectivement, indiquant le film le plus conducteur. Cependant, la résistivité augmente et la mobilité et la concentration de porteurs diminuent au fur et à mesure que l'épaisseur de film augmente. Ce comportement peut être expliqué par le fait que l'augmentation de l'épaisseur conduit à une meilleure qualité cristalline des films, entraînant une diminution de

la concentration des défauts auto-dopés dans les films [56]. Cette observation, également reportée par Al-Khawaja *et al.* [57], a été attribuée au fait que les films les plus minces se caractérisent par une concentration plus élevée de défauts agissant comme donneurs que ceux plus épais. Une tendance similaire à l'augmentation de la résistivité avec l'augmentation de l'épaisseur a été aussi observée par d'autres auteurs [58, 59]. Ce comportement a été attribué à une augmentation des porteurs piégés dans les joints de grains causée par la porosité des films. Kaur *et al.* [60] et Lin et Huang [61] ont également trouvé une dépendance similaire de la résistivité avec l'épaisseur de films minces AZO élaborés respectivement par PLD et par pulvérisation magnétron simultanée RF et DC. Cependant, il a également été reporté que la concentration de porteurs et la résistivité de films AZO variaient de manière irrégulière avec l'épaisseur, ce qui peut être attribué aux méthodes de préparation, aux paramètres du procédé et aux types de substrat [63, 63].

#### IV.3.6 Transmittance et gap optique

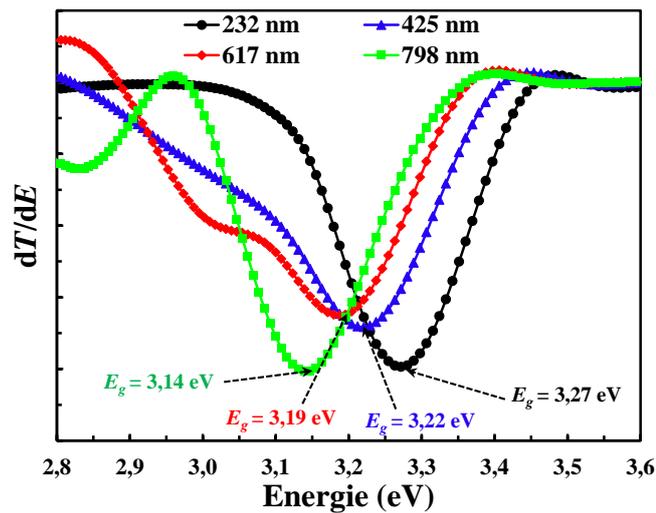
Les résultats obtenus de l'effet de l'épaisseur sur les propriétés optiques de films AZO avec différentes épaisseurs sont illustrés sur la figure IV.18 en termes de spectres de transmissions optiques mesurés à température ambiante par rapport à l'air dans la gamme spectrale allant de 200nm à 1000 nm. L'encart montre le décalage du bord d'absorption. Les franges d'interférence observées dans les spectres de transmittance indiquent que les films ont une surface très lisse et très uniforme, caractéristique de films AZO de haute qualité optique. [64, 65].

Tous les échantillons présentent une transmission optique moyenne très élevée supérieure à 86% dans le domaine du visible. En outre, la transmittance moyenne diminue de 89,1% à 86,8% avec l'augmentation de l'épaisseur du film de 232 nm à 798 nm. Cette diminution de la transmittance avec l'épaisseur du film peut être attribuée à l'effet de l'épaisseur, aux changements morphologiques ainsi qu'aux pertes plus élevées dues à la diffusion de surface induite par la rugosité des films [66, 67]. Notons que tous les films AZO présentent une chute abrupte de la transmission dans la gamme UV en raison de la transition directe des électrons entre la bande de valence et la bande de conduction. Comme nous pouvons le constater sur l'encart de la figure IV.18, l'augmentation de l'épaisseur conduit à un décalage du bord d'absorption vers des longueurs d'onde plus longues, indiquant une diminution de la largeur de la bande interdite.



**Figure IV.18.** Transmittance optique de films AZO déposés à différentes épaisseurs. L'encart montre le décalage du bord d'absorption.

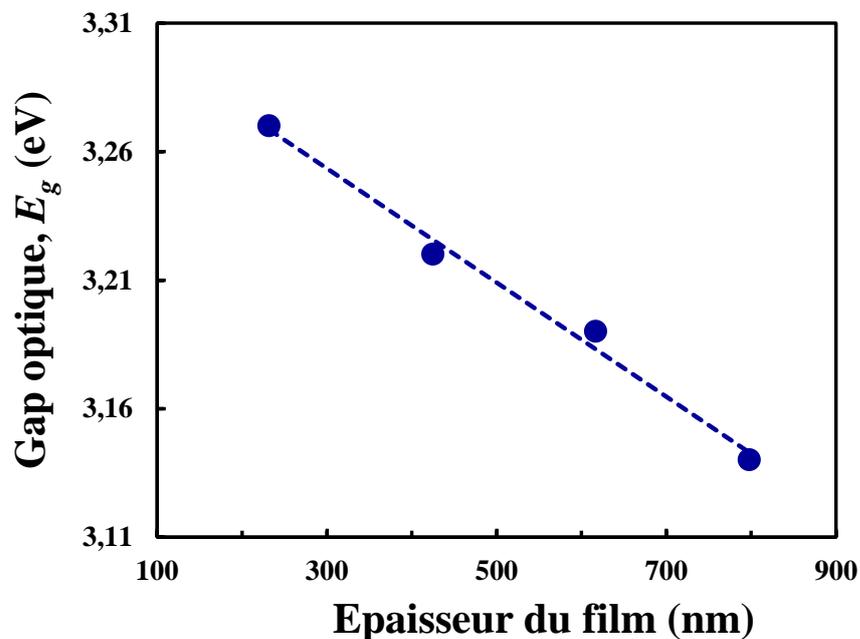
Selon les spectres de transmittance mesurés, les courbes  $dT/dE$  en fonction de  $E$  des échantillons AZO avec différentes épaisseurs sont illustrés sur la figure IV.19. Ces résultats indiquent que le gap  $E_g$  des films AZO de 232, 425, 617 et 798 nm d'épaisseur est de 3,27, 3,24, 3,19 et 3,14 eV, respectivement.



**Figure IV.19.** Détermination de l'énergie du gap de films AZO déposés à différentes épaisseurs par la technique de la dérivée de la transmittance.

Les données illustrées sur la figure IV.20 montrent la dépendance du gap optique de films minces AZO avec l'épaisseur. Le gap des films AZO diminue avec l'augmentation de l'épaisseur. Il a été reporté dans la littérature que le décalage vers le rouge de la bande interdite dans les films minces peut être attribué à différentes raisons, telles que l'amélioration de la cristallinité, la

variation de la taille des cristallites, la diminution de la densité de porteurs, les contraintes de traction et l'effet de l'épaisseur [68]. Lee [43] a attribué le décalage vers le rouge de la bande interdite de films minces AZO à l'augmentation de la taille des grains. Liang *et al.* [42] ont reliés la diminution du gap dans des films ZnO dopé Al à l'effet de l'épaisseur. Kim *et al.* [69] ont également observé la réduction de la largeur de la bande interdite dans des films minces ZnO dopés Ga en augmentant l'épaisseur du film, cela a été attribué à une diminution de la concentration de porteurs. Dans le présent travail, la diminution du gap optique des films AZO pourrait être considérée comme le résultat de l'augmentation de la taille des particules, de la diminution de la concentration de porteurs ainsi que de l'effet de l'épaisseur. Les résultats obtenus sont en accord avec les travaux de Xu *et al.* [67] qui ont reporté que la valeur de la bande interdite de films AZO a montré un décalage vers le rouge de 3,26 à 3,02 eV en raison de l'effet de l'épaisseur.



*Figure IV.20. Variation du gap optique de films AZO en fonction de l'épaisseur.*

#### IV.3.7 Propriétés de guidage optique

Les caractéristiques opto-géométriques des guides d'ondes optiques telles que l'indice de réfraction, l'épaisseur du film et les pertes de propagation optiques sont des paramètres essentiels dans la conception et la fabrication de dispositifs photoniques. Ainsi, la fabrication de guides d'ondes optiques permettant un confinement important de la lumière avec de très faibles pertes est un objectif fondamental dans le domaine de la photonique intégrée [70]. En effet, il est bien connu que l'indice de réfraction et l'épaisseur des guides d'ondes optiques jouent un rôle crucial dans le confinement des modes guidés et la minimisation des pertes. Par conséquent, l'estimation

précise de ces paramètres est essentielle et doit être effectuée avec des techniques de mesures appropriées. Ces mesures déterminent également les données nécessaires pour évaluer si les guides d'ondes répondent aux exigences de performances souhaitées pour les applications visées.

A cet effet, différentes techniques ont été développées pour estimer ces paramètres, telles que la spectroscopie de réflectance [71], la spectroscopie de transmission [72], l'ellipsométrie spectroscopique [73] et le couplage par prisme [74]. Parmi ces techniques, la méthode basée sur le prisme coupleur; également appelée spectroscopie des lignes modales, est l'une des méthodes les plus précises pour déterminer ces paramètres car seuls les angles doivent être mesurés. De plus, il s'agit d'une technique non destructive qui a l'avantage d'évaluer le degré d'anisotropie des films. Les détails théoriques de cette méthode ont été décrits dans le chapitre III.

Pour confirmer la formation des guides d'ondes AZO et étudier l'effet de l'épaisseur sur leurs caractéristiques de guidage d'ondes optiques, un système de couplage par prisme commercial de type Metricon 2010/M équipé d'un laser He-Ne polarisé fonctionnant à une longueur d'onde de 632,8 nm a été utilisé. Toutes les mesures ont été effectuées dans des conditions ambiantes. Les indices de réfraction, l'épaisseur ainsi que les pertes optiques ont été estimés en utilisant le logiciel Metricon.

Le schéma de principe d'un coupleur à prisme, où  $n$  est l'indice de réfraction du film et  $d$  est l'épaisseur, est présenté sur la figure IV.21 [75]. Un faisceau laser frappant la base du prisme est totalement réfléchi, ce qui est dû à l'indice de réfraction plus élevé du prisme par rapport à l'air, sur un photo-détecteur mesurant ainsi l'intensité lumineuse. L'intensité du faisceau réfléchi peut être ajustée en modifiant l'angle d'incidence,  $i$ , de la lumière sur le prisme. Sous certaines conditions appropriées, appelées conditions d'accord de phase, la lumière est couplée dans le guide d'ondes et une forte baisse de l'intensité réfléchie est observée. L'indice de réfraction effectif,  $n_{eff}$ , du mode guidé peut être déterminé à partir de l'angle d'incidence mesuré en utilisant l'équation suivante [74] :

$$n_{eff} = \cos \alpha \sin i + \sin \alpha \sqrt{n_p^2 - \sin^2 i} \quad (IV.7)$$

$\alpha$  et  $n_p$  sont respectivement l'angle et l'indice du prisme.

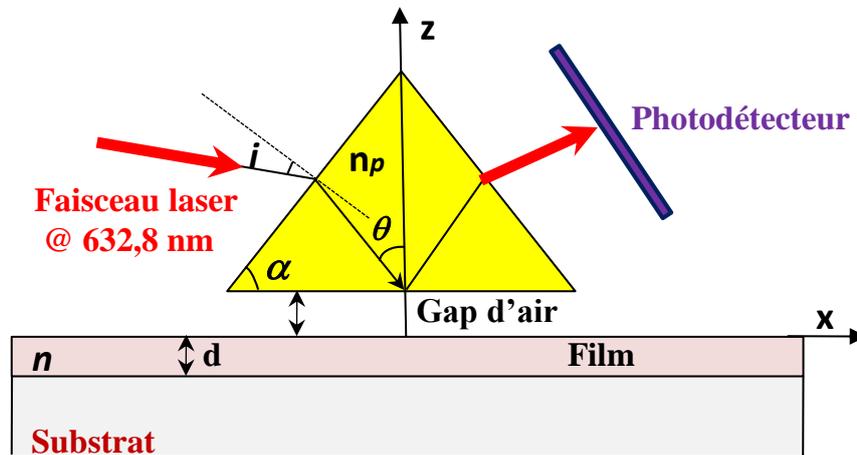
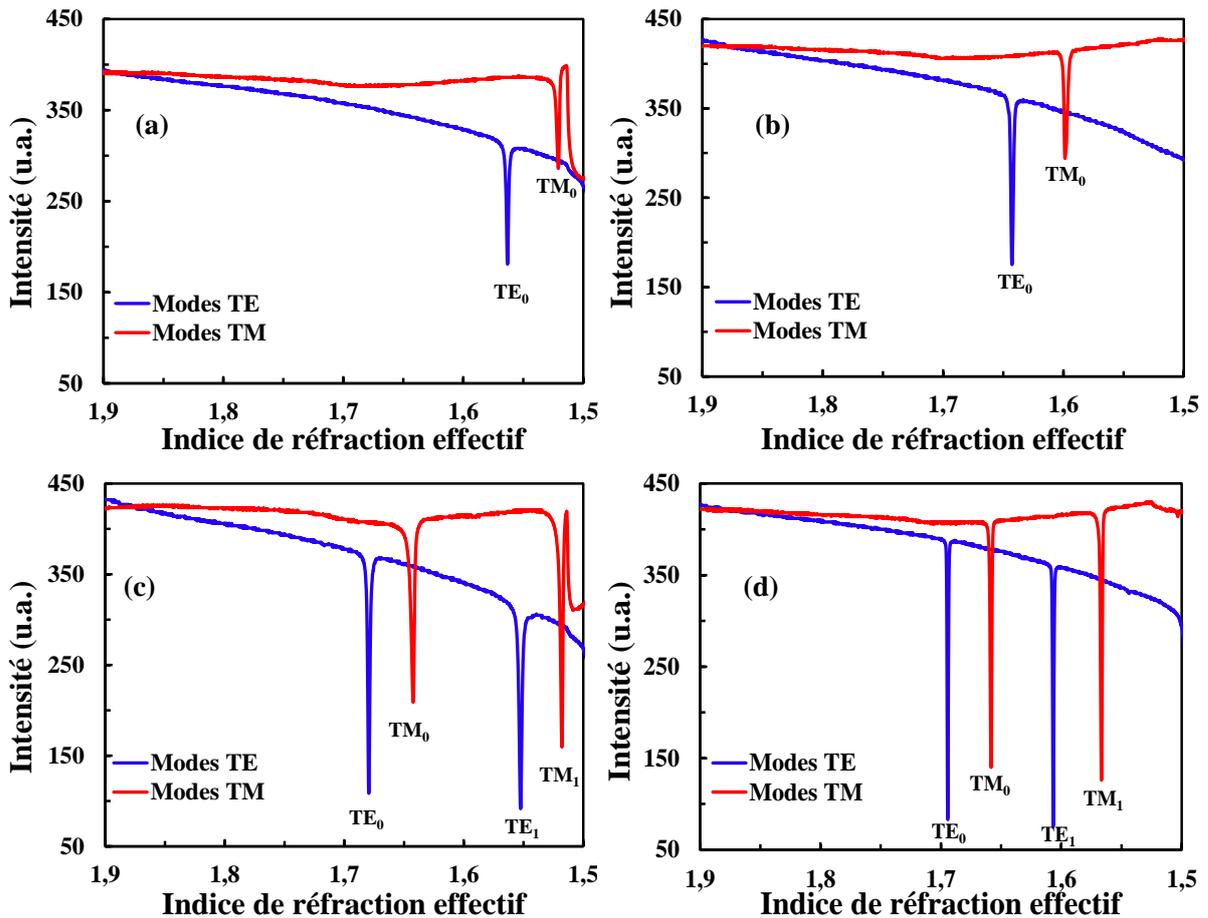


Figure IV.21. Schéma de principe du couplage par prisme.

Il est bien connu que pour une longueur d'onde fixe, une fois que le guide d'onde montre deux modes ou plus avec la même polarisation (TE ou TM), l'indice de réfraction TE ( $n_{TE}$ ), l'indice de réfraction TM ( $n_{TM}$ ) et l'épaisseur du guide d'onde peuvent être obtenus à partir de l'équation de dispersion des modes électromagnétiques basée sur le modèle du profil à saut d'indice, on considère que la couche est homogène et que l'indice de réfraction ne varie avec l'épaisseur du film [76]. En outre, pour un guide d'ondes monomode en TE et TM,  $n_{TE}$  et  $n_{TM}$  peuvent également être déduits des indices de réfraction effectifs du mode lorsque l'épaisseur du film est connue.

La figure IV.22 (a–d) montre les spectres de modes guidés TE et TM des guides d'ondes planaires AZO à différentes épaisseurs. Nous constatons clairement que le guidage optique des films AZO est affecté par l'épaisseur. Les guides d'ondes d'épaisseur 232 et 425 nm supportent seulement les modes fondamentaux  $TE_0$  et  $TM_0$ , tandis que ceux d'épaisseur 617 et 798 nm présentent respectivement deux modes guidés TE et deux modes TM. . Nous remarquons aussi que tous les modes guidés TE présentent un meilleur confinement optique que ceux en polarisation TM. De plus, au fur et à mesure que l'épaisseur du film augmente, les spectres des modes TE et TM des guides d'ondes AZO présentent des creux de réflectivité plus fins et des largeurs à mi-hauteur (FWHM) plus faibles. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que les guides d'ondes plus épais et d'indice de réfraction plus élevé présentent un meilleur confinement optique de la lumière, ce qui peut conduire à des pertes optiques plus faibles. Malgré le fait que ce dernier argument soit qualitatif, il est très cohérent avec des études précédemment reportées indiquant que les spectres de mode de propagation avec des creux de réflectivité plus fins et des largeurs à mi-hauteur plus petites ont démontré des pertes optiques plus faibles [75]. Ces observations sont une indication de la bonne qualité microstructurale des films préparés et semblent être en accord avec la qualité cristalline améliorée des films AZO avec l'augmentation

de l'épaisseur telle que révélée par l'analyse DRX. De plus, les résultats obtenus montrent clairement que l'épaisseur du film a un effet significatif sur le nombre de modes guidés, leur nature ainsi que leur confinement optique.



**Figure IV.22.** Spectres de modes guidés de films AZO déposés à différentes épaisseurs : (a) 232 nm, (b) 425 nm, (c) 617 nm et (d) 798 nm.

Pour les guides d'ondes monomodes, les valeurs mesurées des indices de réfraction effectifs pour les deux modes  $TE_0$  et  $TM_0$  et celles des épaisseurs déterminées par le profilomètre sont utilisés pour calculer les indices de réfraction des films. Dans le cas du guide AZO d'épaisseur 232 nm, nous avons trouvé  $n_{TE} = 1,707 \pm 0,001$  et  $n_{TM} = 1,693 \pm 0,001$ . Alors que pour celui d'épaisseur 417 nm, nous avons trouvé  $n_{TE} = 1,717 \pm 0,001$  et  $n_{TM} = 1,687 \pm 0,001$ . Cependant, pour les guides d'ondes multimodes, les indices de réfraction et les épaisseurs correspondantes sont déduits systématiquement à partir du formalisme décrit précédemment [76]. Dans le cas du guide d'ondes à 18 couches, nous avons trouvé  $n_{TE} = 1,724 \pm 0,001$ ,  $n_{TM} = 1,693 \pm 0,001$  et  $d = 616 \pm 1$  nm. Alors que pour le guide d'ondes à 24 couches, nous avons trouvé  $n_{TE} = 1,724 \pm 0,001$ ,  $n_{TM} = 1,693 \pm 0,001$  et  $d = 799 \pm 1$  nm. Tous les résultats sont regroupés dans le tableau IV.2.

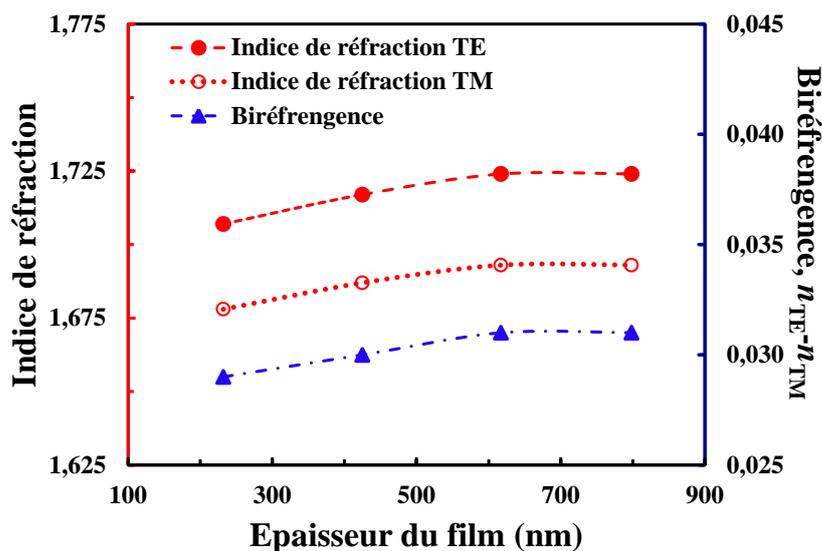
**Tableau IV.2.** Paramètres opto-géométriques de guides d'ondes AZO à différentes épaisseurs. L'indice de réfraction des substrats en verre à 628,8 nm utilisé dans les mesures est de  $1,514 \pm 0,001$

Films AZO	Modes guidés	$n_{\text{eff}}$	$n_{\text{TE}}$	$n_{\text{TM}}$	$d$ (nm)
		$\pm 0.0001$	$\pm 0.001$	$\pm 0.001$	$\pm 1.0$
6 couches	TE <sub>0</sub>	1.5631	1.707	1.678	232
	TM <sub>0</sub>	1.5209			
12 couches	TE <sub>0</sub>	1.6427	1.717	1.687	425
	TM <sub>0</sub>	1.5987			
18 couches	TE <sub>0</sub>	1.6794	1.724	1.693	616
	TE <sub>1</sub>	1.5525			
	TM <sub>0</sub>	1.6423			
	TM <sub>1</sub>	1.5179			
24 couches	TE <sub>0</sub>	1.6946	1.724	1.693	799
	TE <sub>1</sub>	1.6066			
	TM <sub>0</sub>	1.6604			
	TM <sub>1</sub>	1.5662			

Ces résultats indiquent que les films présentent des structures homogènes et confirment l'hypothèse du leur profil à saut d'indice. Ainsi, nous avons observé un très bon accord ( $\pm 1$  nm) entre les valeurs des épaisseurs calculées par la spectroscopie des lignes de modes et celles mesurées à l'aide du profilomètre mécanique.

La biréfringence des films est également un paramètre important qui joue un rôle clé dans la conception de dispositifs photoniques, car les matériaux optiques anisotropes sont les meilleurs candidats pour des applications en télécommunication optique. Par conséquent, la biréfringence,  $n_{\text{TE}}-n_{\text{TM}}$ , de tous les guides d'ondes AZO a aussi été calculée. La figure IV.23 illustre l'évolution des indices de réfraction TE et TM ainsi que la biréfringence avec l'épaisseur du film. Les indices de réfraction TE et TM présentent une tendance similaire en fonction de l'épaisseur. Les indices de réfraction  $n_{\text{TE}}$  et  $n_{\text{TM}}$  augmentent avec l'épaisseur et atteignent ensuite une valeur de saturation après 18 couches. Il convient également de noter que l'indice de réfraction TE est supérieur à l'indice de réfraction TM indépendamment de l'épaisseur du film. Ce résultat met en évidence que l'épaisseur n'a aucun effet sur l'anisotropie des films puisque le comportement anisotrope est une propriété intrinsèque du matériau issu de sa structure de croissance cristalline. De plus, cela indique également que tous les films AZO présentent une anisotropie uniaxiale négative, caractérisée par  $n_{\text{TE}} > n_{\text{TM}}$  [77]. Notons qu'avec l'augmentation

de l'épaisseur, la biréfringence présente une tendance similaire à celles des indices de réfraction TE et TM.



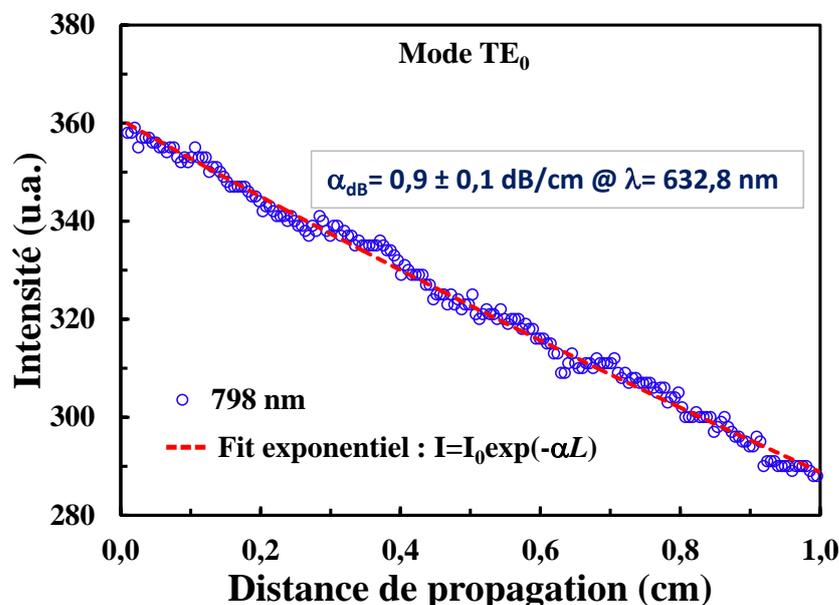
**Figure IV.23.** Variation des indices de réfraction TE et TM et de la biréfringence des films AZO en fonction de l'épaisseur.

Nous avons également vérifié l'état de l'anisotropie planaire des films AZO en faisant tourner les échantillons autour de l'axe perpendiculaire à la surface du substrat de 0 à 180° avec un pas de 30°. Pour chaque position angulaire, nous avons réalisé des mesures TE et TM dans les mêmes conditions de couplage pour éviter tout artefact dans les expériences. Nous avons observé que les indices de réfraction TE et TM des films ne sont pas affectés par la rotation des échantillons car la forme de leurs spectres de modes guidés ainsi que leurs positions angulaires restent pratiquement inchangées. Ainsi, nous avons conclu que tous les films AZO sont isotropes dans le plan quelle que soit l'épaisseur.

Les pertes de propagation des modes guidés sont d'une grande importance pour évaluer les performances optiques de guides d'ondes planaires. Par conséquent, une mesure précise de ce paramètre est essentielle pour estimer si les guides d'ondes sont adéquats pour une utilisation efficace dans des circuits ou dispositifs optiques intégrés.

A cet effet, des mesures de pertes ont été également effectuées en utilisant le même système, associé à une fibre optique multimodes photodéetectrice se déplaçant le long de la surface du guide et mesurant l'intensité de la lumière diffusée. L'ensemble des pertes mesurées est la combinaison totale des pertes de diffusion par des particules ou autres centres de diffusion, par la rugosité de surface, et par l'absorption intrinsèque du matériau. Un fit exponentiel est ainsi appliqué à la courbe de l'intensité en fonction de la distance parcourue par la lumière.

La figure IV.24 montre l'intensité diffusée en fonction de la distance de propagation du mode fondamental  $TE_0$  du guide d'ondes AZO d'épaisseur 798 nm. Pour une distance de propagation totale de 1 cm, le logiciel Metricon a donné une valeur du coefficient d'atténuation correspondante à des pertes de propagation optique faibles  $\alpha_{dB} = 0.9 \pm 0.1$  dB/cm à une longueur d'onde de 628,8 nm.



**Figurez IV.24.** Intensité diffusée en fonction de la distance propagation du mode fondamental  $TE_0$  du guide d'ondes AZO d'épaisseur 798 nm avec un fit exponentiel (ligne pointillée rouge).

En conséquence, les films sol-gel AZO préparés par une méthode relativement simple et économique ont montré des propriétés intéressantes telles qu'une excellente homogénéité, de faibles défauts structuraux, une surface très lisse, une transparence très élevée et de faibles pertes optiques, ce qui les rend potentiellement adaptés pour des applications en photonique..

#### IV.4 Conclusion

Dans ce chapitre, les résultats de l'étude des effets du procédé de séchage et de l'épaisseur sur les propriétés microstructurales, morphologiques, optiques et de guidage d'ondes de films minces AZO préparés par la méthode sol-gel ont été présentés et discutés.

Dans une première partie nous avons étudié l'effet du procédé de séchage sur la microstructure, la topographie de surface, les caractéristiques électriques, la transmittance optique et la photoluminescence de films multicouches AZO préparés par voie sol-gel sur des substrats en verre. Les résultats obtenus ont révélés que le procédé de séchage s'est avéré un paramètre important ayant un impact particulier sur les propriétés physiques et de luminescence des films. L'analyse par DRX a montré le deuxième procédé de séchage donne des films de meilleure qualité cristalline avec une orientation préférentielle (002) plus élevée. Les images

AFM ont révélé que la morphologie et la rugosité de surface dépendent du procédé de séchage. Les mesures par effet Hall ont montré que les propriétés électriques des films se sont révélés être dépendants du procédé de séchage. Les mesures UV-visible ont révélé que tous les films présentent une très bonne transmittance moyenne dans la région visible et que le gap optique est affecté par le procédé de séchage. Les spectres PL ont mis en évidence que l'émission des films minces AZO dépend fortement du procédé de séchage. Ainsi, tous les résultats ont confirmé que la qualité cristalline et les propriétés de la PL des films AZO peuvent être améliorées par le type de séchage.

La deuxième partie a été consacrée à l'étude de l'effet de l'épaisseur sur les propriétés de films AZO élaborés avec le deuxième procédé de séchage qui a donné les meilleurs résultats. L'analyse par DRX et Raman a montré que la cristallinité et l'orientation de croissance préférentielle ont augmenté avec l'augmentation de l'épaisseur. Les images MEB et AFM ont révélé que la morphologie et la rugosité de surface dépendent de l'épaisseur du film. Il a été constaté que la résistivité électrique et la concentration des porteurs augmentent et diminuent, respectivement, lorsque l'épaisseur du film augmente. Tous les films ont présenté une transmittance très élevée dans le domaine du visible. Alors que l'énergie du gap a diminué avec l'augmentation de l'épaisseur. Les mesures par la spectroscopie des lignes de modes à 632,8 nm ont mis en évidence que, dépendamment de l'épaisseur, les guides d'ondes élaborés sont soit monomodes ou multimodes pour les deux polarisations TE et TM. De plus, le guide d'ondes optique AZO le plus épais a démontré des pertes de propagation remarquables inférieures à 1 dB/cm.

## **CONCLUSION GENERALE**

## **CONCLUSION GENERALE**

L'étude bibliographique détaillée sur l'oxyde de zinc (ZnO) et l'oxyde de zinc dopé aluminium (AZO) a révélé l'ensemble des propriétés spécifiques et remarquables que possèdent ces derniers et qui paraissent différentes de celles des semi-conducteurs classiques en général et des oxydes transparents conducteurs (TCOs) en particulier, leur conférant ainsi un rôle capital à travers de nombreuses applications dans divers domaines technologiques et dont les plus récentes sont de nature à accroître davantage les performances des composants optoélectroniques auxquels sont destinés. Etant donné que les matériaux mis en jeu pour la fabrication de composants dédiés à la photonique et l'optoélectronique requièrent nécessairement une parfaite maîtrise de leur composition et de leur microstructure, il existe une multitude de possibilités conduisant à l'élaboration de tels matériaux en couches minces, notamment d'AZO, et souscrivant dans ce contexte. Cependant, le passage au stade d'industrialisation de ces matériaux serait tributaire des efforts investies dans la mise au point de méthodes de préparation soignées de répondre aux critères de simplicité et de faible coût ainsi qu'aux enjeux du développement durable, sans compromettre la qualité des composants destinés pour une technologie de pointe. Parmi ces méthodes prometteuses, celle dite par voie sol-gel s'est révélée comme l'une des techniques les plus attirantes de plus en plus utilisée pour synthétiser différents matériaux en couches minces et notamment l'AZO. En plus de son adaptation à une variété de substrats, cette technique est particulièrement caractérisée par sa grande simplicité et son coût économique, mais aussi par son efficacité dans la synthèse et la production de couches minces homogènes tout en permettant un très bon contrôle de l'épaisseur et de l'indice de réfraction des films.

Dans ce contexte, l'objectif de ce travail portait sur l'optimisation des paramètres de synthèse afin d'obtenir par la voie sol-gel de films minces AZO possédant des caractéristiques prometteuses pour des applications en optoélectronique et en photonique. En effet, Parmi ces paramètres, la méthode de séchage joue un rôle important dans l'évolution des réactions et agit donc directement sur la forme du matériau ainsi que ces propriétés physiques. L'épaisseur du film est un autre facteur qui peut aussi jouer un rôle prépondérant dans la détermination des propriétés des films AZO notamment les performances optoélectriques et de guidage optique.. Ainsi, ce travail a été consacré à l'étude des effets du procédé de séchage et de l'épaisseur du film sur les propriétés structurales, morphologiques, électriques, optiques, de luminescence, et en particulier les caractéristiques de guidage optique, à savoir les indices de réfraction et les pertes de propagation optiques, des films minces AZO élaborés.

Dans une première partie, nous avons commencé notre étude par l'optimisation de méthode de séchage. Pour cela, l'effet de cette étape sur les propriétés physiques et de luminescence de films minces AZO a été étudié en utilisant les méthodes de caractérisation telles que : la diffraction des rayons X, la microscopie à force atomique, la spectrométrie UV-visible et la spectroscopie de photoluminescence.

Les résultats obtenus ont ainsi montré que tous les films AZO sont polycristallins et possèdent la structure hexagonale wurtzite. Nous avons constaté que le deuxième procédé de séchage donne des films de meilleure qualité cristalline avec une orientation préférentielle (002) plus élevée. En outre, le paramètre de réseau  $a$  n'a pas été affecté ni par le nombre de couches ni par la méthode de séchage. Cependant, le paramètre  $c$  pour les deux procédés augmente avec l'augmentation de l'épaisseur jusqu'à 9 couches, puis diminue à une valeur minimale pour les films à 12 couches. Les images AFM ont révélé que la morphologie des films séchés à 250°C semble être formée par des grains sphériques similaires de tailles variées uniformément dispersés. Cependant, pour les films séchés en augmentant la température jusqu'à 150°C, l'agglomération des grains est bien prononcée due à l'orientation aléatoire des films. La comparaison des deux méthodes de séchage a indiqué que le séchage à 250°C conduit à des films de surfaces très lisses avec des valeurs de  $R_{\text{rms}}$  variant de 1,33 nm à 1,62 nm. Les mesures d'effet Hall ont démontré que le film AZO à 6 couches séchées à 150°C présente la plus grande concentration de porteurs de  $4,58 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  alors que la résistivité électrique la plus faible de 0,003  $\Omega \cdot \text{cm}$  est obtenue pour le film de même nombre de couches séchés à 250°C. La spectroscopie UV-visible a montré que les films AZO à 6, 9 et 12 couches préparés avec le deuxième procédé de séchage présentent une transmittance optique moyenne dans le domaine visible de 81, 83,6 et 85%, respectivement plus élevée que celle des films élaborés en utilisant le premier procédé. D'autre part, nous avons constaté que quel que soit le nombre de couches, le gap des films préparés par la première méthode de séchage est légèrement supérieur à celui de ceux élaborés en utilisant la deuxième méthode. Les spectres de photoluminescence ont mis en évidence que l'émission des films minces AZO dépend fortement du procédé de séchage. Ainsi, des émissions plus intenses sont observées dans les films séchés à 250°C. Sur la base de ces résultats, nous avons conclu que les films AZO préparés avec le deuxième procédé de séchage ont démontré des caractéristiques plus remarquables telles qu'une qualité cristalline supérieure, de faibles rugosités de surface, une transmittance élevée dans la région du visible et de meilleures propriétés de luminescence.

La deuxième partie de notre travail a porté sur l'étude de l'effet de l'épaisseur sur les propriétés physiques et de guidage optique de films minces AZO préparés avec le deuxième procédé qui a donné les meilleurs résultats.

L'analyse structurale effectuée par DRX a dévoilé que tous les films présentent un pic dominant correspondant au plan (002) de ZnO, démontrant une structure hexagonale würtzite avec une forte orientation préférentielle d'axe c perpendiculaire à la surface des substrats. L'augmentation de l'épaisseur a permis d'améliorer la cristallinité, l'orientation préférentielle et la croissance des cristallites. La spectroscopie Raman a confirmé la structure hexagonale wurtzite de ZnO des films par l'observation du mode  $E_2$  haute fréquence dans tous les spectres. L'analyse morphologique par les microscopies MEB et AFM a montré que le film AZO présentant la plus faible épaisseur (232 nm) possède une surface très lisse qui se compose de petites particules de taille relativement uniforme. Lorsque l'épaisseur du film a augmenté, la surface des films est devenue plus uniforme, compacte et plus dense avec une augmentation de la taille des grains, indiquant l'amélioration de la structure cristalline. L'analyse topographique nous a aussi permis de constater que la rugosité  $R_{rms}$  de surface des films a augmenté avec l'épaisseur et a été estimée à 1,34 ; 1,58 ; 2,69 et 5,13 nm pour les films AZO d'épaisseur 232 ; 425 ; 617 et 798 nm, respectivement. Les mesures par effet Hall ont révélé que la résistivité électrique des films AZO augmente alors que la mobilité et la concentration des porteurs diminuent lorsque l'épaisseur du film augmente. Les résultats de la spectrométrie UV-visible ont montré que tous les films présentent une transmittance optique moyenne très élevée supérieure à 86% dans le domaine du visible. En outre, l'augmentation de l'épaisseur des films de 232 nm à 798 nm a provoqué une diminution de la transmittance moyenne et du gap optique de 89,1% à 86,8% et de 3,27 eV à 3,14 eV, respectivement. Les mesures par la spectroscopie des lignes de modes à 632,8 nm ont montré que, dépendamment de l'épaisseur, les guides d'ondes élaborés sont soit monomodes ou multimodes pour les deux polarisations TE et TM et permettent un très bon confinement de la lumière. Les indices de réfraction TE et TM ainsi que la biréfringence augmentent avec l'épaisseur et atteignent ensuite une valeur de saturation après une épaisseur de 617 nm. De plus, le guide d'ondes optique AZO d'épaisseur 798 nm a montré des pertes de propagation remarquables inférieures à 1 dB/cm. Ainsi, les résultats obtenus confirment bien que les films AZO élaborés sont de haute qualité et présentent de bonnes performances en termes de guidage optique de modes et de pertes de propagation, ce qui peut leur donner le potentiel d'être utilisées dans la fabrication de structures photoniques pour la lumière visible.

Cette étude démontre clairement l'effet que peuvent avoir le type de séchage et l'épaisseur sur les propriétés physiques, de luminescence et de guidage d'ondes optiques de films

minces AZO préparés par la méthode sol-gel. Bien que cette technique soit peu coûteuse et simple à mettre en œuvre, elle peut produire des films minces de très haute qualité structurale, morphologique et optique, d'où l'intérêt de ce travail de recherche

Nous pensons que ce travail de thèse représente une très bonne base pour des continuités futures de ce projet de recherche. Dans une première étape, il serait très intéressant d'enrichir ce travail, d'une part, par la caractérisation des guides d'ondes multimodes AZO déjà élaborés dans le domaine de l'infrarouge proche, notamment aux longueurs d'ondes des télécommunications optiques de 1,3 et 1,55  $\mu\text{m}$ . Et d'autre part, envisager la fabrication de nanostructures 3D performantes pour d'éventuelles utilisations dans la réalisation de dispositifs photoniques intégrés plus sophistiqués.

Dans une deuxième étape, il faudrait penser aux possibilités d'étudier l'effet de substrats de matériaux non amorphes, polycristallins et cristallins orientés sur les propriétés physiques et de guidage optique de films minces AZO. Il est bien connu que des substrats tels que le quartz cristallin ou bien la silice sur silicium monocristallin ( $\text{SiO}_2/\text{Si}$ ) peuvent jouer un rôle déterminant sur la qualité microstructurale et optique des films AZO déposés sur ces substrats, notamment le  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . En effet, l'utilisation du silicium pour la photonique intégrée est considérée comme la voie principale à explorer, laissant de côté des solutions telles que l'intégration hybride de composants optoélectroniques à base de semiconducteurs III/V déjà développées pour le domaine des télécoms par fibres optiques.

## **REFERENCES**

## REFERENCES

### Références de l'introduction générale

- [1] D. Mendil, F. Challali, T. Touam, A. Chelouche, A.H. Souici, S. Ouhenia, D. Djouadi, Influence of growth time and substrate type on the microstructure and luminescence properties of ZnO thin films deposited by RF sputtering, *J. Lumin.* **215** (2019) 116631.
- [2] X. Yana, W. Lia, A. G. Aberle, S. Venkataraj, Investigation of the thickness effect on material and surface texturing properties of sputtered ZnO:Al films for thin-film Si solar cell applications, *Vacuum* **123** (2016) 151–159.
- [3] Q.A. Drmosh, Z.H. Yamani, Hydrogen sensing properties of sputtered ZnO films decorated with Pt nanoparticles, *Ceram. Int.* **42** (2016) 12378-12384).
- [4] A. Namoune, T. Touam, A. Chelouche, Thickness, annealing and substrate effects on structural, morphological, optical and waveguiding properties of RF sputtered ZnO thin films, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **28** (16) (2017) 12207–12219.
- [5] T. Minami, H. Sato, H. Nanto, S. Takata, Heat treatment in Hydrogen gas and plasma for transparent conducting oxide films such as ZnO, SnO<sub>2</sub> and indium tin oxide. *Thin Solid Films* **176** (1989) 277–282.
- [6] K. Ellmer, A. Klein, B. Rech, *Transparent conductive zinc oxide: basics and applications in thin film solar cells.* Springer Science & Business Media (2008).
- [7] B. Sarma, D. Barman, B.K. Sarma, AZO (Al:ZnO) thin films with high figure of merit as stable indium free transparent conducting oxide, *Appl. Surf. Sci.* **479** (2019) 786–795.
- [8] A. Khan, M. Hussain, O. Nur, M. Willander, Mechanical and piezoelectric properties of zinc oxide nanorods grown on conductive textile fabric as an alternative substrate, *J. Phys. D Appl. Phys.* **47** (2014) 345102–345110.
- [9] M. Singh, T.R. Rana, S.Y. Kim, K. Kim, J.H. Yun, J.H. Kim, Silver nanowires binding with sputtered zno to fabricate highly conductive and thermally stable transparent electrode for solar cell applications, *Appl. Mater. Interfaces* **8** (2016) 12764–12771.
- [10] K. Mahmood, S.B. Park, Atmospheric pressure based electrostatic spray deposition of transparent conductive ZnO and Al-Doped ZnO (AZO) thin films: effects of Al Doping and annealing treatment, *Electron. Mater. Lett.* **9** (2013) 161–170.
- [11] N. Yamaguchi, T. Kuroyama, Y. Okuhara, H. Matsubara, Properties of Al doped zinc oxide films prepared by electron beam-PVD, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **121** (2013) 981–983.

- [12] F. Khan, S.-H. Baek, J. H. Kim, Influence of oxygen vacancies on surface charge potential and transportation properties of Al-doped ZnO nanostructures produced via atomic layer deposition *J. Alloy. Comp.* **709** (2017) 819–828.
- [13] G. Kaur, A. Mitra, K.L. Yadav, Pulsed laser deposited Al-doped ZnO thin films for optical applications, *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.* **25** (2015) 12–21.
- [14] S.-S. Lin, J.-L. Huang, The effect of thickness on the properties of heavily Al-doped ZnO films by simultaneous rf and dc magnetron sputtering, *Ceram. Int.* **30** (2004) 497–501.
- [15] F. Wang, M.Z. Wu, Y.Y. Wang, Y.M. Yu, X. M. Wu, L.J. Zhuge, Influence of thickness and annealing temperature on the electrical, optical and structural properties of AZO thin films, *Vacuum* **89** (2013) 127–131.
- [16] Y.-Y. Chen, J.-C. Hsu, C.-Y. Lee, P.W. Wang Influence of oxygen partial pressure on structural, electrical, and optical properties of Al-doped ZnO film prepared by the ion beam co-sputtering method, *J. Mater. Sci.* **48** (2015) 1225–1230.
- [17] M. Sahal, R. Sersar, B. Marí, Preparation of intrinsic and Al-doped ZnO thin layers by spray pyrolysis, in 2016 International Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC), IEEE (2016) 252–256.
- [18] J. Li, J. Xu, Q. Xu, G. Fang, Preparation and characterization of Al doped ZnO thin films by sol–gel process, *J. Alloy. Comp.* **542** (2012) 151–156.
- [19] R.K. Pandey, S. Mishra, and P.K. Bajpai, Deposition and characterization of Al:ZnO thin films for optoelectronic applications, *J. Electron. Mater.* **45** (2016) 5822–5829.
- [20] M. Tazerout, A. Chelouche, T. Touam, D. Djouadi, F. Boudjouan, S. Khodja, S. Ouhenia, A. Fischer, A. Boudrioua, Effects of sol concentration on structural, morphological and optical waveguiding properties of sol-gel ZnO nanostructured thin films, *Eur. Phys. J Appl. Phys.* **67** (2014) 10502.
- [21] L. Cui, G.-G. Wang, H.-Y. Zhang, R. Sun, X.-P. Kuang, J.-C. Han, Effect of film thickness and annealing temperature on the structural and optical properties of ZnO thin films deposited on sapphire (0001) substrates by sol-gel, *Ceram. Int.* **3** (2013) 3261–3268.
- [22] S. Hwangbo, Y.J. Lee, K.S. Hwang, Photoluminescence of ZnO layer on commercial glass substrate prepared by sol–gel process, *Ceram. Int.* **34** (2008) 1237–1239.
- [23] F. Boudjouan, A. Chelouche, T. Touam, D. Djouadi, S. Khodja, M. Tazerout, Y. Ouerdane, Z. Hadjoub, Effects of stabilizer ratio on photoluminescence properties of sol-gel ZnO nano-structured thin films, *J. Lumin.* **158** (2015) 32–37.

- [24] K.D.A. Kumar, S. Valanarasu, A. Kathalingam, V. Ganesh, M. Shkir, S. AlFaify, Effect of solvents on sol–gel spin-coated nanostructured Al-doped ZnO thin films: a film for key optoelectronic applications, *Appl. Phys. A* **123** (2017) 801.
- [25] R. Amari, A. Mahroug, A. Boukhari, B. Deghfel, N. Selmi, Structural, optical and luminescence properties of ZnO thin films prepared by sol-gel spin-coating method: effect of precursor concentration, *Chin. Phys. Lett.* **35** (2018), 016801.
- [26] A.R.A. Rashid, T.N. Hazwani, W.M. Mukhtar, N.A.M. Taib, Influence of annealing temperature on optical properties of Al doped ZnO nanoparticles via sol-gel methods, in: *AIP Conference Proceedings*, AIP Publishing, (2018) 030006.
- [27] G. Mei-Zhen, Z. Feng, L. Jing, S. Hui-Na, Effect of annealing conditions on properties of sol-gel derived Al-doped ZnO thin films, *Chin. Phys. Lett.* **26** (2009) 088105.
- [28] A. Pakdel, F. Ghodsi, Influence of drying conditions on the optical and structural properties of sol–gel-derived ZnO nanocrystalline films, *Pramana* **76** (2011) 973–983.
- [29] F.A. Garcés, N. Budini, R.D. Arce, J.A. Schmidt, Thickness dependence of crystalline structure of Al-doped ZnO thin films deposited by spray pyrolysis, *Procedia Mater. Sci.* **9** (2015) 221–229.
- [30] S.H. Sabeeh, R.H. Jassam, The effect of annealing temperature and Al dopant on characterization of ZnO thin films prepared by sol-gel method, *Results Phys* **10** (2018) 212–216.
- [31] P. Sagar, P. Shishodia, R. Mehra, H. Okada, A. Wakahara, A. Yoshida, Photoluminescence and absorption in sol–gel-derived ZnO films, *J. Lumin.* **126** (2007) 800–806.

## **Références du chapitre I**

- [1] C. W. Bunn, The lattice-dimensions of zinc oxide, *Proc. Phys. Soc. London* **47** (1935) 835–842.
- [2] L. Znaidi, Sol–gel-deposited ZnO thin films: A review, *Mater. Sci. Eng. B* **174** (2010) 18–30.
- [3] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, **1** (1963), Inter Science Publishers, New York.
- [4] A. Rivaton, B. Mailhot, J. Soulestin, H. Vargese, J. L. Gardette, Influence of the chemical structure of polycarbonates on the contribution of cross-linking and chain scissions to the photothermal aging, *Euro. Polym. J.* **38** (2002) 1349–1363.
- [5] C. Jagadish, S.J. Pearton, *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties, and Applications*, 1st ed. (2006) Elsevier, Oxford, UK.
- [6] *Handbook of Chemistry and Physics*, 56th Edition, Ed. R.C. Weast, CRS Press, (1975).
- [7] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, Physical properties of zinc oxide films prepared by dc reactive magnetron sputtering at different sputtering pressures, *Cryst. Res. Technol.* **35** (2000) 1194–1202.
- [8] N. Mehan, M. Tomar, V. Gupta, A. Mansingh, Optical waveguiding and birefringence properties of sputtered zinc oxide (ZnO) thin films on glass, *Opt. Mater.* **27** (2004) 241–248.
- [9] I. A. Ezenwa, Synthesis and optical characterization of zinc oxide thin film, *Res. J. Chem. Sci.* **2** (2012) 26–30.
- [10] C.X. Xu, G.P. Zhu, J. Kasim, S.T. Tan, Y. Yang, X. Li, Z.X. Shen, X.W. Sun, Spatial distribution of defect in ZnO nanodisks, *Curr. Appl. Phys.* **9** (2009) 573–576.
- [11] S. Yamauchi, Y. Goto, T. Hariu, Photoluminescence studies of undoped and nitrogen-doped ZnO layers grown by plasma-assisted epitaxy; *J. Cryst. Growth* **260** (2004) 1–6.
- [12] C. H. Ahn, Y. Y. Kim, D. C. Kim, S. K. Mohanta, H. K. Cho, A comparative analysis of deep level emission in ZnO layers deposited by various methods, *J. Appl. Phys.* **105** (2009) 013502.
- [13] S.A. Studenikin, N. Golego, M. Cocivera, Fabrication of green and orange photoluminescent, undoped ZnO films using spray pyrolysis, *J. Appl. Phys.* **84** (1998) 2287–2294.
- [14] D. Li, Y. H. Leung, A. B. Djurisic, Z. T. Liu, M. H. Xie, S. L. Shi, S. J. Xu, W. K. Chan, Different origins of visible luminescence in ZnO nanostructures fabricated by the chemical and evaporation methods, *Appl. Phys. Lett.* **85** (2004) 1601–1603.

- [15] V.A. Nikitenko, K.É.Tarkpea, I.V. Pykanov, S.G. Stoyukhin, EPR and thermoluminescence in ZnO single crystals with anionic vacancies. *J. Appl. Spectrosc.* **68** (2001) 502–507.
- [16] V. Srikant, D.R. Clarke, On the optical bandgap of zinc oxide, *J. Appl. Phys.* **8** (1998) 5447–5451.
- [17] J. Fraden, *Handbook of Modern Sensors: Physics, Design and Applications*, Springer Science+Business Media, LLC, New York, USA, Fourth Edition (2010).
- [18] K. Thonke, Th. Gruber, N. Teofilov, R. Schönfelder, A. Waag, R. Sauer, Donor–acceptor pair transitions in ZnO substrate material, *Physica B* **308–310** (2001) 945–948.
- [19] J. Y. Lee, J. H. Lee, H. S. Kim, C.-H. Lee, H.-S. Ahn, H. K. Cho, Y. Y. Kim, B. H. Kong, H. S. Lee, A study on the origin of emission of the annealed n-ZnO/p-GaN heterostructure LED, *Thin Solid Films* **517** (2009) 5157–5160.
- [20] X.L. Xu, S.P. Lau, J.S. Chen, Z. Sun, B.K. Tay, J.W. Chai, Dependence of electrical and optical properties of ZnO films on substrate temperature, *Mater. Sci. Semicon. Proc.* **4** (2001) 617–620.
- [21] R. Al Asmar, G. Ferblantier, F. Mailly, P. Gall-Borrut, A. Foucaran, Effect of annealing on the electrical and optical properties of electron beam evaporated ZnO thin films, *Thin Solid Films* **473** (2005) 49–53.
- [22] I.W. Lengooro, Y.C. Kang, T. Komiya, K. Okuyama, N. Tohge, Formation of submicron copper sulfide particles using spray pyrolysis method, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** (1998) 288–290.
- [23] S.J. Chen, Y. C. Liu, H. Jiang, Y.M. Lu, J.Y. Zhang, D.Z. Shen, X. W. Fan, Raman and photoluminescence studies on nanocrystalline ZnO grown on GaInPAs substrates *J. Cryst. Growth*, **285** (2005) 24–30.
- [24] Y.M. Jiang, thèse de doctorat, université Paris XI Orsay (1992).
- [25] A.F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, Chris G. Van de Walle, First-principles study of native point defects in ZnO, *Phy. Rev B* **61** (2000) 15019–15027.
- [26] D.C. Look, J. W. Hemsky, J.R. Sizelove, Residual native shallow donor in ZnO, *Phys. Rev. Lett.* **82** (1999) 2552–2555.
- [27] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Take, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S. J. Cho, H. Morkoc, A comprehensive review of ZnO materials and devices, *J. Appl. Phys.* **98** (2005) 041301.

- [28] A. Kobayashi, O. F. Sankey, J. D. Dow, Semiempirical tight-binding band structures of wurtzite semiconductors: AlN, CdS, CdSe, ZnS, and ZnO, *Phys. Rev. B* **28** (2) (1983) 935–945.
- [29] I. Valenti, S. Benedetti, A. Di Bona, V. Lollobrigida, A. Perucchi, P. Di Pietro, S. Lupi, S. Valeri, P. Torelli, Electrical, optical, and electronic properties of Al: ZnO films in a wide doping range, *J. Appl. Phys.* **118** (2015) 165304.
- [30] T. Minami, H. Nanto, & S. Takata, Highly conductive and transparent aluminum doped zinc oxide thin films prepared by RF magnetron sputtering. *Jpn. J. Appl. Phys.* **23** (1984) L280–L282.
- [31] T. Minami, Present status of transparent conducting oxide thin-film development for Indium-Tin-Oxide (ITO) substitutes, *Thin Solid Films* **516** (2008) 5822–5828.
- [32] S. Tabassum, E. Yamasue, H. Okumura, K. N. Ishihara, Damp heat stability of AZO transparent electrode and influence of thin metal film for enhancing the stability, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **25** (2014) 3203–3208.
- [33] A. Rosset, Synthèse et caractérisation de nanoparticules catalytiques pour une application en photocatalyse solaire, Thèse de doctorat, Université de Perpignan, (2017).
- [34] A. Mezni, Synthèse et caractérisation de nanoparticules pour la nanomédecine, Thèse de Doctorat, Université Toulouse III-Paul Sabatier, (2013).
- [35] A. Ricaud, Modules photovoltaïques en couches minces, Techniques de l'Ingénieur, Paris, (2005).
- [36] K. Ellmer, A. Klein, B. Rech, Transparent Conductive Zinc Oxide: Basics and Applications in Thin Film Solar Cells, Springer Science & Business Media **104**, (2007).
- [37] D.J. Goyal, C. Agashe, M.G. Takwale, B.R. Marathe, V.G. Bhide, Development of transparent and conductive ZnO films by spray pyrolysis *J. Mater. Sci.* **27** (1992) 4705–4708.
- [38] H.J. Park, K.H. Lee, B. Kumar, K.S. Shin, S.W. Jeong, S.W. Kim, Inverted organic solar cells with ZnO thin films prepared by sol–gel method, *J. Nanoelectron. Optoelectron.* **5** (2010) 1–4.
- [39] K. Soulantica, L. Erades, M. Sauvan, F. Senocq, A. Maisonnat, B. Chaudret, Synthesis of indium and indium oxide nanoparticles from indium cyclopentadienyl precursor and their application for Gas Sensing. *Adv. Funct. Mater.* **13** (2003) 553–557.
- [40] J.X. Wang, X.W. Sun, Y. Yang, H. Huang, Y.C. Lee, O.K. Tan, L. Vayssiere, Hydrothermally grown oriented ZnO nanorod arrays for gas sensing applications, *Nanotechnology* **17** (2006) 4995–4998.

- [41] M. Debligny, Capteurs de gaz à semi-conducteurs. Techniques de l'Ingénieur, (2006).
- [42] T. Seiyama, A. Kato, K. Fujiishi, and M. Nagatani, A new detector for gaseous components using semiconductive thin films, *Anal. Chem.* **34** (1962) 1502–1503.
- [43] R.K. Pandey, J. Dutta, S. Brahma, B. Rao, C.-P. Liu, Review on ZnO-based piezotronics and piezoelectric nanogenerators: aspects of piezopotential and screening effect, *J. Phys. Mater.* **4** (2021) 044011.

## **Références du chapitre II**

- [1] J.F. Chang, H.H. Kuo, I.C. Leu, M.H. Hon, The effects of thickness and operation temperature on ZnO:Al thin film CO gas sensor, *Sensor. Actuat. B-Chem.* **84** (2002) 258–264.
- [2] D.A. Jameel, Thin film deposition processes, *Inter. J. Mod. Phys. A* **1** (2015) 193–199.
- [3] B. Fultz, C.C. Ahn, E.E. Alp, W. Sturhahn, T.S Toellner, Phonons in nanocrystalline 57 Fe, *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997) 937–940.
- [4] S. Monticone, R. Tufeu, A.V. Kanaev, Complex nature of the UV and visible fluorescence of colloidal ZnO nanoparticles, *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 2854–2862.
- [5] J.G. Lu, Z. Ye, J. Huang, L. Wang, B. Zhao, Synthesis and properties of ZnO films with (100) orientation by SS-CVD, *Appl. Surf. Sci.* **207** (2003) 295–299.
- [6] K.-F. Lin, H.-M. Cheng, H.-C. Hsu, L.-J. Lin, W.-F. Hsieh, Band gap variation of size controlled ZnO quantum dots synthesized by sol-gel method, *Chem. Phys. Lett.* **409** (2005) 208–211.
- [7] E. Sonmez, S. Aydin, M. Yilmaz, M.T. Yurtcan, T. Karacali, M. Ertugrul, Study of structural and optical properties of zinc oxide rods grown on glasses by chemical spray pyrolysis, *J. Nanomater.* **2012** (2011) 950793.
- [8] J.G. Quiñones-Galván, I.M. Sandoval-Jiménez, H. Tototzintle-Huitle, L.A. Hernández-Hernández, F. de Moure-Flores, A. Hernández-Hernández, E. Campos-González, A. Guillén-Cervantes, O. Zelaya-Angel, O. Zelaya-Angel, J.J. Araiza-Ibarra, Effect of precursor solution and annealing temperature on the physical properties of sol-gel-deposited ZnO thin films, *Results Phys.* **3** (2013) 248–253.
- [9] M. Heshmata, H. Abdizadeha, M.R. Golobostanfarda, Sonochemical assisted synthesis of ZnO nanostructured thin films prepared by sol-gel method, *Procedia Mater. Sci.* **11** (2015) 486–490.
- [10] S. Vyas, P. Giri, S. Singh, P. Chakrabarti, Comparative study of as-deposited ZnO thin films by thermal evaporation, pulsed laser deposition and RF sputtering methods for electronic and optoelectronic applications, *J. Electron. Mater.* **44** (2015) 3401–3407.
- [11] M.M. Khudhr, K.H. Abass, Effect of Al-doping on the optical properties of ZnO thin film prepared by thermal evaporation technique, *IJET* **7** (2016) 25-31.
- [12] G. Gordillo, C. Calderón, Properties of ZnO thin films prepared by reactive evaporation, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **69** (2001) 251–260.

- [13] F.K. Mugwang'a, P.K. Karimi, W.K. Njoroge, O. Omayio, Characterization of aluminum doped zinc oxide (AZO) thin films prepared by reactive thermal evaporation for solar cell applications, *J. Fundam. Renewable Energy Appl.* **5** (2015) 170.
- [14] N. Yamaguchi, T. Kuroyama, Y. Okuhara, H. Matsubara, Properties of Al doped zinc oxide films prepared by electron beam-PVD. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **18** (2011).. 092025.
- [15] H.M. Smith, A.F. Turner, Vacuum deposited thin films using a ruby laser, *Appl. Opt.* **4** (1965) 147–148.
- [16] <http://urlz.fr/26JF>, Mai 2020.
- [17] S.S. Kim, B.-T. Lee, Effects of oxygen pressure on the growth of pulsed laser deposited ZnO films on Si(001), *Thin Solid Films* **446** (2004) 307–312.
- [18] M. Sibiński, K. Znajdek, M. Sawczak, M. Górski, AZO layers deposited by PLD method as flexible transparent emitter electrodes for solar cells, *Microelectron. Eng.* **127** (2014) 57-60.
- [19] M. Opel, S. Geprägs, M. Althammer, T. Brenninger, R. Gross, Laser molecular beam epitaxy of ZnO thin films and heterostructures, *J Phys D Appl Phys.* **47** (2014). 034002.
- [20] T. Ohgaki, Y. Kawamura, T. Kuroda, N. Ohashi, Y. Adachi, T. Tsurumi, F. Minami, H. Haneda, Optical properties of heavily aluminum-doped zinc oxide thin films prepared by molecular beam epitaxy, *Key Eng. Mater.* **248** (2003) 91–94.
- [21] D.M Mattox, Atomistic film growth and some growth-related film properties, in *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*, 2nd Edition (2010) 333–398.
- [22] U. Seyfert, U. Heisig, G. Teschner, J. Strümpfel, 40 years of industrial magnetron sputtering in Europe, *SVC Bull.* Fall (2015) 22–26.
- [23] K. Seshan, *Handbook of thin-film deposition processes and techniques*, in Principles, Methods, Equipment and Applications, Noyes Publications/William Andrew Publishing (2001).
- [24] A. Gómez, A. Galeano, W. Saldarriaga, O. Arnache, O. Morán, Deposition of  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  thin films on (001)- $\text{SrTiO}_3$  substrates by dc sputtering, *Vacuum* **119** (2015) 7–14.
- [25] T. You, O. Niwa, M. Tomita, H. Ando, M. Suzuki, S. Hirono, Characterization and electrochemical properties of highly dispersed copper oxide/hydroxide nanoparticles in graphite-like carbon films prepared by RF sputtering method. *Electrochem. Commun.* **4** (2002) 468–471.
- [26] P. Kelly, R. Arnell, Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications, *Vacuum* **56** (2000) 159–172.

- [27] J. Musil, Recent advances in magnetron sputtering technology, *Surf. Coat. Tech.* **100** (1998) 280–286.
- [28] M. Ishihara, S. Li, H. Yumoto, K. Akashi, Y. Ide, Control of preferential orientation of AlN films prepared by the reactive sputtering method, *Thin Solid Films* **316** (1998) 152–157.
- [29] F. Challali, D. Mendil, T. Touam, T. Chauveau, V. Bockelée, A.G. Sanchez, A. Chelouche, M.-P. Besland, Effect of RF sputtering power and vacuum annealing on the properties of AZO thin films prepared from ceramic target in confocal configuration, *Mat. Sci. Semicon. Proc.* **118** (2020) 105217.
- [30] C. Guillén, J. Herrero, Structural and plasmonic characteristics of sputtered SnO<sub>2</sub>:Sb and ZnO:Al thin films as a function of their thickness, *J. Mater. Sci.* **51** (2016) 7276–7285.
- [31] X. Yan, W. Li, A.G. Aberle, S. Venkataraj, Textured AZO for thin-film Si solar cells: Towards understanding the effect of AZO film thickness on the surface texturing properties, *Procedia Eng.* **139** (2016) 134–139.
- [32] M.L. Hitchman, K.F. Jensen, *Chemical Vapor Deposition: Principles and Applications*, Academic Press, London (1993).
- [33] H.O. Pierson, *Handbook of Chemical Vapor Deposition: Principles, Technology and Applications*, Noyes Publication, Westwood, New Jersey (1992).
- [34] D.M. Dobkin, M.K. Zuraw, *Principles of Chemical Vapor Deposition*, Springer Netherlands, Dordrecht (2003).
- [35] Y. Hirose, Y. Terasawa, Synthesis of diamond thin films by thermal CVD using organic compounds. *Jpn. J. Appl. Phys.* **25** (1986) L519–L521.
- [36] L. Ding et al., New generation transparent LPCVD ZnO electrodes for enhanced photocurrent in micromorph solar cells and modules, *IEEE J. Photovolt.* **2** (2012) 8893.
- [37] C.H. Lee, D.W. Kim, Preparation of Al doped ZnO thin films by MOCVD using ultrasonic atomization, *J. Electroceramics* **33** (2014) 12–16.
- [38] R. Pandey, S. Yuldashev, H.D. Nguyen, H.C. Jeon, T.W. Kang, Fabrication of aluminium doped zinc oxide (AZO) transparent conductive oxide by ultrasonic spray pyrolysis, *Curr. Appl. Phys.* **12** (2012) S56–S58.

### **Références du chapitre III**

- [1] J. Livage, J. Lemerle, Transition metal oxide gels and colloids, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **12** (1982) 103–122
- [2] P. J. Flory, Molecular size distribution in three dimensional polymers, *J. Am. Chem.* **63** (1941) 3083.
- [3] A. C. Pierre, Introduction aux procédés sol-gel, FORCERAM, ed. Septima. (1992), Paris.
- [4] J. Livage, Les procédés sol-gel–The sol-gel process, *Revue VERRE* **6** (2000).
- [5] J.J. Ebelman, Untersuchungen uber die verbindungen der borsaure und kieselsaure mitaether, *Ann.* **57** (1846) 319–355.
- [6] R.C. Mehrotra, Synthesis and reactions of metal alkoxides, *J. Non Cryst. Solids* **100** (1988) 1–15.
- [7] L. Znaidi, G.J.A.A. Soler Illia, S. Benyahia, C. Sanchez, A.V. Kanaev, Oriented ZnO thin films synthesis by sol-gel process for laser application. *Thin solid Films* **428** (2003) 257–262.
- [8] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, F. Babonneau, Chemical modification of alcoxide precursors, *J. Non Cryst. Solids* **100** (1988) 65–76.
- [9] D. Gallagher, T.A. Ring, Sol-gel processing of ceramic films, *Chimia* **43** (1989) 298–304.
- [10] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, Sol-gel chemistry of transition metal oxides, *Prog. Solid. State Ch.* **18** (1988) 259–341.
- [11] B.E. Yoldas, Modification of polymer-gel structures, *J. Non Cryst. Solids* **63** (1984), 145–154.
- [12] E.J.A. Pope, J.D. Mackenzie, Sol-gel processing of silica: II. The role of the catalyst, *J. Non Cryst. Solids* **87** (1986) 185–198.
- [13] D. Meyerhofer, Characteristics of resist films produced by spinning, *J. Appl. Phys.* **49** (1978) 3993–3997.
- [14] V.G. Levich, *Physicochemical hydrodynamics*, Englewood Cliffs, N.J., Prentice-Hall, (1962).
- [15] H. Schmidt, M. Mennig, *Wet coating technologies for glass, the sol-gel gateway* (2000).
- [16] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel Processing*, Academic Press, Harcourt Brace Jovanovich (1990).
- [17] S. Kumar, F. Singh, A. Kapoor, Synthesis and characterization of nano-crystalline ZnO quantum dots via sol-gel route for dye-sensitized solar cells, *IJRTE* **4** (2014) 25–29.

- [18] L. Znaidi, T. Touam, D. Vrel, N. Souded, S. Ben Yahia, O. Brinza, A. Fischer, A. Boudrioua, ZnO thin films Synthesize by sol-gel process for photonic applications, *Acta Phys. Pol. A* **121** (2012) 165–168.
- [19] A. Farooq, M. Kamran, Effect of sol concentration on structural and optical bahavior of ZnO thin films prepared by sol-gel spin coating, *IJAPM* **2** (2012) 430–432.
- [20] J. Zhang, L.-D. Sun, J.-L. Yin, H.-L. Su, C.-S. Liao, C.-H. Yan, Control of ZnO morphology via a simple solution route, *Chem. Mater.* **14** (2002) 4172–4177.
- [21] F. Cailland, A. Smith, J.F. Baumard, Deposition of ZnO films on polycrystalline alumina substrates by spray pyrolysis, *J. Eur. Ceram. Soc.* **6** (1990) 313–316.
- [22] Y. Kavanagh, D.C. Cameron, Zinc sulphide thin films produced by sulfidation of sol-gel deposited zinc oxide, *Thin Solid Films* **398–399** (2001) 24–28.
- [23] Y. Takahashi, M. Kanamori, A. Kondoh, H. Minoura, Y. Ohya, Photoconductivity of ultrathin zinc oxide films, *Jpn. J. App. Phys.* **33** (1994) 6611.
- [24] F.E. Ghodsi, H. Absalan, Comparative study of ZnO thin films prepared by different sol-gel route, *Acta Phys. Pol. A* **118** (2010) 65–663.
- [25] K.Y. Chong, N. Muti, S.R. Ramanan, Electricity and optical studies of ZnO : Ga thin films fabricated via sol-gel technique, *Thin Solid Films* **400** (2002) 142–146.
- [26] R.F. Silva, M.E.D. Zaniquelli, Morphology of nanometric size particulate aluminium zinc oxide films, *Colloid. surface. A* **198–200** (2002) 551–558.
- [27] A.K. Zak, M.E. Abrishami, W.H. Abd. Majid, R. Yousefi, S.M. Hosseini, Effects of annealing temperature on some structural and optical properties of ZnO nanoparticles prepared by a modified sol-gel combustion method. *Ceram. Inter.* **37** (2011) 393–398.
- [28] Z. Li, W. Gao, ZnO thin films with DC and RF reactive sputtering, *Mater. Lett.* **58** (2004) 1363–1370.
- [29] W.L. Bragg, The diffraction of short electromagnetic waves by a crystal, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **17** (1913) 43–57.
- [30] J. I. Langford, A.J.C. Wilson, Scherrer after sixty years: a survey and some new results in the determination of crystallite size, *J. Appl. Cryst.* **11** (1978) 102–113.
- [31] E. Smith, G. Dent, Modern Raman spectroscopy – A practical approach, *J. Raman Spectrosc.* **36** (2005) 835–835.
- [32] C. Le Gressus, Microscopie électronique à balayage, *Techniques de l'Ingénieur* (1995).
- [33] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, The atomic force microscope, *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 930–933.

- [34] E.P. DeGarmo, J.T. Black, R.A. Kohser, *Materials and Processes in Manufacturing*, John Wiley & Sons, (2011).
- [35] D. Nečas, P. Klapetek, Gwyddion: open-source software for SPM data analysis, *Cent. Eur. J. Phys.* **10** (2012) 181–188.
- [36] E.H. Hall, On a new action of the magnet on electric currents, *Am. J. Math.* **2** (1879) 287–292.
- [37] R Swanepoel, Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **16** (1983) 1214–1222.
- [38] T.H. Gfroerer, Photoluminescence in analysis of surfaces and interfaces, R.A. Meyers (Ed.) *John Wiley & Sons Ltd. Encyclopedia of Analytical Chemistry* (2000).
- [39] R. Ulrich, R. Torge, Measurements of thin film parameters with a prism coupler, *Appl. Opt.* **12** (1973) 2901–2908.
- [40] S. Khodja, T. Touam, A. Chelouche, F. Boudjouan, D. Djouadi, Z. Hadjoub, A. Fischer, A. Boudrioua, Effects of stabilizer ratio on structural, morphological, optical and waveguide properties of ZnO nano-structured thin films by a sol-gel process, *Superlattice Microstruct.* **75** (2014) 485–495.

## **Références du chapitre IV**

- [1] A. Mohanta, J.G. Simmons Jr., G. Shen, S.M. Kim, P. Kung, H.O. Everitt, Al doping in ZnO nanowires enhances ultraviolet emission and suppresses broad defect emission, *J. Lumin.* **211** (2019) 264–270.
- [2] A. Pakdel, F. Ghodsi, Influence of drying conditions on the optical and structural properties of sol–gel-derived ZnO nanocrystalline films, *Pramana-J. Phys.* **76** (2011) 973–983.
- [3] S. Shariffudin, M. Mamat, S. Herman, M. Rusop, Influence of drying temperature on the structural, optical, and electrical properties of layer-by-layer ZnO nanoparticles seeded catalyst, *J. Nanomater.* **2012** (2012) 122.
- [4] L. Xu, X. Li, Y. Chen, F. Xu, Structural and optical properties of ZnO thin films prepared by sol–gel method with different thickness, *Appl. Surf. Sci.* **257** (2011) 4031–4037.
- [5] N. Fujimura, T. Nishihara, S. Goto, J. Xu, T. Ito, Control of preferred orientation for ZnOx films: control of self-texture, *J. Cryst. Growth* **130** (1993) 269–279.
- [6] M. Chen, Z.L. Pei, C. Sun, L.S. Wen, X. Wang, Surface characterization of transparent conductive oxide Al-doped ZnO films, *J. Cryst. Growth* **220** (2000) 254–262.
- [7] B.D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, second ed., Addison- Wesley Publishing Co., Reading, MA, (1978).
- [8] E.S. Tüzemen, S. Eker, H. Kavak, R. Esen, Dependence of film thickness on the structural and optical properties of ZnO thin films, *Appl. Surf. Sci.* **255** (2009) 6195–6200.
- [9] A. Mortezaali, O. Taheri, Z. Hosseini, Thickness effect of nanostructured ZnO thin films prepared by spray method on structural, morphological and optical properties, *Microelectron. Eng.* **151** (2016) 19–23.
- [10] K.D.A. Kumar, S. Valanarasu, A. Kathalingam, V. Ganesh, M. Shkir, S. AlFaify, Effect of solvents on sol–gel spin-coated nanostructured Al-doped ZnO thin films: a film for key optoelectronic applications, *Appl. Phys. A* **123** (2017) 801.
- [11] B. Zhu, J. Wang, S. Zhu, J. Wu, D. Zeng, C. Xie, Thickness study of AZO films by RF sputtering in Ar þ H2 atmosphere at room temperature, *Phys. Status Solidi* **209** (2012) 1251–1258.
- [12] J.-M. Myoung, W.-H. Yoon, D.-H. Lee, I. Yun, S.-H. Bae, S.-Y. Lee, Effects of thickness variation on properties of ZnO thin films grown by pulsed laser deposition, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** (2002) 28.

- [13] S. Al-Khawaja, B. Abdallah, S. Abou Shaker, M. Kakhia, Thickness effect on stress, structural, electrical and sensing properties of (0 0 2) preferentially oriented undoped ZnO thin films, *Compos. Interface.* **22** (2015) 221–231.
- [14] N. Akin, S.S. Cetin, M. Cakmak, T. Memmedli, S. Ozcelik, Effect of film thickness on properties of aluminum doped zinc oxide thin films deposition on polymer substrate, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **24** (2013) 5091–5096.
- [15] S.K. Sardana, A. Singh, S.K. Srivastava, D.K. Pandya, Growth and characterization of highly conducting Al-doped ZnO (AZO) thin films for optoelectronic applications, in: *AIP Conference Proceedings*, AIP Publishing (2018) 020001.
- [16] K.N. Tonny, R. Rafique, A. Sharmin, M.S. Bashar, Z.H. Mahmood, Electrical, optical and structural properties of transparent conducting Al doped ZnO (AZO) deposited by sol-gel spin coating, *AIP Adv.* **8** (2018) 065307.
- [17] M.S. Ghamsari, S. Alamdari, W. Han, H.-H. Park, Impact of nanostructured thin ZnO film in ultraviolet protection, *Int. J. Nanomedicine* **12** (2017) 207–216.
- [18] B. Kafle, B. Pokhrel, P. Lamichhane, Thickness dependence of optical and electrical properties of zinc oxide thin films, *SOJ Mater. Sci. Eng.* **4** (2016) 1–4.
- [19] M. Wang, E.J. Kim, S. Kim, J.S. Chung, I. Yoo, E.W. Hahn, S.H. Shin, C. Park, Optical and structural properties of sol–gel prepared Mg ZnO alloy thin films, *Thin Solid Films* **516** (2008) 1124–1129.
- [20] C.A. Parker, J.C. Roberts, S.M. Bedair, M.J. Reed, S.X. Liu, N.A. El-Masry, L.H. Robins, Optical band gap dependence on composition and thickness of  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 < x < 0.25$ ) grown on GaN, *Appl. Phys. Lett.* **75** (1999) 2566–2568.
- [21] T. Touam, M. Atoui, I. Hadjoub, A. Chelouche, B. Boudine, A. Fischer, A. Boudrioua, A. Doghmane, Effects of dip-coating speed and annealing temperature on structural, morphological and optical properties of sol-gel nano-structured  $\text{TiO}_2$  thin films, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **67** (2014) 30302.
- [22] L. Liu, Z. Mei, A. Tang, A. Azarov, A. Kuznetsov, Q.-K. Xue, X. Du, Oxygen vacancies: the origin of n-type conductivity in ZnO, *Phys. Rev. B* **93** (2016) 235305.
- [23] Y. Tu, S. Chen, X. Li, J. Gorbaciova, W.P. Gillin, S. Krause, J. Briscoe, Control of oxygen vacancies in ZnO nanorods by annealing and their influence on ZnO/ PEDOT: PSS diode behaviour, *J. Mater. Chem.* **6** (2018) 1815–1821.
- [24] T. Ganesh, K. Perumal, R. Kumar, N. Bhaskar, Effect of thickness on micro-structural and optical properties of Al-doped ZnO films prepared by sol-gel spin coating, *Nano Hybrids and Composites* **17** (2017) 171–178.

- [25] J. Ghosh, R. Ghosh, P. Giri, Tuning the visible photoluminescence in Al doped ZnO thin film and its application in label-free glucose detection, *Sens. Actuators B Chem.* **254** (2018) 681–689.
- [26] M.M.H. Farooqi, R.K. Srivastava, Enhanced UV–vis photoconductivity and photoluminescence by doping of samarium in ZnO nanostructures synthesized by solid state reaction method, *Optik* **127** (2016) 3991–3998.
- [27] A. Shah, M. Ahmad, S. Khan, U. Aziz, Z. Ali, A. Khan, A. Mahmood, The role of Al doping on ZnO nanowire evolution and optical band gap tuning, *Appl. Phys. A* **125** (2019) 713.
- [28] S.K. Mishra, S. Bayan, P. Chakraborty, R.K. Srivastava, Defect-dominated optical emission and enhanced ultraviolet photoconductivity properties of ZnO nanorods synthesized by simple and catalyst-free approach, *Appl. Phys. A* **115** (2014) 1193–1203.
- [29] H. Chen, J. Ding, Enhanced photoluminescence properties of Al doped ZnO films, in: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, IOP Publishing (2018) 012103.
- [30] C.H. Ahn, Y.Y. Kim, D.C. Kim, S.K. Mohanta, H.K. Cho, A comparative analysis of deep level emission in ZnO layers deposited by various methods, *J. Appl. Phys.* **105** (2009) 013502.
- [31] B. Cao, W. Cai, H. Zeng, Temperature-dependent shifts of three emission bands for ZnO nanoneedle arrays, *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 161101.
- [32] S. Vempati, J. Mitra, P. Dawson, One-step synthesis of ZnO nanosheets: a blue- white fluorophore, *Nanoscale Res. Lett.* **7** (2012) 470.
- [33] D. Mendil, F. Challali, T. Touam, A. Chelouche, A. Souici, S. Ouhenia, D. Djouadi, Influence of growth time and substrate type on the microstructure and luminescence properties of ZnO thin films deposited by RF sputtering, *J. Lumin.* **215** (2019) 116631.
- [34] H. Rotella, Y. Mazel, S. Brochen, A. Valla, A. Pautrat, C. Licitra, N. Rochat, C. Sabbione, G. Rodriguez, E. Nolot, Role of vacancy defects in Al doped ZnO thin films for optoelectronic devices, *J. Phys. D Appl. Phys.* **50** (2017) 485106.
- [35] A. Djurišić, Y. Leung, K. Tam, Y. Hsu, L. Ding, W. Ge, Y. Zhong, K. Wong, W. Chan, H. Tam, Defect emissions in ZnO nanostructures, *Nanotechnology* **18** (2007) 095702.
- [36] F. Boudjouan, A. Chelouche, T. Touam, D. Djouadi, Y. Ouerdane, Influence of Pb doping on the structural, morphological and optical properties of sol–gel ZnO thin films, *Mater. Sci. Semicon. Proc.* **41** (2016) 382–389.

- [37] A. Chelouche, T. Touam, M. Tazerout, F. Boudjouan, D. Djouadi, A. Doghmane, Low cerium doping investigation on structural and photoluminescence properties of sol-gel ZnO thin films, *J. Lumin.* **181** (2017) 448–454.
- [38] J. Li, J. Xu, Q. Xu, G. Fang, Preparation and characterization of Al doped ZnO thin films by sol-gel process, *J. Alloys Comp.* **542** (2012) 151–156.
- [39] P. Carvalho, P. Sampaio, S. Azevedo, C. Vaz, J.P. Espinós, V. Teixeira, J.O. Carneiro, Influence of thickness and coatings morphology in the antimicrobial performance of zinc oxide coatings, *Appl. Surf. Sci.* **307** (2014) 548–557.
- [40] Seo K-W, Shin H-S, Lee J-H, Chung K-B, Kim H-K The effects of thickness on the electrical, optical, structural and morphological properties of Al and Ga co-doped ZnO films grown by linear facing target sputtering, *Vacuum* **101**(2014) 250–256.
- [41] K.-W. Seo, H.-S. Shin, J.-H. Lee, K.-B. Chung, H.-K. Kim, Thickness dependence of structural, optical and electrical properties of ZnO:Al films prepared on flexible substrates, *Appl. Surf. Sci.* **183** (2001) 137–142.
- [42] G.-X. Liang, P. Fan, X.-M. Cai, D.-P. Zhang, Z.-H. Zheng, The influence of film thickness on the transparency and conductivity of Al-doped ZnO thin films fabricated by ion-beam sputtering, *Electr. Mater.* **40** (2011) 267–273.
- [43] J.-H. Lee, Effects of sputtering pressure and thickness on properties of ZnO:Al films deposited on polymer substrates, *J. Electroceram.* **23** (2009) 512–518.
- [44] M.-C. Jun, S.-U. Park, K.-J. Lee, B.-M. Moon, J.-H. Koh, The microstructure of Al-doped ZnO thin films by a sol-gel dip-coating method, *J. Ceram. Process. Res.* **13** (2012) 721–724.
- [45] C. Guillén, J. Herrero, Structural and plasmonic characteristics of sputtered SnO<sub>2</sub>:Sb and ZnO:Al thin films as a function of their thickness, *J. Mater. Sci.* **51** (2016) 7276–7285.
- [46] P. Popielarski, K. Paprocki, W. Bała, A. Banaszak-Piechowska, K. Walczyk, K. Fabisiak, M. Szybowicz, Raman and impedance spectroscopy of blend polycarbonate and zinc oxide layers grown by sol-gel method, *Solid State Phenomena* **200** (2013) 22–26.
- [47] R.N. Gayen, K. Sarkar, S. Hussain, R. Bhar, A.K. Pal, ZnO films prepared by modified sol-gel technique, *Indian J. Pure Appl. Phys.* **49** (2011) 470–477.
- [48] A. Hastir, R.L. Opila, N. Kohli, Z. Onuk, B. Yuan, K. Jones, Virpal, R.C. Singh, Deposition, characterization and gas sensors application of RF magnetron-sputtered terbium-doped ZnO films, *J. Mater. Sci.* **52** (2017) 8502–8517.
- [49] K.A. Alim, V.A. Fonoberov, A. A. Balandin, Origin of the optical phonon frequency shifts in ZnO quantum dots, *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) 053103.

- [50] A. Umar, Y.B. Hahn, Aligned hexagonal coaxial-shaped ZnO nanocolumns on steel alloy by thermal evaporation, *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 173120.
- [51] R.N. Gayen, R. Bhar, A.K. Pal, Synthesis and characterization of vertically aligned ZnO nanorods with controlled aspect ratio, *Indian J. Pure Appl. Phys.* **48** (2010) 385–393.
- [52] A. Ahmed, T. Ali, M.N. Siddique, A. Ahmad, P. Tripathi, Enhanced room temperature ferromagnetism in Ni doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles: A comprehensive study, *J. Appl. Phys.* **122** (2017) 083906.
- [53] Chelouche, T. Touam, M. Tazerout, F. Boudjouan, D. Djouadi, A. Doghmane, Effect of Li codoping on highly oriented sol-gel Ce-doped ZnO thin films properties, *J. Lumin.* **181** (2017) 331–336.
- [54] F. Wang, M.Z. Wu, Y.Y. Wang, Y.M. Yu, X.M. Wu, L.J. Zhuge, Influence of thickness and annealing temperature on the electrical, optical and structural properties of AZO thin films, *Vacuum* **89** (2013) 127–131.
- [55] M. Kumar, A. Kanjilal, T. Som, Effect of grain-boundaries on electrical properties of n-ZnO:Al/p-Si heterojunction diodes, *AIP Advances* **3** (2013) 092126.
- [56] J.-M. Myoung, W.-H. Yoon, D.-H. Lee, I. Yun, S.-H. Bae, S.-Y. Lee, Effects of thickness variation on properties of ZnO thin films grown by pulsed laser deposition, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** (2002) 28–31.
- [57] S.S. Shariffudin, M. Salina, S.H. Herman, M. Rusop, Thickness effect on stress, structural, electrical and sensing properties of (002) preferentially oriented undoped ZnO thin films, *Compos. Interface.* **22** (2015) 221–231.
- [58] S.S. Shariffudin, M. Salina, S.H. Herman, M. Rusop, Effect of film thickness on structural, electrical, and optical properties of sol-gel deposited layer-by-layer ZnO nanoparticles, *Trans. Electr. Electron. Mater.* **13** (2012) 102–105.
- [59] N. Akin, S.S. Cetin, M. Cakmak, T. Memmedli, S. Ozcelik, Effect of film thickness on properties of aluminum doped zinc oxide thin films deposition on polymer substrate, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **24** (2013) 5091–5096.
- [60] G. Kaur, A. Mitra, K.L. Yadav, Pulsed laser deposited Al-doped ZnO thin films for optical applications, *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.* **25** (2015) 12–21
- [61] S.-S. Lin, J.-L. Huang, The effect of thickness on the properties of heavily Al-doped ZnO films by simultaneous rf and dc magnetron sputtering, *Ceram. Int.* **30** (2004) 497–501.
- [62] B.L. Zhu, X.H. Sun, S.S. Guo, X.Z. Zhao, J. Wu, R. Wu, J. Liu, Effect of thickness on the structure and properties of ZnO thin films prepared by pulsed laser deposition, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45** (2006) 7860–7865.

- [63] S. Mridha, D. Basak, Effect of thickness on the structural, electrical and optical properties of ZnO films, *Mater. Res. Bull.* **42** (2007) 875–882.
- [64] H. Mahdhi, J.L. Gauffier, K. Djessas, Z. Ben Ayadi, Thickness dependence of properties Ga-doped ZnO thin films deposited by magnetron sputtering, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **28** (2017) 5021–5028.
- [65] R.S. Sreedharan, V. Ganesan, C.P. Sudarsanakumar, K. Bhavsar, R. Prabhu, V.P.M. Pillai, Highly textured and transparent RF sputtered Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped ZnO films, *Nano Rev.* **6** (2015) 26759.
- [66] N. Tigau, V. Ciupina, G. Prodan, Structural, optical and electrical properties of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films with different thickness, *J. Optoelectron. Adv. M.* **8** (2006) 37–42.
- [67] J. Xu, Z. Yang, H. Wang, X. Zhang, Structural evolution, electrical and optical properties of AZO films deposited by sputtering ultra-high density target, *Bull. Mater. Sci.* **37** (2014) 895–902.
- [68] M. Suche, S. Christoulakis, M. Katharakis, N. Vidakis, E. Koudoumas, Influence of thickness and growth temperature on the optical and electrical properties of ZnO thin films, *Thin Solid Films* **517** (2009) 4303–4306.
- [69] C.E. Kim, P. Moon, S. Kim, J.-M. Myoung, H.W. Jang, J. Bang, I. Yun, Effect of carrier concentration on optical bandgap shift in ZnO:Ga thin films, *Thin Solid Films* **518** (2010) 6304–6307.
- [70] J. Colanduoni, D. Nikolov, H. Xu, Multi-mode hybrid plasmonic waveguides with enhanced confinement and propagation, *Plasmonics* **11** (2016) 763–769.
- [71] N. Cherroret, A. Chakravarty, A. Kar, Temperature-dependent refractive index of semiconductors. *J. Mater. Sci.* **43** (2008) 1795–1801.
- [72] M. Brindza, R.A. Flynn, J.S. Shirk, G. Beadie, Thin sample refractive index by transmission spectroscopy, *Opt. Express* **22** (2014) 28537–28552.
- [73] G.E. Jellison Jr, L.A. Boatner, J.D. Budai, B.-S. Jeong, D.P. Norton, Spectroscopic ellipsometry of thin film and bulk anatase (TiO<sub>2</sub>), *J. Appl. Phys.* **93** (2003) 9537.
- [74] P.K. Tien, R. Ulrich, Theory of prism-film coupler and thin-film light guides, *J. Opt. Soc. Am.* **60** (1970) 1325–1337.
- [75] A. Namoune, T. Touam, A. Chelouche, Thickness, annealing and substrate effects on structural, morphological, optical and waveguiding properties of RF sputtered ZnO thin films, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **28** (2017) 12207–12219.
- [76] R. Ulrich, R. Torge, Measurement of thin film parameters with a prism coupler, *Appl. Opt.* **12** (1973) 2901–2908.

- [77] K. Qiu, Y. Zhao, Y. Gao, X. Liu, X. Ji, S. Cao, J. Tang, Y. Sun, D. Zhang, B. Feng, X. Xu, Refractive index of a single ZnO microwire at high temperatures, *Appl. Phys. Lett.* **104** (2014) 081109.

## LISTE DES PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS

### Publication Internationales :

- 1- A. Chelouche, T. Touam, **K. Necib**, L. Ouarez, F. Challali, D. Djouadi, “Investigation of the effects of drying process on microstructural and luminescence properties of Al-doped ZnO thin films”, Journal of Luminescence **219** (2020) 116891
- 2- **K. Necib**, T. Touam, A. Chelouche, L. Ouarez, D. Djouadi, B. Boudine “Investigation of the effects of thickness on physical properties of AZO sol-gel films for photonic device applications”, Journal of Alloys and Compounds **735** (2018) 2236–2246.

### Communications Internationales :

1. **K. Necib**, T. Touam, A. Chelouche, L. Ouarez, D. Djouadi, L. Hammiche, “Effect of thickness on physical and waveguiding properties of nanostructured AZO thin films by a sol-gel dip-coating method”, Applied Nanotechnology and Nanoscience International Conference – ANNIC 2017, OCT 18-20, Rome, Italy (2017).