



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

**Elaboration et caractérisation de mono et multicouches à base
d'oxydes métalliques par procédé plasma pour l'optoélectronique
et la photonique**

Présentée par: MENDIL Djelloul

Directeur de Thèse :

TOUAM Tahar

Prof. UBM-Annaba

Co-Directeur de Thèse :

CHALLALI Fatiha

Dr. Université Sorbonne
Paris Nord

Membres du jury:

DOGHMANE Abdellaziz

Président

Prof. UBM-Annaba

HAMDI Rachid

Examineur

Prof. Université de Guelma

BOUDINE Boubekour

Examineur

Prof. Université Constantine 1

GHERS Mokhtar

Examineur

Prof. UBM-Annaba

Année universitaire : 2022/2023

Dédicace

Je dédie cet ouvrage :

A mon épouse et mes enfants qui m'ont soutenu, encouragé et pour leur patience durant toutes ces années,

A mes parents qui ont cru en moi et pour leur bienveillance tout au long de mon parcours,

A ma sœur, ma famille, mes proches et mes amis.

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué en partenariat avec Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux (LSPM) de l'Université Sorbonne Paris Nord, France.

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 fait bénéficier 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 aussi mes remerciements les plus profonds à ma co-directrice de thèse Fatiha CHALLALI, Maître de conférences à l'Université Sorbonne Paris Nord pour sa précieuse aide pour la réalisation des dépôts de couches minces 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 reconnaissant à la respectueuse personne Monsieur Rachid HAMDI, 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 reconnaissant à Monsieur Boubekour BOUDINE professeur 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 et des remarques pertinentes sur mon travail de thèse.

Toutes mes gratitudes vont aussi à Monsieur Mokhtar GHERS professeur à l'Université Badji Mokhtar-Annaba d'avoir accepté de juger ce travail et d'être membre de jury de ma soutenance de thèse.

J'adresse aussi mes remerciements à Monsieur Azzedine CHELOUCHE, Professeur à l'Université de Bejaia et Directeur du Département de Physique pour ses précieuses aides sur les travaux de caractérisations de mes échantillons et pour ses conseils avisés.

ملخص

يهدف هذا العمل إلى تحضير أفلام رقيقة من أكسيد الزنك (ZnO) وأفلام متعددة الطبقات (AZO/Cu/AZO) بطريقة الرش المغناطيسي الترددي التواتري أحادي البؤرة وكذا دراسة آثار السمك، نوع الركيزة والتسخين على خواصها الفيزيائية وأدائها كمضيء وكأكسيد ناقلية شفافة (TCO).

في الجزء الأول من هذا العمل، تمت دراسة تأثير نوع الركيزة (زجاج، كوارتز، SiO_2/Si) وسمك الفيلم (150 و 300 nm) على الخواص الفيزيائية وخاصة منها اضاءة أفلام (ZnO) بواسطة مختلف تقنيات التوصيف. فبينت تحاليل حيود أشعة X (XRD) أن كل الأفلام تعرض البنية البلورية السداسية وارتزيت وأن الفيلم ذو السمك 150 nm المحضر على الركيزة SiO_2/Si تعطي بنية ذات أفضل نوعية بلورية و، بتوجيه مفضل وفق المستوى (002) طوال المحور c بينما عند السمك 300 nm لوحظ أكبر حجم البلورة أهم شدة القمة (002) حصلنا مع الركيزة من الكوارتز. كما بين المسح المجهر الإلكتروني (SEM) والقوة الذرية المجهرية (AFM) أن حجم الحبيبة وخشونة السطح تتأثر بازدياد السمك ومع سطوح ملساء على ركيزة الكوارتز. كما أظهرت قياسات فوق البنفسجية-المرئية أن معدل النفاذية في المجال المرئي ينخفض مع السمك لكل الأفلام مع نفاذية أفضل على ركيزة الكوارتز (84.35%)، أما فجوة الطاقة الضوئية فهي تنخفض بازدياد السمك. وبينت أطيف الفوتواضائية (PL) أن الانبعاث الأقوى للأفلام (ZnO) يتعلق بكيفية ترسب السمك حيث لوحظ ذلك بالنسبة لركيزة الكوارتز. وأكدت النتائج المتحصلة عليها أن الدور المهم للركيزة وسمك الفيلم الملاحظ على تحسن البلورة والخواص الفوتواضائية لأفلام (ZnO).

أما في الجزء الثاني، فقد تم فحص أثر سمك (0, 4, 7, 10 and 13) nm Cu، نوع الركيزة (زجاج، كوارتز) وكذا درجة حرارة التسخين ($400, 500 \text{ }^\circ\text{C}$) على الخواص الفيزيائية وخاصة منها الضوئية والكهربائية للأفلام المتعددة الطبقات. حيث بين تحليل (XRD) أن كل الأفلام تتبلور لدى البنية السداسية وارتزيت مع الاتجاه المفضل وفق المستوى (002). كما شهد أكبر حجم للبلورة وأهم شدة للقمة (002) بالنسبة للركيزة الكوارتز وسمك Cu وبأضعف خشونة تقدر ب 7 nm، بينما لم تتأثر فجوة الطاقة الضوئية للأفلام لا بسمك Cu ولا أيضا بنوع الركيزة. وبينت أطيف الفوتواضائية، أن أضواء الانبعاث تأثرت بنوع الركيزة وسمك Cu. أظهرت القياسات الكهربائية أن المقاومة تنخفض بازدياد سمك Cu فيما كثافة حاملات الشحنة تزداد. كشف أيضا شكل حساب الجدارية أن ركيزة الزجاج تعطي أحسن أشكال للجدارية بقيمة عظمى تقدر ب $1.97 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ عند سمك Cu يقدر ب 13 nm. يؤدي التسخين في مناخ الجوي للفيلم المتعدد الطبقات (AZO/Cu/AZO) إلى تحسين النوعية البلورية والانبعاث الفوق بنفسجي وكذا انخفاض في الانبعاث في المجال المرئي وفجوة الطاقة الضوئية، أمام التدهور الكلي لأشكال الجدارية. أظهرت هذه النتائج أن أفلام المتعددة الطبقات المحضرة عند درجة حرارة الغرفة على ركيزة الزجاج تعطي أفضل أداء كهروضوئي للمواد (TCO).

كلمات مفتاحية: أفلام الرقيقة من (ZnO)، أفلام المتعددة الطبقات، سمك الفيلم، فوتواضائية (PL)، درجة حرارة التسخين، شكل الجدارية، المواد (TCO).

Abstract

The objective of this work is the preparation, at room temperature, of ZnO thin films AZO/Cu/AZO multilayer films by confocal RF magnetron sputtering, and the study of effects of the thickness, substrate type and annealing on their physical properties and their performances as luminescent and TCO materials, respectively.

In a first part of this work, the effect of substrate type (glass, quartz, SiO₂/Si) and the film thickness (150 and 300 nm) on the physical properties, in particular, luminescence of ZnO films was studied using different characterization techniques. X-ray diffraction (XRD) analysis shows that all films exhibit the hexagonal wurtzite crystal structure. The 150 nm thick film prepared on SiO₂/Si substrate gives better crystal quality and strong preferential orientation (002) along the c-axis, while at 300 nm, a larger crystallite size and a more intense (002) peak are obtained with the quartz substrate. Scanning electron (SEM) and atomic force (AFM) microscopies show that grain size and surface roughness increase with thickness, with smoother surfaces on the quartz substrate. UV-visible measurements show that the average transmittance in the visible region decreases with thickness for all films, with better transmittances on the quartz substrate (84.35%). Moreover, the optical band gap decreases with increasing thickness. Photoluminescence (PL) spectra show that the emission from ZnO films strongly depends on the deposition thickness, where the most intense emissions come from films deposited on quartz. These results confirm the important role of substrate and film thickness in enhancing the crystalline and PL properties of ZnO films.

In a second part, the effect of Cu thickness (0, 4, 7, 10 and 13 nm), substrate type (glass, quartz) and annealing temperature (400, 500 °C) on the physical properties, in particular optical and electrical, of AZO/Cu/AZO multilayer films have been examined. XRD analysis indicates that all the films crystallize in the hexagonal wurtzite structure, with a (002) preferential orientation. The largest crystallite size and the strongest (002) peak intensity are obtained with the quartz substrate and a Cu thickness of 7 nm. The AFM images show that the surface roughness depends on the Cu thickness, with lower roughness at 7 nm thickness. The transmission spectra show that the transmittance of all the films depends on the Cu thickness, and that the energy band gap is not affected by the Cu thickness nor by the substrate type. The PL spectra show that the light emissions from films are affected by the substrate type and the Cu thickness. Electrical measurements indicate that the resistivity decreases with Cu thickness while the carrier density increases. The figure of merit calculation reveals that the glass substrate gives the best figures of merit, with a maximum value of $1.97 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ obtained at 13 nm Cu thickness. The annealing under air atmosphere of the AZO/Cu/AZO multilayer films leads to the improvement of the crystalline quality and the UV emission, but also to the decrease of the visible emission and the energy band gap, but above all to the degradation of figures of merit. These results reveal that the multilayer films prepared at room temperature on a glass substrate give the best electro-optical performance for TCO.

Keywords: ZnO thin films, Multilayer films, Substrate type, Film thickness, Photoluminescence, Annealing temperature, Figure of merit, TCO.

Résumé

L'objectif de ce travail de recherche consiste à préparer à température ambiante, par pulvérisation magnétron RF confocale, des films minces de ZnO et des structures multicouches d'AZO/Cu/AZO et d'étudier ensuite les effets de l'épaisseur de dépôt, de la nature du substrat et du recuit sur leurs propriétés physiques et leurs performances respectives comme matériaux luminescent et TCO.

Dans une première partie de ce travail, l'effet de la nature du substrat (verre, quartz, SiO₂/Si) et de l'épaisseur du film (150 et 300 nm) sur les propriétés physiques, notamment de luminescence des films de ZnO a été étudié à l'aide de différentes techniques de caractérisation. L'analyse par la diffraction des rayons X (DRX) montre que tous les films présentent la structure cristalline hexagonale wurtzite. Le film de 150 nm d'épaisseur sur le substrat de SiO₂/Si donne une meilleure qualité cristalline et une forte orientation préférentielle (002) le long de l'axe *c*, tandis qu'à 300 nm, une plus grande taille des cristallites et intensité du pic (002) sont obtenus avec le substrat de quartz. Les microscopies électronique à balayage (MEB) et à force atomique (AFM) montrent que la taille des grains et la rugosité de surface augmente avec l'épaisseur, avec des surfaces plus lisses sur le substrat de quartz. Les mesures UV-visible montrent que la transmittance moyenne dans la région visible, pour tous les films, décroît avec l'épaisseur, avec de meilleurs transmittances sur le substrat de quartz (84,35%), et le gap optique décroît avec l'épaisseur. Les spectres de photoluminescence (PL) montrent que l'émission des films minces de ZnO dépend fortement de l'épaisseur de dépôt, où des émissions plus intenses sont observées dans les films déposés sur quartz. Ces résultats témoignent du rôle important du substrat et de l'épaisseur du film dans la détermination des propriétés cristallines et de PL des films de ZnO.

Dans une deuxième partie, l'effet de l'épaisseur de Cu (0, 4, 7, 10 et 13 nm), du type de substrat (verre, quartz) et de la température de recuit (400, 500 °C) sur les propriétés physiques, notamment optiques et électriques des structures multicouches d'AZO/Cu/AZO a été examiné. L'analyse DRX indique que tous les films cristallisent dans la structure hexagonale wurtzite, avec une orientation préférentielle (002). La plus grande taille des cristallites et la plus forte intensité du pic (002) sont obtenues avec le substrat de quartz et une épaisseur de Cu de 7 nm. Les images AFM montrent que la rugosité de surface dépend de l'épaisseur de Cu avec un minimum à 7 nm d'épaisseur. Les spectres de transmission montrent que la transmittance de tous les films dépend de l'épaisseur de Cu, et que l'énergie du gap n'est pas affectée par l'épaisseur de Cu ni par la nature du substrat. Les spectres PL montrent que les émissions des films sont affectées par le type de substrat et l'épaisseur de Cu. Les mesures électriques indiquent que la résistivité décroît avec l'épaisseur de Cu tandis que la densité des porteurs augmente. Le calcul de la figure de mérite révèle que le substrat de verre donne les meilleures figures de mérites, avec une valeur maximale de $1,97 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ obtenue à 13 nm d'épaisseur de Cu. Le recuit sous atmosphère d'air des structures multicouches d'AZO/Cu/AZO conduit à l'amélioration de la qualité cristalline et de l'émission UV, mais aussi à la diminution de l'émission visible et de l'énergie du gap, mais surtout à la dégradation des figures de mérites. Ces résultats révèlent que les structures multicouches préparées à température ambiante sur substrat de verre donnent les meilleures performances électro-optiques pour TCO.

Mots clés : Films minces ZnO, Structures multicouches, Nature du substrat, Epaisseur du film, Photoluminescence, Traitement thermique, Figure de mérite, TCO.

Table des matières

	Page
ملخص.....	.i
Abstract	ii
Résumé	iii
Table des matières	iv
Liste des figures	viii
Liste des tableaux	xiii
Liste des abréviations et symboles	xiv
INTRODUCTION GENERALE	01
CHAPITRE I : ÉTAT DE L'ART SUR LE ZnO ET SES PROPRIETES.....	04
I.1 Introduction.....	04
I.2 Généralités sur l'oxyde de Zinc	04
I.3 Propriétés de base de ZnO	05
I.3.1 Structure cristalline	06
I.3.2 Propriétés optiques.....	07
I.3.2.1 Structure électronique de bande.....	11
I.3.2.2 Les défauts dans le ZnO.....	11
I.3.2.3 La luminescence dans le ZnO	14
I.3.2.4 Processus et types de recombinaisons radiatives	15
I.3.2.5 Composantes du spectre du ZnO	17
I.3.3 Propriétés électriques	19
I.3.3.1 Conductivité électrique	20
I.3.3.2 Corrélations entre les propriétés optiques et électriques.....	21
I.4 Dopage du ZnO	22
I.4.1 Dopage de type n et de type p	22
I.4.2 Dopage par l'aluminium	23
I.5 Structures multicouches oxyde-métal-oxyde à base de ZnO	24
I.5.1 Contact métal-oxyde (Cu-AZO)	26
I.6 Applications du ZnO	27
I.6.1 Diodes électroluminescentes.....	27
I.6.2 Cellules solaires	28

I.6.3 Réflecteur IR et verre à faible émissivité.....	29
I.6.4 Photocatalyse	30
I.6.5 Capteurs / détecteurs	30
I.7 Conclusion	32
CHAPITRE II : TECHNIQUES ET PROCEDURES EXPERIMENTALES	33
II.1 Introduction	33
II.2 Couches minces et méthodes de dépôt.....	34
II.2.1 Modes de croissance	35
II.2.2 Techniques de dépôt par voie chimique	37
II.2.3 Techniques de dépôt par voie physique.....	38
II.2.3.1 Pulvérisation cathodique.....	38
II.2.3.1.1 Pulvérisation cathodique en courant continu.....	39
II.2.3.1.2 Pulvérisation cathodique radio fréquence.....	40
II.2.3.2 Pulvérisation cathodique réactive	41
II.2.3.3 Pulvérisation cathodique magnétron	42
II.2.3.3.1 Effet magnétron	43
II.2.3.3.2 Processus physiques mis en jeu lors de la pulvérisation et du dépôt.....	45
II.3 Dispositifs et procédures expérimentales	52
II.3.1 Description du dispositif expérimental.....	52
II.3.2 Préparation des échantillons	55
II.3.2.1 Etapes de nettoyage des substrats	55
II.3.2.2 Elaboration des films de ZnO	56
II.3.2.3 Elaboration des structures multicouches d'AZO/Cu/AZO.....	56
II.3.2.4 Traitement thermique	57
II.4 Techniques de caractérisation	58
II.4.1 Diffraction des rayons X	58
II.4.2 Microscopie électronique à balayage	60
II.4.3 Microscopie à force atomique	62
II.4.4 Spectrophotométrie UV-Visible-NIR	65
II.4.5 Spectroscopie de photoluminescence	69
II.4.6 Mesures par effet Hall	70
II.5 Conclusion	73

CHAPITRE III : EFFET DU TYPE DE SUBSTRAT ET DE L'ÉPAISSEUR DU FILM SUR LES PROPRIÉTÉS DE ZnO	74
III.1 Introduction	74
III.2 Résultats et discussions	74
III.2.1 Analyse structurale	74
III.2.2 Analyse de la morphologie et topographie de surface	76
III.2.3 Etude des propriétés optiques.....	79
III.2.3.1 Transmittance et gap optique	79
III.2.3.2 Photoluminescence.....	81
III.3 Conclusion	85
CHAPITRE IV : ETUDE ET CARACTÉRISATION DE STRUCTURES MULTICOUCHES AZO/Cu/AZO	87
IV.1 Introduction	87
IV.1.1 Choix des paramètres de dépôt	88
IV.2 Etude des structures multicouches AZO/Cu/AZO	89
IV.2.1 Etude microstructurale de AZO/Cu/AZO	89
IV.2.2 Analyse de la topographie de surface	91
IV.2.3 Analyse des propriétés optiques.....	94
IV.2.3.1 Transmittance et bande interdite	94
IV.2.3.2 Photoluminescence.....	97
IV.2.4 Etude des propriétés électriques.....	98
IV.3 Conclusion	101
CHAPITRE V : EFFET DE LA TEMPÉRATURE DE RECUIT SUR LES PROPRIÉTÉS DES MULTICOUCHES AZO/Cu/AZO	102
V.1 Introduction	102
V.2 Résultats et discussions	102
V.2.1 Propriétés structurales	102
V.2.2 Propriétés morphologiques.....	106
V.2.3 Propriétés optiques	110
V.2.3.1 Transmittance et bande interdite	110
V.2.3.2 Photoluminescence.....	115
V.2.4 Propriétés électriques	117
V.3 Conclusion	120

CONCLUSION GENERALE	122
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	126
LISTE DES PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS	152

Liste des figures

	Page
Figure I.1 : Photographie de cristaux macroscopiques de ZnO (zincite).....	05
Figure I.2 : Différentes structures du ZnO : (a) Wurtzite, (b) Zinc blende, (c) RockSalt.....	06
Figure I.3 : Diagramme de diffraction des rayons X d'une poudre de ZnO	06
Figure I.4 : Schéma de l'ensemble air/couche/substrat avec les multiples réflexions d'un faisceau incident induisant le phénomène d'interférence dans la couche mince	08
Figure I.5 : (a) Transmittances des substrats de verre et de quartz et des films d'AZO/verre et d'AZO/quartz, mesurées par rapport à l'air et par rapport aux substrats et (b) spectres caractéristiques de réflexion, de transmission et d'absorption pour une couche mince de ZnO:Al ..	09
Figure I.6 : Spectres de réflectance de certains métaux	10
Figure I.7 : (a) Structure électronique de bande du ZnO [20] et (b) levée de dégénérescence des états 2p de l'oxygène.....	11
Figure I.8 : Illustration schématique des différents défauts ponctuels dans un cristal	12
Figure I.9 : Schéma des possibilités de recombinaison radiative et des niveaux d'énergie généralement observés dans la bande interdite de ZnO	13
Figure I.10 : Illustration de la déformation de l'échantillon sous l'effet des contraintes après formation de la couche mince	14
Figure I.11 : Spectre de photoluminescence à température ambiante des couches mince de ZnO dopées par des nanoparticules de Mn, illustrant les bandes d'émission dans l'UV et dans le visible	15
Figure I.12 : Spectre PL basse température d'un film de ZnO montrant (a) les régions de bord de bande et de luminescence visible et (b) les transitions associées aux excitons libres (FX), aux excitons liés à un donneur (DX), à deux électrons satellites (TES), aux paires donneurs-accepteurs (DAP) et aux répliques phonons (LO)	18
Figure I.13 : Schéma de structure en bandes d'énergie des trois états électriques possibles des matériaux : Isolants, Semi-conducteurs et Métaux	20
Figure I.14 : Illustration schématique du dopage par substitution dans un cristal de type n	23
Figure I.15 : Représentation schématique (a) d'une structure multicouche AZO/Cu/AZO et (b) de sa résistance électrique équivalente	25
Figure I.16 : Diagramme schématique d'énergie de bande d'AZO et de Cu (a) avant contact entre Cu et AZO et (b) après contact.....	26

Figure I.17 : Diagramme de LED à (a) hétérojonction n-ZnO/p-GaN sur substrat d'Al ₂ O ₃ et à (b) homojonction n-ZnO/p-ZnO.....	28
Figure I.18 : Schémas d'exemple d'utilisation du ZnO dans des structures pour cellules solaires (a) à hétérojonction et (b) à pigment photosensible DSSC	29
Figure I.19 : Schéma d'une structure multicouche AZO/Cu/AZO pour le vitrage à faible émissivité infrarouge	30
Figure II.1 : Diagramme schématique de classification des techniques de dépôts des couches minces.....	34
Figure II.2 : Illustration des diverses étapes en surface du processus de croissance d'une couche mince	35
Figure II.3 : Représentation schématiques de vues en coupe des trois principaux modes de croissance de couches minces (a) Frank–Van der Merwe (FM), (b) Volmer–Weber (VW) et (c) Stranski–Krastanov (SK).....	36
Figure II.4 : Statistiques extraites à partir de SCOPUS sur le nombre de publication par année, relatives aux méthodes d'élaboration de couches minces nanostructurées.....	39
Figure II.5 : Représentation schématique du dispositif de dépôt par pulvérisation DC	40
Figure II.6 : Représentation schématique du dispositif de dépôt par pulvérisation RF.....	40
Figure II.7 : Schémas de principe de la pulvérisation réactive des films de ZnO	41
Figure II.8 : Représentation schématique du dispositif de dépôt par pulvérisation magnétron DC ou RF.....	42
Figure II.9 : Configuration des lignes de champ magnétique d'une source magnétron équilibrée (a) la cathode magnétron avec la cible (b) coupe transversale du champ magnétique et (c) photo de la source.....	44
Figure II.10 : Trajectoires électroniques dans les systèmes diode et magnétron.....	45
Figure II.11 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique magnétron (a) avec deux plaques parallèles et (b) en géométrie confocale	45
Figure II.12 : Représentation schématique des gaines et du potentiel plasma (a) à l'interface plasma/parois et (b) entre les deux électrodes parallèles	47
Figure II.13 : Représentation schématique des mécanismes de base lors du bombardement ionique de la cible	48
Figure II.14 : Représentation schématique des différents régimes de pulvérisation physique.....	48
Figure II.15 : Distribution angulaire avec la loi en cosinus des atomes pulvérisés par un faisceau d'ions à différentes énergies.....	49
Figure II.16 : Rendement de pulvérisation de (a) différents matériaux en fonction de l'énergie de Ar ⁺ et (b) du Nickel en fonction de l'énergie des ions de H, O, He et Ar.....	50

Figure II.17 : Diagramme de Thornton pour la pulvérisation cathodique	51
Figure II.18 : Photo du système de pulvérisation magnétron utilisé	52
Figure II.19 : Diagramme schématique du système de dépôt par pulvérisation magnétron RF multi-source en configuration confocale. Les cibles sont fixées à 67° par rapport à l'axe vertical du substrat	53
Figure II.20 : Schéma de la configuration du substrat rotatif et des deux cathodes magnétron	55
Figure II.21 : Etapes de dépôt pour la formation de structures multicouches AZO/Cu/AZO	57
Figure II.22 : (a) Four à moufle utilisé pour le recuit, (b) programme de traitement thermique.....	58
Figure II.23 : Principe de la diffraction de rayons X (DRX) par un réseau cristallin	58
Figure II.24 : Schéma de principe du diffractomètre de rayons X	59
Figure II.25 : Diffractomètre Rigaku Mini flex-II de type Bragg-Brentano	60
Figure II.26 : Schéma de principe du microscope électronique à balayage	61
Figure II.27 : Microscope électronique à balayage haute résolution « Raith PIONEER »	61
Figure II.28 : Schéma de principe du microscope à force atomique	62
Figure II.29 : Modes de fonctionnement d'un AFM (a) mode contact, (b) mode non contact et (c) mode tapping.....	64
Figure II.30 : Photographie du système Nanosurf Flex-AFM.....	64
Figure II.31 : Principe de fonctionnement du spectrophotomètre UV-Visible-NIR	65
Figure II.32 : Transmission de la lumière par un film déposé sur un substrat transparent.....	66
Figure II.33 : Tracés des dérivés de la transmittance par rapport à l'énergie, en fonction de l'énergie du photon.....	68
Figure II.34 : Spectrophotomètre Safas UVmc2 UV-Visible.....	68
Figure II.35 : Diagramme schématique de la spectroscopie par photoluminescence.....	69
Figure II.36 : Prince de base du phénomène de photoluminescence	70
Figure II.37 : Photographie du spectrofluoromètre SHIMADZU RF-6000.....	70
Figure II.38 : Principe de l'effet Hall	71
Figure II.39 : Schéma de mesure de la méthode de Van der Pauw	72
Figure II.40 : Photo du système HMS 5300 d'ECOPIA	72
Figure III.1 : Diagramme DRX des couches minces de ZnO préparées sur des substrats de verre, de quartz et de SiO ₂ /Si, avec des épaisseurs de (a) 150 nm et (b) 300 nm	75
Figure III.2 : Micrographies MEB des couches minces de ZnO de 150 et 300 nm d'épaisseurs déposées sur des substrats de (a) verre, (b) quartz et (c) SiO ₂ /Si.....	77
Figure III.3 : Images AFM 3D des couches minces de ZnO de 150 nm et 300 nm d'épaisseurs déposées sur des substrats de (a) verre, (b) quartz et (c) SiO ₂ /Si.....	78

Figure III.4 : Transmittance des couches minces de ZnO déposées sur des substrats de verre et de quartz, avec des épaisseurs de (a) 150 nm et (b) 300 nm	79
Figure III.5 : Energie de la bande interdite, déterminée à partir du tracé de la dérivée de la transmittance par rapport à l'énergie, des films de ZnO de 150 et 300 nm d'épaisseur déposés sur les substrats (a) verre et (b) de quartz	80
Figure III.6 : Spectres de PL à température ambiante des films de ZnO déposés sur des substrats de verre, de quartz et de SiO ₂ /Si, avec des épaisseurs de (a) 150 nm et (b) 300 nm	81
Figure III.7 : Spectres de PL à température ambiante des couches minces de ZnO de 150 et 300 nm d'épaisseurs déposées sur des substrats de (a) verre, (b) quartz et (c) SiO ₂ /Si.....	82
Figure III.8 : Spectres de PL et fit Gaussiens des bandes d'émission des couches minces de ZnO (a) de 150 nm d'épaisseur sur le quartz et (b) de 300 nm d'épaisseur sur le verre	83
Figure III.9 : Rapport d'intensité entre l'émission UV et l'émission visible en fonction de l'épaisseur de ZnO	85
Figures IV.1 : Spectres DRX des monocouches d'AZO et des multicouches AZO/Cu/AZO préparées sur les substrats (a) de verre et (b) de quartz, en fonction de l'épaisseur de Cu.....	90
Figure IV.2 : Images AFM 2D des monocouches d'AZO et des multicouches AZO/Cu/AZO déposées sur les substrats (a) de verre et (b) de quartz, en fonction de l'épaisseur de Cu.....	92
Figure IV.3 : Rugosité des monocouches d'AZO et des multicouches AZO/Cu/AZO déposées sur les substrats de verre et de quartz en fonction de l'épaisseur de Cu	93
Figure IV.4 : Transmittance optique des monocouches d'AZO et des multicouches AZO/Cu/AZO déposées sur les substrats (a) de verre et (b) de quartz, pour différentes épaisseurs de Cu	95
Figure IV.5 : Energie de la bande interdite, déterminée à partir du tracé dT/dE sur la base des spectres de transmittance des monocouches d'AZO et des multicouches AZO/Cu/AZO déposées sur les substrats (a) de verre et (b) de quartz, pour différentes épaisseurs de Cu	96
Figure IV.6 : Spectres de PL des monocouches d'AZO et des multicouches AZO/Cu/AZO déposées sur les substrats (a) de verre et (b) de quartz, pour différentes épaisseurs de Cu	97
Figure IV.7 : Résistivité, densité et mobilité des porteurs des monocouches d'AZO et des multicouches AZO/Cu/AZO préparées sur les substrats (a) de verre et (b) de quartz, en fonction de l'épaisseur de Cu	99
Figure V.1 : Spectres DRX des multicouches AZO/Cu/AZO en fonction de la température de recuit et pour différentes épaisseurs de Cu (a) 0 nm (b) 4 nm (c) 7 nm (d) 10 nm (e) 13 nm	103
Figure V.2 : Spectres DRX des multicouches AZO/Cu/AZO en fonction de l'épaisseur de Cu et pour différentes température de recuit (a) sans recuit (b) 400 °C et (c) 500 °C	105

Figures V.3 : Topographie de surface par AFM 2D et 3D des monocouches d'AZO et des multicouches AZO/Cu/AZO (a) avant recuit et (b) après recuit à 400 °C, pour différentes épaisseurs de Cu	109
Figure V.4 : Transmittance optique des structures AZO/Cu/AZO en fonction de l'épaisseur de Cu, pour différentes températures de recuit (a) sans recuit (b) à 400 °C et (c) à 500 °C.....	111
Figure V.5 : Transmittance optique des films AZO/Cu/AZO en fonction de la température de recuit, pour différentes épaisseurs de Cu (a) 0 nm (b) 4 nm (c) 7 nm (d) 10 nm (e) 13 nm	112
Figure V.6 : Variation de la transmittance moyenne des structures AZO/Cu/AZO en fonction de la température de recuit pour différentes épaisseurs de Cu.....	113
Figure V.7 : Energie de la bande interdite déterminée à partir des tracées dT/dE des structures AZO/Cu/AZO en fonction de la température de recuit, pour différentes épaisseurs de Cu	114
Figure V.8 : Spectres de PL à température ambiante des structures multicouches AZO/Cu/AZO en fonction de l'épaisseur de Cu, pour différentes températures de recuit (a) sans recuit (b) 400 °C et (c) 500 °C.....	115
Figure V.9 : Spectres de PL à température ambiante des structures multicouches AZO/Cu/AZO en fonction de la température de recuit, pour différentes épaisseurs de Cu : a) 0 nm (b) 4 nm (c) 7 nm (d) 10 nm et (e) 13 nm.....	117
Figure V.10 : (a) résistivité, (b) densité des porteurs et (c) mobilité des monocouches d'AZO et des multicouches AZO/Cu/AZO en fonction de l'épaisseur de Cu, pour différentes températures de recuit.....	118

Liste des Tableaux

	Page
Tableau I.1 : Propriétés de base de l'oxyde de zinc	5
Tableau I.2 : Les principales contributions des défauts dans les bandes d'émission du ZnO en fonction de leurs domaines spectrales	19
Tableau II.1 : Méthodes de dépôt chimique les plus répandues, et leurs avantages et inconvénients.....	37
Tableau III.1 : Epaisseur, position du pic (002), paramètre de maille (c), FWHM, taille moyenne des cristallites (D) et contrainte résiduelle (σ) des couches minces de ZnO préparées sur différent type de substrat	76
Tableau IV.1 : Position du pic (002), paramètre de maille (c), FWHM, taille de cristallite (D) et contrainte résiduelle (σ) des films AZO/Cu/AZO déposés sur des substrats de verre et de quartz avec différentes épaisseurs de Cu.....	91
Tableau IV.2 : Epaisseurs de AZO/Cu/AZO, résistivité, densité des porteurs, mobilité, transmittance moyenne et figure de mérite des films AZO/Cu/AZO préparés sur les substrats de verre et de quartz avec différentes épaisseurs de Cu.....	100
Tableau IV.3 : Comparaison de la valeur de F_{OM} de notre présente étude avec celles de la littérature	100
Tableau V.1 : Position (2θ) du pic (002), paramètre de maille (c), taille de cristallite (D) et contrainte résiduelle (σ) des films AZO/Cu/AZO pour différentes températures de recuits et différentes épaisseurs de Cu.....	104
Tableau V.2 : Résistivité, densité des porteurs, mobilité, transmittance moyenne et figure de mérite des films AZO/Cu/AZO en fonction de la température de recuit et de l'épaisseur des structures AZO/Cu/AZO	120

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.
ALCVD	Epitaxie de la couche atomique (<i>Atomic Layer Chemical Vapor Deposition</i>)
BC	Bande de Conduction.
BV	Bande de Valence.
CuO	Oxyde de cuivre
CBD	Dépôt par Bain Chimique (<i>Chemical Bath Deposition</i>).
CVD	Dépôt chimique en phase vapeur (<i>Chemical Vapor Deposition</i>).
DC	Courant continu (<i>Direct current</i>).
DRX	Diffraction des Rayons X.
EBPVD	Dépôt par évaporation à canon à électrons (<i>Electron Beam Physical Vapor Deposition</i>).
ECR	Résonance électronique cyclotronique (<i>Electron Cyclotron Resonance</i>)
EDS	Spectroscopie à Dispersion d'Énergie
FWHM	Largeur à mi-hauteur (<i>Full Width at Half Maximum</i>).
FM	Frank-Van der Merwe
F _{OM}	Figure de mérite (<i>Figure of merit</i>)
GaN	Nitride de gallium
GFS	Pulvérisation par cathode creuse (<i>Glow Flow Sputtering</i>)
HWCVD	Dépôt chimique en phase vapeur assisté par filament chaud (<i>Hot Wire Chemical Vapor Deposition</i>)
HIPIMS	Pulvérisation magnétron pulsée (<i>High Power Impulse Magnetron Sputtering</i>)
IR	Infrarouge
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>).
IBS	Pulvérisation par faisceau d'ions (<i>Ion beam sputtering</i>).
LED	Diode électroluminescente (<i>Light Emitting Diode</i>).
OLED	Diode électroluminescente organique (<i>Organic Light Emitting Diode</i>).

MBE	Epitaxie par jets moléculaires (<i>Molecular Beam Epitaxy</i>).
MEB	Microscopie Electronique à Balayage.
MOCVD	Organométallique dépôt chimique en phase vapeur (<i>Metalorganic Chemical Vapor Deposition</i>).
MO	Micro-onde
mbar	Millibar
NBE	Bord de bande (<i>Near Band Edg</i>)
NIR	Proche infrarouge (<i>Near infrared</i>)
PL	Photoluminescence
PECVD	Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (<i>Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition</i>).
PLD	Ablation laser (<i>Pulsed Laser Deposition</i>).
PVD	Dépôt physique en phase vapeur (<i>Physical Vapor Deposition</i>).
PCT	Pulvérisation Cathodique Triode
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>).
RTCVD	Dépôt chimique en phase vapeur avec chauffage rapide (<i>Rapid Thermal Chemical Vapor Deposition</i>).
RF	Radio fréquence.
SCCM	Centimètres cubes standard par minute
SiO ₂	Dioxyde de silicium
Sol-gel	Solution-gélification.
SK	Stranski-Krastanov
TCO	Oxyde transparent conducteur (<i>Transparent Conductive Oxide</i>).
TiO ₂	Dioxyde de titane.
UV	Ultra-Violet.
VW	Volmer-Weber
ZnO	Oxyde de zinc

Symboles

λ	Longueur d'onde
R	Réfectance optique
T	Transmittance optique

d	Epaisseur du film
a	Paramètre de maille
n_{air}	Indice de réfraction de l'air
n_f	Indice de réfraction du film
n_s	Indice de réfraction du substrat
$n(E)$	Indice de réfraction
n_c	Densité du matériau cible
hkl	Plan réticulaire
ϕ_i	Flux ionique
ϕ_{AZO}	Travail de sortie de l'AZO
ϕ_{Cu}	Travail de sortie du cuivre
k_B	Constante de Boltzmann
T_e	Température électronique
n_e	Densité électronique
m_i	Masse de l'ion
m_a	Masse de l'atome
U_0	Energie de liaison des atomes en surface
V_{O}	Lacune d'oxygène
O_i	Oxygène en interstitiel
V_{Zn}	Lacune de zinc
Zn_i	Zinc interstitiel
O_{Zn}	Oxygène en site du zinc
Zn_o	Zinc en site d'Oxygène
W	Watt
β	largeur à mi-hauteur (FWHM) en radian
θ	Angle de diffraction des rayons X
D	Taille des cristallites
α	Coefficient d'absorption
E	Energie
E_g	Energie du gap optique
V_{rf}	Potentiel radiofréquence
V_p	Potentiel plasma
I_0	Intensité de la lumière incidente
q	Charge de l'électron
n	Densité des porteurs

R_s	Résistance carrée
R_H	Coefficient de Hall
B	Champ magnétique
I	Courant électrique
μ	Mobilité électrique
ρ	Densité
\AA	Angstrom (10^{-10} m)
σ	Conductivité électrique

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les oxydes métalliques semi-conducteurs suscitent un intérêt croissant et un fort engouement dans la communauté scientifique en raison de leurs propriétés chimiques, électriques et optiques remarquables qui font d'eux des matériaux idéaux pour des applications dans de nombreux domaines technologiques telles que l'optoélectronique, les dispositifs pour cellules solaires, diodes électroluminescentes (LED), écrans plats, guide d'ondes optiques, capteurs optiques et photo-catalyseurs. Une grande variété de matériaux d'oxydes métalliques est élaborée sous forme de couches minces. Parmi ces oxydes, l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) et l'oxyde de zinc pur (ZnO) ou dopé à l'Aluminium (Al) (AZO) peuvent être utilisés comme électrodes transparentes conductrices et comme matériaux luminescents.

L'oxyde d'indium dopé à l'étain, noté l'ITO, est le matériau le plus utilisé en tant qu'oxyde transparent conducteur (TCO) en raison de ses propriétés exceptionnelles et de sa maturité technologique. Il possède une large bande interdite (> 3 eV), une faible résistivité ($< 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$) et une transmittance optique élevée ($> 90\%$) dans le proche UV-visible-proche IR. Mais les ressources limitées et le coût élevé de l'indium, associé à la mauvaise stabilité thermique et au manque de flexibilité des films d'ITO constituent des problèmes critiques pour l'utilisation future de l'ITO. Par conséquent, des recherches intenses sont menées afin de développer des TCO alternatifs à faible coût.

L'oxyde de zinc est largement étudié pour son utilisation dans un large éventail d'applications grâce à la possibilité de contrôler et d'ajuster ces propriétés optiques et électriques telles que l'énergie de sa bande interdite, son émission excitonique, sa transparence optique et sa conductivité électrique. Il peut ainsi être utilisé comme TCO, réflecteur infrarouge, jonction PN, couche antireflet et milieu de guidage. Le ZnO possède des propriétés intéressantes telles que : une large bande interdite directe (3,37 eV), une grande énergie de liaison des excitons (60 meV), un indice de réfraction élevé, une bonne transparence optique dans le visible et une bonne conductivité électriques, associé à une bonne stabilité chimique et thermique. C'est également un matériau non-toxique, peu coûteux et abondant dans la nature. De plus, le ZnO possède la même structure wurtzite que le GaN, et connu pour être un matériau émettant de la lumière avec deux types d'émissions, dont celle de bord de bande dans la région de l'UV attribuée à la recombinaison des excitons, et celle dans la région du visible attribuée aux diverses recombinaisons liées aux défauts intrinsèques et aux impuretés dans le cristal de ZnO. Ces défauts ponctuels, majoritairement de type donneurs comme les interstitiels de zinc

(Zni) et les lacunes d'oxygène V_O , lui conférant les propriétés d'un semi-conducteur de type n, sont capables de produire des émissions de lumière couvrant l'intégralité du spectre visible. Sa grande énergie excitonique lui confère potentiellement une grande capacité d'émission à température ambiante. Ainsi, le ZnO est considéré comme un candidat prometteur pour les applications nécessitant des matériaux luminescents.

La transparence optique et la conductivité électrique sont des paramètres clés dans le développement de films minces TCO pour la photonique et l'optoélectronique, où il est nécessaire que la lumière pénètre (ou quitte) un matériau à travers une électrode transparente. Pour cela, d'importants progrès ont été réalisés en vue d'améliorer les performances du ZnO par un dopage adéquat avec l'Aluminium (Al) noté AZO. Ainsi les films d'AZO ont permis d'atteindre de faibles résistivités électriques avec des transmissions optiques élevées. Cependant, des épaisseurs de plusieurs centaines de nanomètres et des traitements thermiques post-dépôt sont nécessaires, augmentant ainsi le coût global de fabrication. Avec de telles limitations intrinsèques de l'AZO, il est devenu essentiel de développer d'autres solutions pour améliorer ces propriétés optoélectroniques.

Parmi ces solutions, la réalisation de structures multicouches TCO/métal/TCO. Le but est d'insérer une couche métallique très mince d'un excellent conducteur (Cu, Ag) entre deux couches de TCO, par exemple ZnO ou AZO. Le challenge consiste en l'amélioration de la conductivité électrique tout en conservant une transparence élevée. Dans ce type de structure, la conductivité électrique est principalement gouvernée par la couche métallique tandis que la couche d'oxyde joue le rôle de couche antireflet et assure un contact électrique. Les propriétés physiques d'une telle structure dépendent fortement des épaisseurs des différentes couches qui la composent.

Les structures multicouches AZO/métal/AZO sont généralement préparées par les méthodes physiques comme la pulvérisation magnétron DC/RF ou par faisceau ionique, le dépôt par couche atomique et l'évaporation par faisceau d'électrons. Parmi ces techniques, la pulvérisation magnétron semble efficace pour le dépôt de films de très bonne qualité à faible température. Cette technique est utilisée pour l'élaboration d'une large gamme de matériaux sur tous types de substrat, avec une très bonne adhérence, un taux de pulvérisation élevé, une bonne reproductibilité et une bonne homogénéité sur une large surface.

Bien que les films de ZnO et d'AZO et les structures multicouches d'AZO/Cu/AZO ont fait l'objet de plusieurs études, les effets combinés de l'épaisseur et du type de substrat ainsi que ceux de l'épaisseur et du recuit dans l'air sur une large gamme de propriétés de ZnO, d'AZO

et d'AZO/Cu/AZO préparées par pulvérisation magnétron n'ont pas encore été reportés avec autant d'investigations. Ainsi, la compréhension des effets de ces différents paramètres permettra l'améliorer davantage notre compréhension sur les caractéristiques de ces différents matériaux et structures et sur leurs applications.

C'est dans ce contexte que se situe ce travail de recherche qui consiste à étudier d'une part, l'influence de l'épaisseur du ZnO et du type de substrat sur les propriétés physiques des films de ZnO, notamment la photoluminescence, et d'autre part, les effets de l'épaisseur de Cu, de la nature du substrat et du recuit sur les propriétés structurales et optoélectroniques des structures multicouches AZO/Cu/AZO.

Ainsi, ce manuscrit de thèse est structuré en cinq chapitres :

Le chapitre I, présente une étude bibliographique détaillée sur le ZnO, ces principales propriétés ainsi que ses principales applications.

Dans la première partie du chapitre II, nous aborderons les différentes méthodes de préparation des couches minces en général et la description de la pulvérisation en particulier. Dans la deuxième partie, nous décrirons la procédure expérimentale utilisée pour la réalisation des différents films, ainsi que les différentes techniques de caractérisation utilisées pour l'analyse des différentes propriétés de ces films.

Le chapitre III est consacré aux résultats relatifs à l'étude de l'effet du type de substrat et de l'épaisseur du film sur les propriétés des couches minces de ZnO.

Le chapitre IV sera dédié à l'étude de l'influence de l'épaisseur de la couche de Cu et du type de substrat sur les propriétés physiques et les performances électro-optiques des structures multicouches AZO/Cu/AZO élaborées.

Dans le chapitre V, nous présenterons les résultats obtenus sur l'impact du traitement thermique sur les propriétés des structures multicouches AZO/Cu/AZO.

Une conclusion générale qui résume l'essentiel des travaux effectués et des résultats obtenus sera présentée à la fin du manuscrit, et nous terminerons par les perspectives de ce travail de recherche.

CHAPITRE I :
ÉTAT DE L'ART SUR LE ZnO ET SES
PROPRIETES

CHAPITRE I :

ÉTAT DE L'ART SUR LE ZnO ET SES PROPRIETES

I.1 Introduction

Les propriétés et les applications de l'oxyde de zinc (ZnO) sont multiples et feront l'objet de ce premier chapitre qui présentera un aperçu des données disponibles dans la littérature sur le ZnO. Ainsi, dans une première partie, nous présenterons une synthèse bibliographique et un état de l'art sur les principales propriétés structurales, optiques et électriques de ZnO. Une attention particulière sera donnée à ces propriétés optoélectroniques et de sa luminescence. Dans une seconde partie, nous aborderons les propriétés physiques des films de ZnO dopé à l'Aluminium (AZO) et son rôle comme oxyde transparent et conducteur (TCO pour Transparent Conducting Oxide). Nous allons présenter également les propriétés des structures multicouches oxyde-métal-oxyde utilisées comme alternative aux monocouches pour la réalisation de films TCO telles que les structures AZO/Cu/AZO. Dans une troisième et dernière partie, nous décrirons les principales applications du ZnO sous ses différentes formes : intrinsèques ou dopées, en films minces ou nanostructurées, et en monocouches ou en multicouches.

I.2 Généralités sur l'oxyde de Zinc

L'oxyde de zinc est un composé inorganique ou minéral de faible coût qui est présent en abondance dans la nature sous forme de poudre blanche ou de cristaux de zincite. C'est un corps chimique naturel ou composé ionique de cations Zn^{2+} et d'anions O^{2-} , de formule chimique ZnO. Il est doté d'une haute stabilité mécanique, chimique et thermique [1, 2]. Il possède en outre différentes couleurs liées à la présence d'impuretés et à un écart à la stœchiométrie. D'une apparence transparente lorsqu'il est stœchiométrique, sa couleur tend à virer légèrement vers le rouge avec un excès de zinc et vers le jaune avec un excédent de lacunes d'oxygène. La figure (I.1) montre une photographie de cristaux de ZnO (zincite) coloré. Sous forme de micro ou nanoparticules, il est associé aux crèmes solaires en raison de son potentiel d'absorption des UV [3] et de sa non-toxicité. Il est également utilisé dans les peintures et dans l'industrie chimique pour la production de caoutchouc. En tant qu'oxyde, il présente l'avantages de ne pas être ni combustible ni explosif en cas d'incendie, et relativement inerte vis-à-vis de l'organisme humain. Néanmoins, d'autres risques, inhérents à l'existence de nanoparticules, sont probablement à considérer, tant pour les êtres vivants que leur environnement [4].



Figure I.1 : Photographie de cristaux macroscopiques de ZnO (zincite).

Le ZnO est classé dans la famille des semi-conducteurs à large bande interdite (gap) et la recherche sur le ZnO en tant que matériau semi-conducteur a débuté dans les années 1950, mais durant les dernières décennies, l'intérêt porté à ce matériau en tant que tel a considérablement augmenté. Un tel intérêt est lié à ses nombreuses et excellentes propriétés, telles qu'une large bande interdite directe (3.37 eV) à température ambiante, une grande énergie de liaison excitonique (60 meV) supérieure à l'énergie d'agitation thermique, à température ambiante [1, 5], d'excellentes propriétés optiques et électriques, un indice de réfraction élevé, une excellente transparence optique 80-90% dans les régions du visible et du proche infrarouge, ainsi que des propriétés piézoélectriques et de luminescence [6–10]. Ces propriétés le destine à des applications diverses notamment dans l'optoélectronique et la photonique.

I.3 Propriétés de base de ZnO

Certaines propriétés physico-chimiques, microstructurales, morphologiques, électriques et optiques de ZnO sont résumées dans le tableau (I.1) et discutées dans les sections suivantes.

Tableau I.1 : Propriétés de base de l'oxyde de zinc [1–10]

Paramètres	Valeurs
Energie de la bande interdite	3,4 eV (bande interdite directe)
Énergie de liaison des excitons	60 meV
Densité	5,606 g cm ⁻³
Point de fusion	1975 °C
Structure cristalline	Wurtzite, rock salt ou zinc blende
Phase stable à 300 K	Wurtzite
groupe d'espace	P6 ₃ mc
Apparence	Poudre blanche ou blanche jaunâtre
Odeur	Inodore
Paramètres de maille à 300 K	a ₀ : 0,32495 nm c ₀ : 0,52069 nm
Indice de réfraction	2,0041
Constante diélectrique relative	8,66
solubilité dans l'eau	0,16 mg 100 ml ⁻¹
Densité intrinsèque de porteurs	10 ¹⁶ à 10 ²⁰ cm ⁻³
Mobilité électronique de Hall à 300 K	200 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹
Ionicité	0,62 %
Tension de claquage	5 × 10 ⁶ V cm ⁻¹

I.3.1 Structure cristalline

Le ZnO se cristallise sous trois différentes formes : wurtzite hexagonale, zincblende et RockSalt cubique, comme le montre la figure (I.2), et la forme prédominante est celle de wurtzite hexagonale [1], car c'est la plus stable dans les conditions normales de température et de pression.

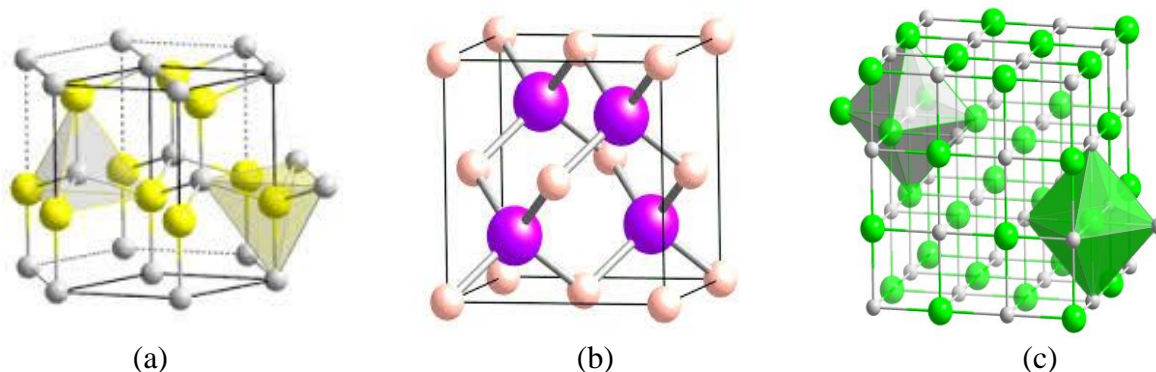


Figure I.2 : Différentes structures du ZnO : (a) Wurtzite, (b) Zinc blende, (c) RockSalt [1].

La forme hexagonale, appartient au groupe de symétrie P63mc [1], 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 du ZnO wurtzite qui est à l'origine de certaines de ses propriétés uniques, telle que la piézoélectricité.

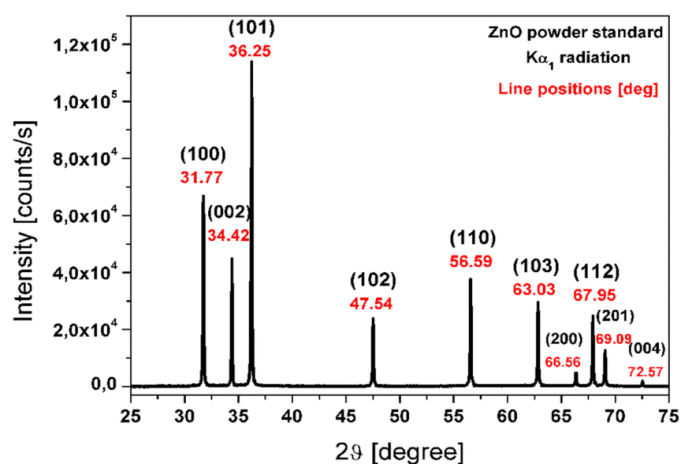


Figure I.3 : Diagramme de diffraction des rayons X d'une poudre de ZnO [7].

Les paramètres de maille d'un réseau hexagonale de ZnO sont : $a = 3.25 \text{ \AA}$ et $c = 5.2 \text{ \AA}$ [1] comme le montre le tableau (I.1). Le rapport c/a est environ 1.60 qui est proche de la valeur idéale pour une cellule hexagonale ($c/a = 1.633$) [1]. Les cristaux d'oxyde de zinc possèdent

plusieurs pics de diffraction comme le montre la figure (I.3) qui présente le diagramme de diffraction des rayons X d'une poudre de ZnO [7], avec leurs différentes intensités et angles de diffractions. Les meilleures propriétés optoélectroniques (transparence et conductivité électrique) ont été obtenues pour des films de structures cristallines parallèles à l'axe c , soit une orientation préférentielle selon le plan (002) [8].

I.3.2 Propriétés optiques

Les couches minces, à base de semi-conducteurs recélant des propriétés optiques intéressantes, sont fortement présentes dans les applications optiques, optoélectroniques et photoniques. Généralement, la composition de ces couches minces, la nature des impuretés ainsi que leurs structures et épaisseurs doivent être contrôlées pour obtenir les bonnes propriétés optiques. Pour expliquer les propriétés optiques de l'oxyde de zinc on s'appuie sur les phénomènes d'interaction rayonnement-matière. Ils concernent l'étude de l'absorption optique, la transmission, la réflexion, la photoluminescence ou encore le gap optique. L'oxyde de zinc dopé peut être utilisé comme oxyde transparent conducteur, et lorsqu'il est très peu dopé, il peut être utilisé en luminescence.

Lorsqu'un faisceau incident d'intensité I_0 frappe une couche mince déposée sur un substrat transparent, une fraction I_R de la lumière est réfléchiée (R pour réflectance), une fraction I_T est transmise (T pour transmittance) et une fraction I_A est absorbée (A pour absorbance). La transmittance, la réflectance et l'absorbance optiques sont définies, respectivement, comme le rapport entre l'intensité de la lumière incidente et l'intensité de la lumière transmise, réfléchiée et absorbée. Les paramètres T , R et A sont déterminées par l'indice de réfraction du matériau, son coefficient d'extinction, sa bande interdite et sa géométrie [10]. La géométrie comprend à la fois l'épaisseur du film, son uniformité et sa rugosité de surface. T , R et A obéissent à la relation $T + R + A = 1$, et sont des paramètres intrinsèques, dépendant de la composition et de la structure du matériau, tandis que la géométrie peut être considérée comme extrinsèque.

Transmission

La transmission d'une couche mince résulte des interférences entre les multiples réflexions de la lumière entre les deux faces réfléchissantes, comme l'illustre la figure (I.4). Selon que les faisceaux lumineux réfléchis soient en phase ou en opposition de phase, l'interférence peut être de nature constructive ou destructive et cela dépendra de la longueur d'onde λ de la lumière, de l'épaisseur d de la couche mince, de l'indice n du matériau et de l'angle θ sous lequel la lumière est réfléchiée sur les interfaces. Lorsque la différence de chemin

optique entre chaque faisceau est un multiple de la longueur d'onde, un maximum de transmission est atteint. Pour des films plus épais que 100 nm, plusieurs bandes d'interférence pourraient être formées, produisant des valeurs maximales et minimales de T lorsque la longueur d'onde ou l'épaisseur varie, comme le montre la figure (I.5 (a)).

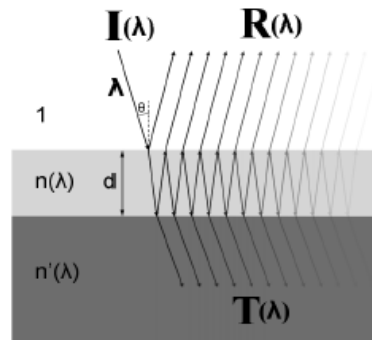


Figure I.4 : Schéma de l'ensemble air/couche/substrat avec les multiples réflexions d'un faisceau incident induisant le phénomène d'interférence dans la couche mince [11].

Cette figure qui présente la transmittance des substrats de verre et de quartz amorphe (cilice vitreuse) nus, ainsi que celles des films minces d'AZO déposées sur verre et quartz, mesurées par rapport à l'air et par rapport aux substrats, illustre bien ce phénomène. Il est facile de constater que les transmittances des couches minces d'AZO mesurées par rapports aux substrats, traduisant les transmissions optiques des couches minces uniquement, sont plus élevées que celles mesurées par rapports à l'air, indiquant l'effet absorbant du substrat. De plus, la transmittance du substrat de quartz est plus élevée que celle du verre dans la région du proche UV et du visible.

De plus, les couches minces transparentes doivent avoir un coefficient d'absorption très faible dans la région proche UV, VIS et proche IR. La transmission dans le proche UV est limitée par l'énergie de la bande interdite (E_g), car des photons d'énergie supérieure à E_g sont absorbés. Dans le cas du ZnO dopé, un deuxième bord de transmission existe dans la région de l'infrarouge, en raison principalement de la réflexion des fréquences qui sont en dessous de la fréquence plasma du matériau en couche mince, comme le montre la figure (I.5 (b)) [13]. L'existence d'une fenêtre optique couvrant tout le domaine du visible est caractéristique des oxydes transparents conducteurs comme le ZnO. Les effets de réflexion et d'interférence affectent donc de manière significative la transmission. L'intensité et la largeur de la fenêtre de transmission VIS d'un film de ZnO de n'importe quelle épaisseur déposée sur un substrat transparent est affectée non seulement par les paramètres optiques du film mais également par les propriétés optiques du substrat.

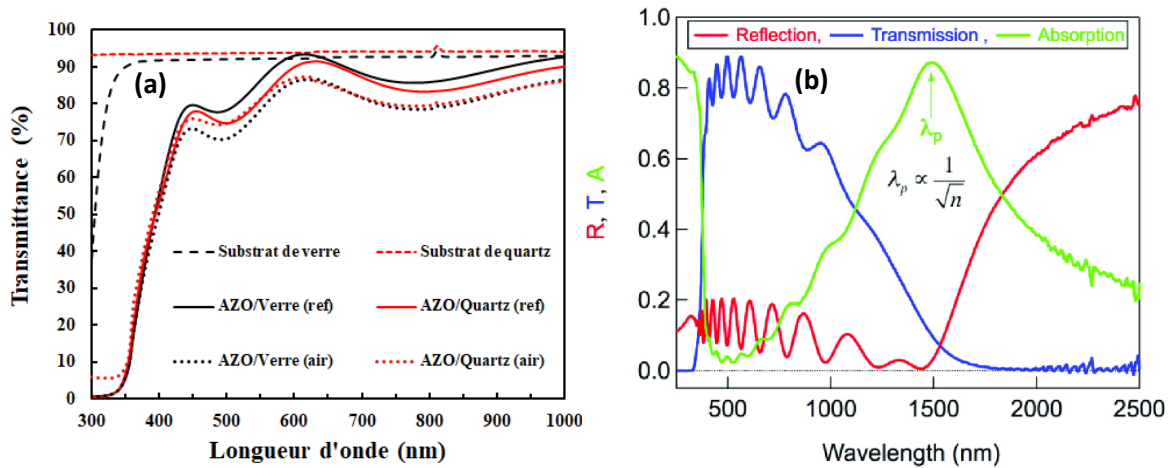


Figure I.5 : (a) Transmittances des substrats de verre et de quartz amorphe et des films d'AZO/verre et d'AZO/quartz amorphe, mesurées par rapport à l'air et par rapport aux substrats [12] et (b) Spectres caractéristiques de réflexion, de transmission et d'absorption pour une couche mince de ZnO :Al [13].

Absorption

Les films de ZnO de bonnes qualités cristallines peuvent laisser passer jusqu'à 80% de la lumière visible, c'est pourquoi ils sont aujourd'hui largement étudiés et utilisés comme oxyde transparent conducteur. Généralement, les cristaux semi-conducteurs sont transparents ou colorés et cette coloration indique qu'une partie du spectre visible y est absorbée en raison des mécanismes spécifiques d'interaction lumière-matière. L'absorption d'un photon par un atome est le processus inverse de la transition radiative. On définit souvent cette propriété par un coefficient d'absorption α , qui est défini comme la perte d'énergie de l'onde électromagnétique par unité de volume et par unité de temps divisée par l'intensité incidente. La valeur de l'énergie de la bande interdite du ZnO à température ambiante étant de 3,37 eV, ce qui le rend transparent dans le visible. Comme on peut le voir sur la figure (I.5 (b)) présentant les spectres caractéristiques de réflexion, de transmission et d'absorption pour un film mince de ZnO :Al où la transmission est coupée du côté des courtes longueurs d'onde (UV) par l'absorption intrinsèque de la bande interdite et du côté des grandes longueurs d'onde (IR) par d'absorption, dépendante de la concentration en porteurs de charge libres, due aux oscillations du plasma d'électrons dans la bande de conduction [14]. Les oxydes semi-conducteurs à large gap comme le ZnO apparaissent très clairs voire transparents. Lorsqu'ils sont dopés par des éléments accepteurs ou donneurs d'électrons sous formes d'impuretés, ils deviennent colorés. Dans ce cas des transitions électroniques bande de valence accepteurs ou donneurs d'électrons peuvent avoir lieu par absorption de longueur d'onde du visible.

Réflexion

Lorsqu'un faisceau lumineux atteint une couche mince de ZnO une fraction de celui-ci est transmise et absorbée et l'autre fraction est réfléchi. L'existence d'interférences constructives ou destructives, conditionnée par la différence de phase entre les ondes incidentes et celles réfléchies à l'interface couche-substrat, conduit à des ondulations dans le spectre d'émission dans le visible. Lorsque les électrons libres du matériau interagissent avec le champ électromagnétique des photons incidents ils peuvent former un plasma en mouvement collectif à la fréquence de résonance, appelée fréquence plasma, située généralement dans l'IR pour les semi-conducteurs et dans le visible pour les métaux, et qui dépend de la concentration d'électrons [15, 16]. Ainsi, en dessous de cette fréquence caractéristique, la lumière incidente est absorbée et réfléchi par le matériau.

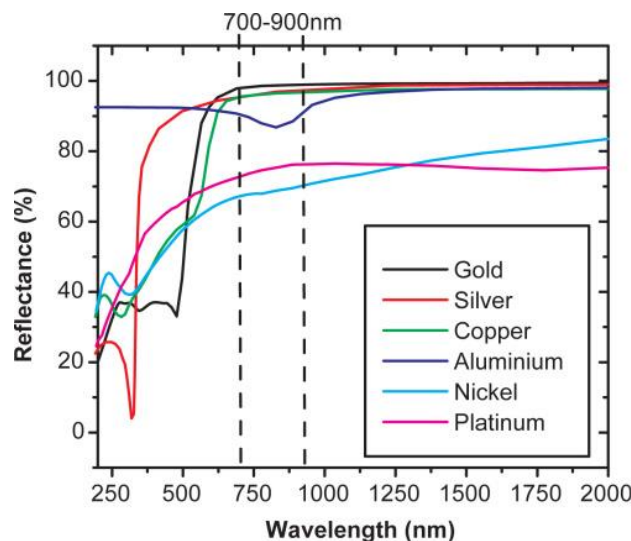


Figure I.6 : Spectres de réflectance de certains métaux [17]

Le ZnO est utilisé comme revêtement réflecteur IR (figure I.5 (b)), particulièrement dans des structures multicouches diélectrique-métal-diélectrique plus performantes [18]. Elles permettent d'avoir une bonne transmission dans le visible et une grande réflectance dans l'IR. De plus, les métaux comme l'or, l'argent et le cuivre, incorporés dans les structures multicouches, sont connus pour être aussi de bons réflecteurs dans le visible et l'IR grâce à leurs électrons libres dans la bande de conduction, comme le montre la figure (I.6). Lorsque ces métaux sont sous forme de films ultraminces (épaisseur < 10 nm) ils acquièrent les propriétés des TCO [19]. La réflectance dépend des paramètres optiques de la couche mince tels que n et k , de la concentration d'électrons libres dans le matériau et des paramètres géométriques comme l'épaisseur et la rugosité.

I.3.2.1 Structure électronique de bande

Dans le ZnO, la structure électronique de bande du zinc est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$ tandis que celle de l'oxygène est $1s^2 2s^2 2p^4$. Dans un cristal de ZnO, les états $4s$ du zinc contribuent fortement aux états les plus bas de la bande de conduction et les états liants $2p$ de l'oxygène forment la bande de valence. La figure (I.7) illustrant la structure de bande du ZnO, montre que dans le centre de la zone de Brillouin à $k = 0$, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au même point Γ . La figure (I.7(a)), montre l'allure de la structure de bandes du ZnO, calculée par SIC-PP (Self Interaction Corrected Pseudo Potentials) [20]. La structure électronique de bandes montre que le ZnO est un semi-conducteur à bande interdite directe dont la largeur est de l'ordre de 3,3 eV. Les états $2p$ de l'oxygène dans la bande de valence subissent une levée de dégénérescence en se divisant en trois bandes de sous-valence sous l'action du champ cristallin et des interactions spin-orbite comme illustrée sur la figure (I.7 (b)) [21, 22].

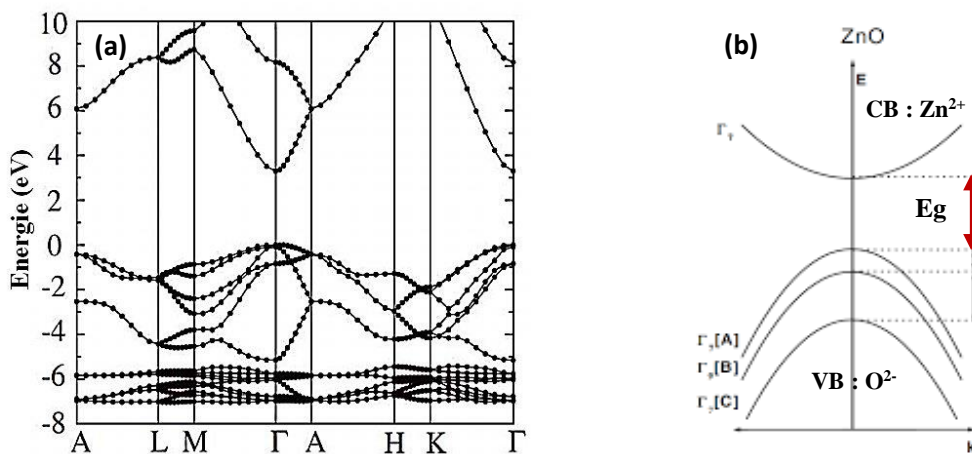


Figure I.7 : (a) Structure électronique de bande du ZnO [20] et (b) levée de dégénérescence des états $2p$ de l'oxygène [22].

I.3.2.2 Les défauts dans le ZnO

Un cristal parfait, c'est à dire un solide constitué d'un empilement parfaitement régulier d'atomes dans les trois dimensions, n'existe pas. Un cristal réel contient toujours des défauts. Ils peuvent être causés par des espèces comme les molécules, les radicaux, les atomes et les ions qui peuvent être condensés et incorporés dans la couche mince lors du procédé de dépôt ou de structuration. Les défauts dans un cristal peuvent être de deux types :

- **les défauts étendus** : ils peuvent être des défauts bidimensionnels qui sont provoqués par la surface et les joints de grains qui rompent l'empilement, mais ils peuvent être des défauts

linéaires dus aux dislocations qui concernent une rangée de sites cristallographiques et qui correspondent à une discontinuité dans l'organisation de la structure cristalline.

• **les défauts ponctuels** : ils portent sur un seul site cristallographique, et ils peuvent être des défauts natifs ou des défauts extrinsèques. La figure (I.8) présente une illustration schématique des différents défauts ponctuels dans un cristal. Les défauts natifs concernent les défauts électroniques et les défauts atomiques. Les défauts électroniques sont induits par des électrons ou trous d'électron libres dans la bande de conduction, tandis que les défauts atomiques sont induits par des lacunes sous forme de sites vacants normalement occupés par un atome, ou par des atomes en position interstitielle. Les défauts extrinsèques sont induits par la présence d'atomes étrangers (impuretés ou dopants), que ce soit en substitution d'un atome du réseau, ou en insertion. Ces types de défauts ponctuels peuvent piéger un ou plusieurs électrons ou trous et devenir alors ionisés.

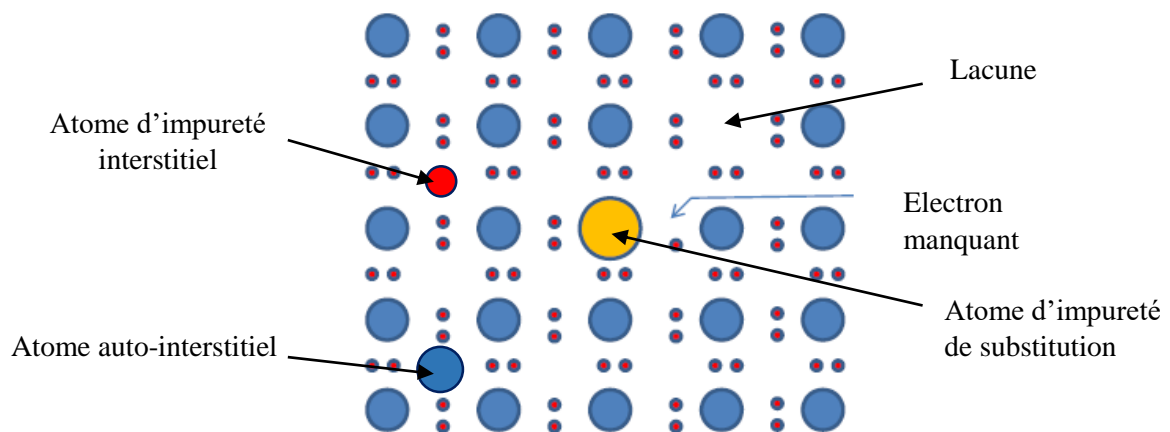


Figure I.8 : Illustration schématique des différents défauts ponctuels dans un cristal.

Le ZnO présente généralement les propriétés d'un semi-conducteur de type n en raison de ces défauts intrinsèques qui sont autant susceptibles de produire des émissions de lumière couvrant l'intégralité du spectre visible [23]. Les principaux défauts présents dans le ZnO sont les lacunes d'oxygène (V_O , V_O^+ , V_O^{2+}), les lacunes de zinc (V_{Zn}), les interstitiels d'oxygène (O_i), les interstitiels de zinc (Zn_i), le zinc en antisite de l'oxygène (Zn_o) et l'oxygène en antisite de zinc (O_{Zn}) [24]. Ces défauts surviennent lors d'un écart par rapport à la stoechiométrie. Zn_i et V_O induisent des niveaux donneurs dans la bande interdite alors que V_{Zn} et O_i induisent des niveaux accepteurs. Le V_O crée des états donneurs de niveau profond tandis que le Zn_i crée des états donneurs de niveau peu profond.

La figure (I.9) schématise les possibilités de recombinaison radiative et des niveaux d'énergie généralement observés dans la bande interdite de ZnO. En raison du nombre important de paramètres de dépôt et des techniques de préparation utilisées pour la préparation

des couches minces de ZnO engendrant une grande variété de films différents avec de multiples types et de concentrations de défauts responsables des différentes sources d'émission, cela constitue souvent une source de divergence auprès de la communauté scientifique sur l'identification de leurs différentes contributions [25].

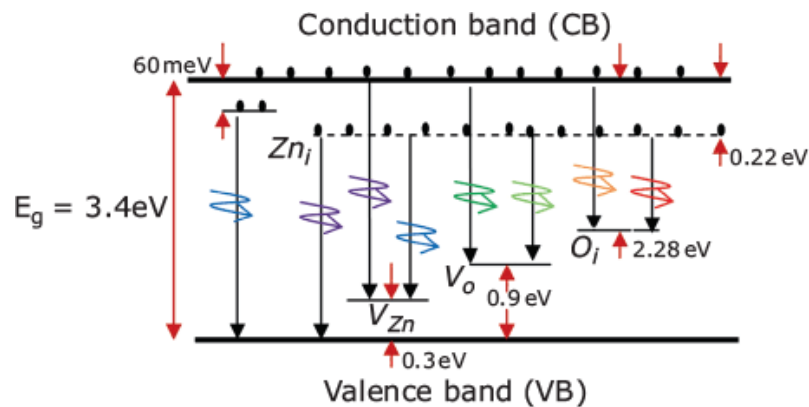


Figure I.9 : Schéma des possibilités de recombinaison radiative et des niveaux d'énergie généralement observés dans la bande interdite de ZnO [26].

Il est généralement admis que les défauts ponctuels de type donneurs comme le Zn_i et le V_o sont majoritaires au sein d'une couche mince de ZnO non recuit, et l'analyse DRX donne un paramètre de maille c élevé.

• Les contraintes résiduelles

Les contraintes résiduelles dans les couches minces constituent un paramètre important du procédé de dépôt car elles jouent un rôle crucial pour leur tenue mécanique et leur adhérence sur un substrat donné, mais aussi sur les propriétés de ces couches minces. Ces contraintes peuvent provoquer des défauts dans celles-ci telles que des dislocations ou des fissures à l'échelle atomique ou même des décollements des couches. La nature de ces contraintes peut être compressive ou en tension, comme l'illustre la figure (I.10). En général, la contrainte résiduelle totale d'une couche découle de trois composantes de nature thermique, intrinsèque et extrinsèque. La contrainte thermique résulte de la différence entre les coefficients de dilatation thermique de la couche mince et du substrat lorsque ce dernier est chauffé durant le dépôt. La contrainte intrinsèque résulte du processus d'ordre-structural inachevé se produisant pendant la croissance des films ou d'un désaccord de maille avec le substrat. La contrainte extrinsèque est induite par des facteurs externes résultant des interactions entre la couche et l'environnement, comme l'oxydation ou l'adsorption de la vapeur d'eau. Lors du dépôt d'une couche mince ayant un paramètre de maille (a_F) dans le plan du film, sur un substrat ayant un paramètre de maille (a_S) dans le plan du substrat et dont l'épaisseur est généralement beaucoup plus grande que celle

de la couche elle-même, c'est ce substrat qui imposera son paramètre de maille dans le plan, induisant ainsi un désaccord de maille et une contrainte biaxiale.

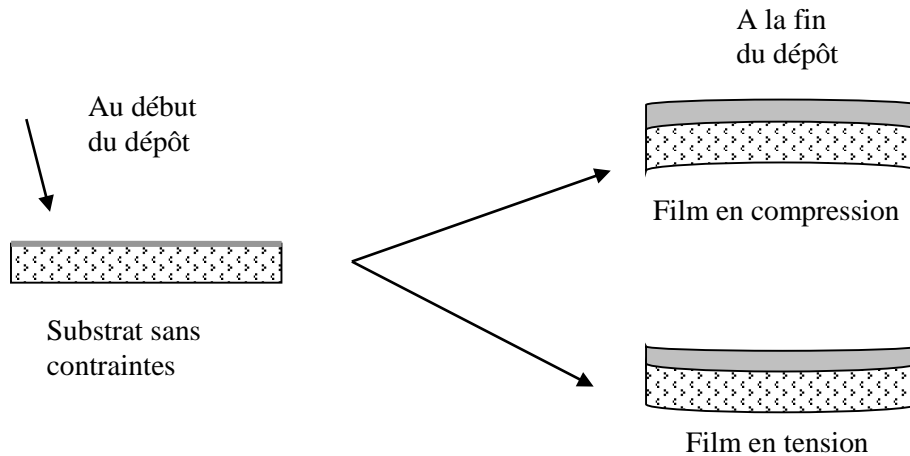


Figure. I.10 : Illustration de la déformation de l'échantillon sous l'effet des contraintes après formation de la couche mince.

Selon que le paramètre de maille du matériau à déposer est plus grand ou plus petit que celui du substrat, ce dernier imposera soit des contraintes en compression ou en tension dans la couche mince. Le désaccord paramétrique entre la couche mince et le substrat s'exprime sous la forme $\Delta a/a = (a_F - a_S)/a_S$. Si $a_F < a_S$, le paramètre de maille dans le plan du film va subir une contrainte en tension pour s'adapter au paramètre de maille dans le plan du substrat, la couche mince est dite en tension. Si $a_F > a_S$, la couche mince est dite en compression.

I.3.2.3 La luminescence dans le ZnO

L'émission des couches minces de ZnO a été étudiée intensivement ces dernières années en raison de son efficacité lumineuse élevée et de sa grande énergie de liaison d'exciton (60 meV) [27]. Le ZnO présente la même structure wurtzite que le GaN [6] qui est un matériau émettant dans le bleu [28] et caractérisé par des émissions dans la région de l'UV associées au bord de bande, et par des émissions dans le visible associées aux recombinaisons des porteurs piégés aux niveaux profonds induits par les multiples défauts ou impuretés dans le ZnO [23]. La figure (I.11) montre un exemple de spectre de photoluminescence à température ambiante des couches minces de ZnO dopées par des nanoparticules de Mn, illustrant les bandes d'émission dans l'UV et dans le visible. L'existence de différents types de défauts au sein de la matrice de ZnO constituerait en effet différentes sources d'émission. Ces défauts sont bien connus dans le ZnO, cependant, leur position énergétique exacte et leur identification demeure complexe et sujette encore à controverse dans la littérature [24]. Un nombre important d'études qui se sont déjà intéressés au sujet livrent des résultats parfois contradictoires.

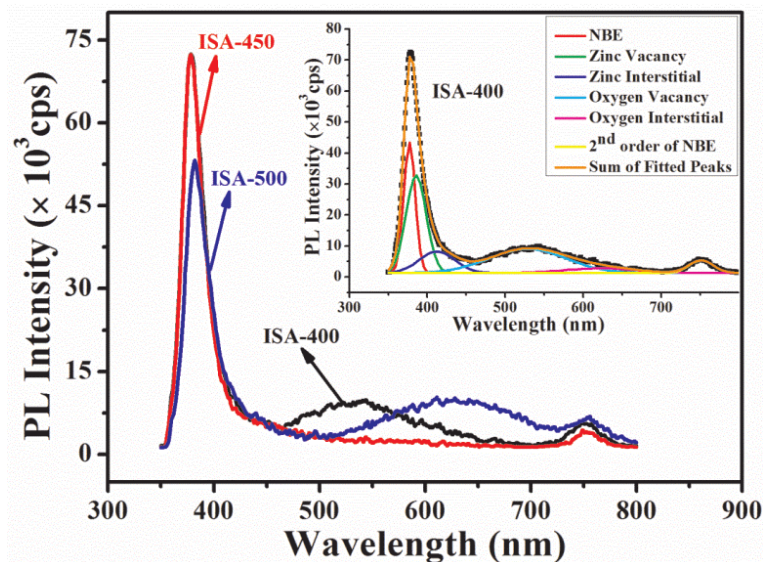


Figure I.11 : Spectre de photoluminescence à température ambiante des couches mince de ZnO dopées par des nanoparticules de Mn, illustrant les bandes d'émission dans l'UV et dans le visible [23].

En effet, la grande diversité des techniques de préparation d'un film de ZnO et le nombre important de paramètres de dépôt qui y intervient génère une grande variété de films de ZnO avec des différences significatives en termes de nature et de densité de défauts.

I.3.2.4 Processus et types de recombinaisons radiatives

Le spectre de photoluminescence est caractérisé par deux processus d'émission qui sont l'émission intrinsèque et l'émission extrinsèque. Les processus d'émission intrinsèque, dont l'énergie est proche de celle de la bande interdite, sont associés à la recombinaison des électrons de la bande de conduction avec les trous de la bande de valence, et sont étroitement liés à la structure de bande du matériau. Ces processus sont assignés aux recombinaisons bande à bande et excitonique. Dans un cristal parfait il n'y a donc pas d'états accessibles dans la bande interdite. Cependant, une présence de défauts ou d'impuretés dans le cristal induit des niveaux permis dans la bande interdite. On peut alors observer en plus de l'émission intrinsèque, l'émission extrinsèque dont l'énergie est inférieure à celle du gap. Comme la luminescence dépend du dopage du matériau, cette propriété est utilisée dans les dispositifs optoélectroniques comme les écrans à tubes cathodiques, les diodes électroluminescentes pour l'affichage en couleur, la signalisation ou l'éclairage.

- **Recombinaison bande à bande**

Dans le cas des semi-conducteurs à gap direct, les processus bande à bande font intervenir une transition verticale dans l'espace des k entre les états proches du minimum de la bande de conduction et ceux proches du maximum de la bande de valence.

- **Recombinaison d'un exciton libre**

Un exciton se forme lors de l'absorption d'un photon d'énergie supérieure ou égale au gap, où l'électron photogénéré dans la bande de conduction s'associe avec le trou laissé dans la bande de valence par le billet d'une énergie de liaison appelée énergie de liaison excitonique. L'attraction coulombienne entre électrons et trous libres fait apparaître des états liés entre ces derniers formant des excitons libres dont l'énergie est inférieure à celle de la bande interdite E_g , et l'énergie libérée sous forme de photons lors de la recombinaison de ces excitons libres est égale à la valeur du gap excitonique : $E_{FX} = E_g - E_x$; où E_x est l'énergie de liaison de l'exciton libre, qui est de l'ordre de 60 meV dans le cas du ZnO. Cette énergie est supérieure à l'énergie de liaison excitonique du GaN qui est proche de 25 meV [29] (à 300 K l'énergie thermique $k_B T$ vaut 25 meV). La valeur élevée de cette énergie excitonique rend possible des recombinaisons radiatives excitoniques même à des températures supérieures à 300 K. Le ZnO possède 3 bandes de valence qu'on nomme habituellement A, B et C comme on peut le voir sur la figure (I.7 (b)) [22]. Généralement, la recombinaison avec la bande de valence A, dont l'énergie de liaison excitonique a la valeur de 60 meV, est beaucoup plus probable que les autres et donc largement majoritaire et plus facilement observable.

- **Recombinaison d'un exciton lié**

En plus des excitons libres, le ZnO peut posséder des excitons liés. La présence de nombreuses impuretés dans le matériau, que ce soit des défauts natifs ou des dopants, créent de nombreux pièges ou puits de potentiel sur lesquels les excitons libres vont se lier par interaction électrostatique, et donnant naissance à des excitons liés. Ces sites sur lesquels sont liés les excitons peuvent être des accepteurs ou des donneurs, ionisés ou non. De tels états liés deviennent plus stables avec des énergies inférieures à celles des excitons libres. Un exciton lié va restituer, par recombinaison, l'énergie de la transition relative à un exciton libre moins l'énergie du puits de potentiel d'interaction entre l'exciton et le défaut : $E_{IX} = E_g - E_x - E_{loc} = E_{FX} - E_{loc}$ où E_{loc} est l'énergie de localisation de l'exciton lié sur le site. À la différence des excitons libres, les excitons liés ne possèdent pas d'énergie cinétique, et induisent des émissions de photons de plus faibles énergie, mais avec une efficacité radiative supérieure à celle des excitons libres. Si la température du système augmente, l'énergie thermique va permettre de délocaliser les excitons liés de leur site, ce qui va conduire à une diminution de l'intensité d'émission des excitons liés au profit de celle des excitons libres.

- **Transition à deux électrons**

Lorsqu'une recombinaison excitonique liée à un défaut donneur se produit, l'électron lié au donneur passe alors de son état fondamental à un état excité lors de la recombinaison. Ce type de transition est appelé une transition à deux électrons (TES pour two electrons satellite) et permet d'accéder à l'énergie d'ionisation du défaut en question.

- **Trou-donneur neutre et électron-accepteur neutre**

La transition donneur neutre-bande de valence correspond à la recombinaison d'un électron d'un niveau donneur (d'énergie inférieure à celle de la bande de conduction) avec un trou de la bande de valence. Inversement, la transition bande de conduction-accepteur neutre est associée à la recombinaison d'un électron de la bande de valence avec un trou d'un niveau accepteur situé au-dessus de la bande de valence.

- **Recombinaison paire donneur-accepteur**

Ce phénomène correspond à la recombinaison d'un électron piégé sur un donneur avec un trou piégé sur un accepteur. Une fois les porteurs de charge recombinaison, les impuretés ionisées sont en interaction coulombienne. L'énergie disponible sous forme de photon pour une paire donneur-accepteur dépend de leur distance mutuelle.

Le diagramme énergétique de la figure (I.9) montre les différentes transitions possibles, que ce soit celles excitoniques, celles de la bande de conduction vers les niveaux de défauts ou vers la bande de valence, ou celles des niveaux de défauts vers d'autres niveaux de défauts ou vers la bande de valence.

I.3.2.5 Composantes du spectre du ZnO

Dans un spectre de photoluminescence de ZnO, on distingue deux grandes parties aux caractéristiques bien différentes, dont l'une concerne la luminescence dite de « Bord de bande » (NBE pour Near Band Edg) localisée vers les faibles longueurs d'ondes et liée aux recombinaisons intrinsèques, et l'autre concerne la luminescence visible située vers longueurs d'ondes élevées et liée aux recombinaisons extrinsèques. Le bord de bande domine les spectres des échantillons ayant une bonne qualité cristalline et présente généralement de nombreuses raies fines et bien définies. Elle regroupe les recombinaisons bande à bande et excitonique, libres et liées.

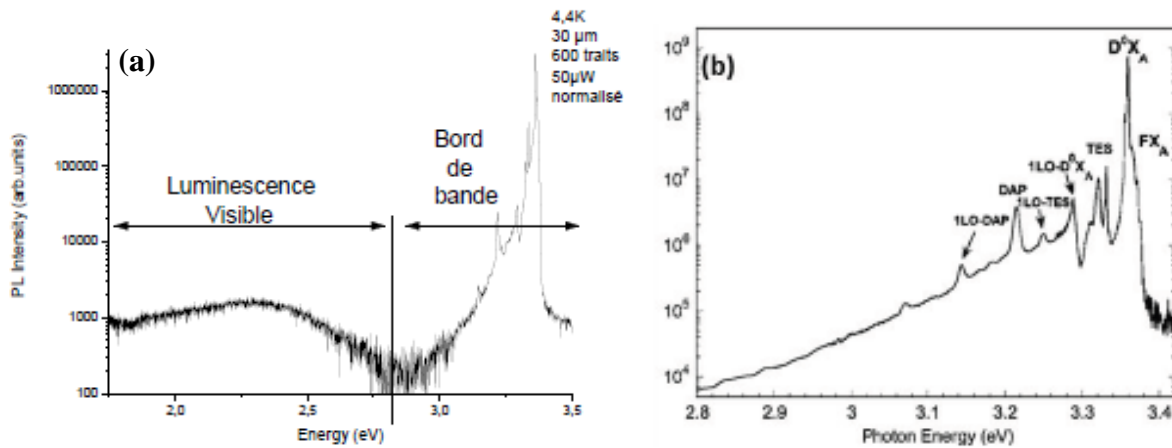


Figure I.12 : Spectre PL basse température d'un film de ZnO montrant (a) les régions de bord de bande et de luminescence visible [30] et (b) les transitions associées aux excitons libres (FX), aux excitons liés à un donneur (DX), à deux électrons satellites (TES), aux paires donneurs-accepteurs (DAP) et aux répliques phonons (LO) [31].

La luminescence du bord de bande correspond généralement à la partie du spectre comprise entre 2.9 eV et 3.45 eV, comme représenté sur la figure (I.12). La partie du bord de bande comprise entre 3.33 eV et 3.45 eV regroupe l'essentiel des recombinaisons dites excitoniques. La luminescence visible est associée aux défauts ayant formé des niveaux profonds dans la bande interdite. Ces défauts peuvent être des impuretés, des lacunes, des interstitiels, des anti-sites ou des dislocations [24, 32]. Cette luminescence visible est souvent présente dans la plupart des films de ZnO préparés par différentes techniques. Plusieurs études attribuent cette luminescence aux défauts ponctuels tel que V_O , O_i , V_{Zn} , Zn_i , bien que cette attribution reste incertaine et demeurent sujette à controverse en l'absence de consensus, ce qui rend l'interprétation souvent difficile. À la différence de la luminescence de bord de bande, la luminescence visible est généralement non structurée et d'une intensité plus faible que celle du bord de bande.

Selon les différentes données disponibles dans la littérature, les contributions des défauts du ZnO peuvent être réparties en 4 bandes d'émissions comme illustré sur le tableau (I.2) avec une émission dans le violet/bleu souvent attribuée aux défauts de Zn_i et V_{Zn} , dans le vert aux V_O , dans le jaune/orange aux O_i , et dans le rouge aux Zn_i [33–37]. Généralement dans le cas du ZnO, les impuretés dominantes dans un échantillon non-intentionnellement dopé sont de type donneur.

Tableau I.2 : Les principales contributions des défauts dans les bandes d'émission du ZnO en fonction de leurs domaines spectrales [33–38].

Bande d'émission	Domaine spectrale	Transition	Défauts dominants
Violet/Bleu	380 – 500 nm 3,26 – 2,48 eV	Z _{ni} – VB Z _{ni} – V _{zn} CB – V _{zn} Complexe de Z _{ni} – VB	Zinc interstitiel Lacune de zinc
Vert	2,48 – 2,19 eV 500 – 566 nm	CB – V _O V _O – VB	Lacune d'oxygène
Jaune/Orange	2,19 – 1,98 eV 566 – 626 nm	CB – O _i Z _{ni} – O _i	Oxygène interstitiel
Rouge	1,98 – 1,59 eV 626 – 780 nm	Complexe de Z _{ni} – V _O	Zinc interstitiel

I.3.3 Propriétés électriques

Comme nous l'avons présenté précédemment, l'oxyde de zinc est un semi-conducteur du groupe II–VI qui présente une bande interdite d'environ 3,37 eV, ce qui permet de le classer parmi les semi-conducteurs à large bande interdite. Cette valeur de bande interdite peut varier suivant le mode de préparation et le taux de dopage. Le ZnO non dopé est considéré comme un semi-conducteur de type *n*, dont il est possible de modifier sa résistivité électrique, soit par un dopage adéquat, ou en créant des lacunes d'oxygène ou bien en introduisant des atomes de zinc en excès en position interstitielle. Ces défauts ainsi créés, se comportent comme des donneurs d'électrons, et mènent à une diminution de la résistivité électrique du ZnO. La détermination de la résistivité est une étape importante dans la caractérisation électrique des matériaux. Des études [39–41] ont montrés, que les propriétés électriques dans les couches minces de ZnO dépendent fortement des méthodes d'élaboration, des conditions de croissance, de la nature et concentration du dopage et des traitements thermiques. Le dopage des couches minces de ZnO par l'aluminium (AZO) a permis d'avoir les plus faibles résistivités parmi les autres dopants possibles [42]. Beaucoup de travaux de recherches ont étudiés la variation de la résistivité des couches minces de ZnO:Al en fonction de la concentration du dopant (Al), et ont abouti à la conclusion qu'à une concentration d'aluminium autour de 2%, la résistivité atteint sa valeur minimale [43]. La conductivité électrique dans une couche mince dépend principalement de la densité des porteurs et de leur mobilité. La relation entre ces trois paramètres est donnée par :

$$\sigma = n q \mu \quad (I.1)$$

Où n est la densité des électrons dans la bande de conduction, q est la charge de l'électron ($1,6 \times 10^{-19}$), et μ la mobilité des électrons. Il est généralement admis que la conductivité de type-n du ZnO non dopé est due à des défauts intrinsèques (V_O et Z_{ni}). Cependant, la densité des porteurs et leurs mobilités sont largement dépendants des niveaux des défauts et du dopage.

I.3.3.1 Conductivité électrique

Les matériaux peuvent être divisés en trois états électriques possibles qui sont les états métalliques, semi-conducteurs et isolants (figure I.13). Dans le cas d'un conducteur métallique, la bande de conduction (BC) et la bande de valence (BV) se chevauchent, et les électrons peuvent donc passer directement dans la BC se trouvant partiellement remplie, assurant ainsi la circulation des électrons dans tout le solide avec une bonne conductivité. Les métaux réfléchissent une grande partie du spectre électromagnétique dans la partie du visible en raison de leurs électrons libres dans la BC. Parmi les résistivités de certains métaux bons conducteurs, il y'a : $\rho_{Ag} = 1,6 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$; $\rho_{Cu} = 1,7 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$; $\rho_{Au} = 2,3 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$; $\rho_{Al} = 2,7 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ [44].

Pour le cas d'un isolant, la BV et la BC sont séparées par une très large bande interdite (supérieur généralement à 4 eV) même à température ambiante. La BC reste vide et il n'y a donc pas de conduction [45] car la valeur du gap est trop élevée pour que les électrons passent dans la BC. A titre d'exemple, la résistivité électrique du diamant est $\rho_d = 10^{14} \Omega \text{cm}$ [46]. Les isolants sont des matériaux généralement transparents dans le visible.

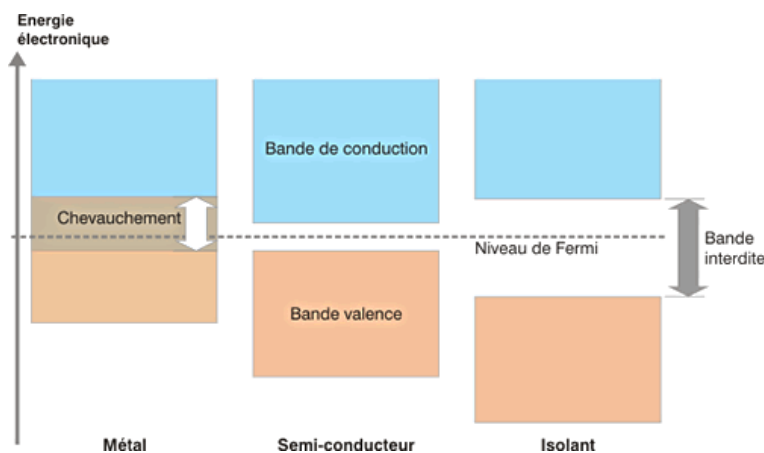


Figure I.13 : Schéma de structure en bandes d'énergie des trois états électriques possibles des matériaux : Isolants, Semi-conducteurs et Métaux [47].

Un semi-conducteur possède des propriétés électriques intermédiaires entre celles des métaux et celles des isolants. La BV et la BC sont séparées par un gap (E_g) plus faible, compris entre 0,5 et 4 eV. En fournissant cette énergie aux électrons, certains pourront passer dans la

BC et circuler dans le matériau. L'apport d'énergie peut se faire par application d'un champ électromagnétique, par illumination ou par chauffage. A température ambiante la conduction est faible et augmente avec la température. Cette conduction peut être aussi améliorée par dopage. De nombreux semi-conducteurs à large bande sont transparents dans le visible. C'est la valeur de l'énergie de la bande interdite qui va donc fixer les propriétés électriques du matériau.

La résistivité ρ , exprimée en ($\Omega.cm$), est définie comme étant l'inverse de la conductivité σ . La résistance par carré R_s (Sheet resistance), exprimée en (Ω/\square), est une résistance surfacique et une propriété de surface importante dans le domaine des TCO. Elle est définie comme étant le rapport entre la résistivité ρ et l'épaisseur d de la couche mince ($R_s = \rho/d$). Les valeurs de la résistivité électrique dans les films minces de ZnO se situent dans la gamme de 10^{-4} – $10^9 \Omega.cm$ [48, 49]. Lors d'un traitement thermique sous une pression contrôlée, Challali et al. [8] ont montré que la résistivité électrique de films minces de ZnO dopées Al diminue de $1,65 \times 10^{-3} \Omega.cm$ à $8,1 \times 10^{-4} \Omega.cm$ pour un recuit à $200^\circ C$, pour atteindre la valeur de $5,7 \times 10^{-4} \Omega.cm$ à $400^\circ C$. Cependant lors d'un recuit post dépôt dans l'air, Al-Asmar et al. [49] ont montré que lorsque la température de recuit passe de $27^\circ C$ à $550^\circ C$ puis à $750^\circ C$, la résistivité du ZnO augmente respectivement de $1,6 \times 10^{-2} \Omega.cm$ à $1,3 \times 10^1 \Omega.cm$ puis à $10^9 \Omega.cm$. Cette augmentation de la résistivité est attribuée à l'oxydation du ZnO durant le recuit en présence d'air.

I.3.3.2 Corrélations entre les propriétés optiques et électriques

Il existe une certaine interdépendance entre les propriétés optiques et électriques des TCO en générale et du ZnO en particulier, à travers laquelle les paramètres optiques sont influencés par les propriétés électriques du matériau. Dans le cas de fortes concentrations des électrons de conduction dues au dopage de type n dans le ZnO, le bord d'absorption UV des spectres de transmission est décalé vers les énergies plus élevées du spectre électromagnétique. Ce décalage vers les longueurs d'onde plus basses, se traduisant par une augmentation de la valeur du gap, est connu sous le nom d'effet Moss-Bernstein [50]. D'autre part, la longueur d'onde caractéristique correspondant à la fréquence plasma dans le matériau constituant la couche mince varie en fonction de la concentration des porteurs [51], et par conséquent une partie de la lumière incidente est réfléchi par le matériau pour les longueurs d'onde supérieures à cette longueur d'onde caractéristique [52], qui est généralement situé dans le IR, et qui se verra décalée vers les faibles longueurs d'onde. Ainsi, la fenêtre optique devient plus étroite et la transmittance moyenne dans la région du visible baissera à son tour [53]. Mais il existe aussi une limitation pour la conductivité électrique du ZnO et des TCO en générale lors de l'augmentation de densité des électrons peuplant la bande de conduction par dopage car les

dopants peuvent constituer une source de diffusion pour les électrons. Ainsi, une limite absolue de la résistivité des TCO autour de $4 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ [54] est généralement imposée comme conséquence d'une nécessité de limitation de la concentration de dopage susceptible d'amplifier les mécanismes fondamentaux de diffusion qui peuvent réduire la transparence optique.

Idéalement, les TCOs devraient avoir de meilleures performances à la fois dans la transmission optique et dans la conduction électrique. Pour un meilleur compromis entre ces deux propriétés, la figure de mérite (F_{OM}) définie par Haacke [55], est généralement utilisée pour estimer les performances optoélectroniques d'une couche mince. Elle est définie par :

$$F_{OM} = \frac{T_m^{10}}{R_S} \quad (\text{I.2})$$

Où T_m est la transmittance moyenne dans la région du visible et R_S est la résistance par carré de la couche mince. La transmittance peut être mesurée par rapport au substrat de référence ou par rapport à l'air. Dans le premier cas, elle reflète la transmittance du film seul, et dans le second cas celle du système film-substrat.

I.4 Dopage du ZnO

La sous-stoechiométrie en oxygène des films minces de ZnO induit une conductivité de type n , qui peut être augmentée considérablement avec un dopage adéquat. En effet, en dopant ce dernier, il résulterait une amélioration de sa conductivité électrique sans dégradation de sa transmission optique dans le visible. Le dopage du ZnO est nécessaire pour des applications en tant que TCO dans des dispositifs optoélectroniques comme les écrans d'affichage, les détecteurs de gaz, les diodes électroluminescentes et les cellules photovoltaïques. Le choix des dopants est également régi par le type d'application recherchée. Certains sont destinés à améliorer les propriétés électriques comme l'aluminium, l'indium ou le gallium (Ga) d'autre pour améliorer les propriétés magnétiques comme le cobalt (Co) et le cuivre (Cu) [56–58].

I.4.1 Dopage de type n et de type p

Le dopage du ZnO peut se faire suivant le type n ou p . Dans le type n la conductivité électrique est assurée par les porteurs libres négativement chargés. Généralement la conductivité électrique de type n du ZnO est facilement obtenue par le dopage avec les éléments tels que Al, Ga ou In [59, 60] comme substituant du zinc, ou par les éléments tels que As, P, N, F, ou Sb [60, 61] comme substituant de l'oxygène. Des conductivités électriques élevées des couches minces de ZnO avec des densités d'électrons libres supérieurs à 10^{20} cm^{-3} ont été obtenues pour le ZnO dopé Al et le ZnO dopé Ga [62, 63]. Dans le type p , la conductivité

électrique est assurée par les trous. L'une des difficultés de l'utilisation des homojonctions à base de ZnO pour des nouvelles applications dans les dispositifs optoélectroniques est l'obtention du dopage de type p stable et reproductible [64, 65]. Certains des éléments des groupes 1A et 5A sont des candidats pour ce dopage mais ils forment des niveaux accepteurs profonds qui ne sont pas utiles [66]. Le co-dopage de ZnO ou le dopage par l'azote (N) pour obtenir une conductivité de type p a été aussi proposé [67].

I.4.2 Dopage par l'aluminium

L'aluminium est un élément chimique, de symbole Al et de numéro atomique 13. C'est un métal pauvre, malléable, de couleur argent, qui est remarquable pour sa résistance à l'oxydation et sa faible densité. C'est le métal le plus abondant de la croûte terrestre et le troisième élément le plus abondant après l'oxygène et le silicium. En solution, l'aluminium se trouve le plus souvent sous la forme de cation Al^{3+} .

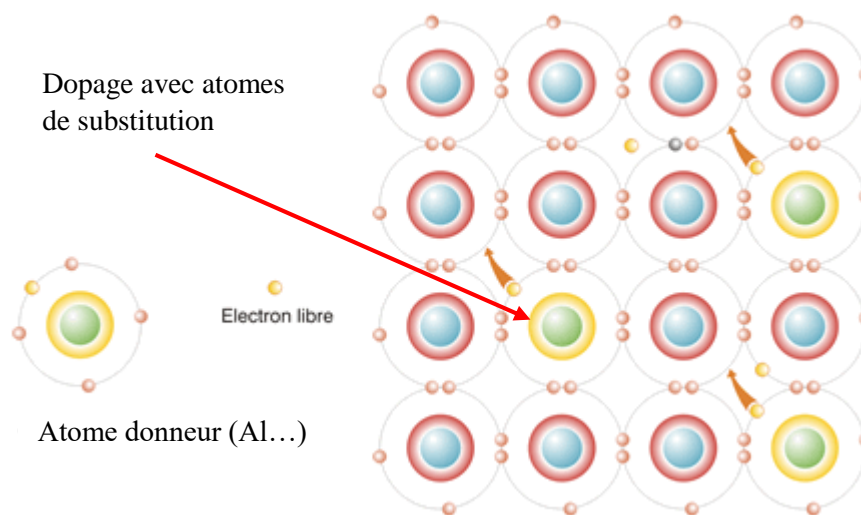


Figure I.14 : Illustration schématique du dopage par substitution dans un cristal de type n [68]

Le ZnO dopé Al, noté ZnO:Al ou AZO dont le dopage de la matrice de ZnO par l'atome d'aluminium à travers la substitution des cations Zn^{2+} par des cations Al^{3+} contribuerait à apporter des électrons libres supplémentaires dans la bande de conduction du ZnO (figure I.14). Ce type de dopage permettra donc d'améliorer les propriétés électriques du ZnO de façon significative sans compromettre sa transparence. Ceci a conduit divers groupes de recherche à mener des investigations dans le cadre du dopage de ce matériau par l'atome d'Aluminium [62, 69]. En raison de la rareté et du coût élevé de l'Indium rentrant dans la composition de l'ITO qui est le TCO le plus utilisé actuellement, l'AZO est considéré comme un candidat potentiel pour le remplacer.

Les couches minces d'oxydes transparents conducteurs présentent de fortes transparences dans la gamme optique du visible au même temps que de fortes conductivités électriques. Bien que la qualité d'un TCO, pour son utilisation comme électrodes dans une large variété de dispositifs [61, 70, 71], dépend à la fois de ces performances électriques et optiques, l'abondance du matériau et son coût ainsi que l'aspect écologique et économique de la méthode de dépôt utilisée sont autant de facteurs à considérer dans le choix du matériau TCO le plus approprié. Plusieurs travaux dans la littérature scientifique se sont intéressés à différents matériaux TCO se rapportant à leurs modes de préparation, leurs caractéristiques et leurs différentes applications [61]. Dans ce sens, l'oxyde de zinc dopé à l'Aluminium (AZO) avec le dioxyde d'Étain dopé au Fluor (FTO) et l'oxyde l'Indium dopé à l'Étain (ITO) sont considérés de loin comme les matériaux TCO les plus appropriés et utilisés dans les nouvelles applications technologiques, à leur tête l'ITO [56]. En raison de la rareté et du coût élevé de l'Indium, les propriétés particulièrement intéressantes de l'AZO en font de lui l'un des meilleurs matériaux TCO alternatifs à l'ITO [62].

I.5 Structures multicouches oxyde-métal-oxyde à base de ZnO

Les films multicouches oxyde-métal-oxyde forment une catégorie importante de structures possédant des propriétés optiques et électriques intéressantes et la recherche sur ces structures est d'actualité compte tenu de l'éventail de leurs applications potentielles. Ces structures multicouches jouent un rôle essentiel dans le développement de nouveaux TCO dédiés pour une large variété de dispositifs optiques, photoniques et optoélectroniques. Grâce à leur architecture particulière, les structures multicouches oxyde-métal-oxyde constituées d'une très fine couche métallique piégée entre deux couches d'oxydes métalliques, sous forme d'empilement sandwich oxyde/métal/oxyde sur substrat, présentent de nombreux avantages par rapport aux simples monocouches et constituent ainsi une alternative attrayante [72]. Le rôle principal de telles structures multicouches est d'augmenter la conductivité électrique du TCO ainsi que la transmittance globale dans la gamme spectrale du visible en réduisant la réflexion de la surface métallique. Parmi ces structures, les films tri-couches AZO/métal/AZO présentent une piste intéressante à étudier au vue des nombreuses propriétés et applications potentielles qu'elles permettent notamment comme TCO et réflecteur IR [73, 74].

Il est bien connu que les films métalliques très minces permettent d'obtenir de grandes conductivités électriques mais avec de faibles transmissions optiques en raison des réflexions optiques que provoquent de tels films [75]. Cependant, dans une structure multicouche AZO/métal/AZO, la transmission optique globale est essentiellement contrôlée par des

interférences destructives dans les faisceaux réfléchis par les interfaces et des interférences constructives dans les faisceaux transmis à travers l'ensemble de la structure et le substrat transparent. Ainsi, la réflexion de l'interface métal-AZO peut être minimisée, conduisant à une amélioration de l'effet de transparence sélective [76]. Dans une structure multicouche AZO/métal/AZO, la conductivité électrique est essentiellement régie par la couche métallique alors que la couche d'AZO, avec effet antireflet, garantis un contact ohmique. Ainsi, les structures multicouches AZO/métal/AZO permettent une réduction importante de l'épaisseur totale du TCO tout en garantissant une résistance extrêmement faible et une forte transmittance. En effet, dans les films monocouches d'AZO utilisés comme TCO, des épaisseurs de plusieurs centaines de nanomètres sont nécessaires pour atteindre de très faibles résistances. De plus, lorsqu'une structure multicouche est déposée sur un substrat polymère, la présence de la couche métallique ductile améliore considérablement la stabilité mécanique de la structure entière [77]. Pour cela, plusieurs métaux ont été utilisés dans les structures AZO/métal/AZO ayant mis en évidence leur excellente performance électro-optiques, parmi les métaux, l'argent (Ag) et le cuivre (Cu) présentent les meilleurs propriétés électriques et optiques avec les plus faibles résistivités ($\rho_{Ag} = 1,6 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$, $\rho_{Cu} = 1,7 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$) [46]. Cependant, en raison de son faible coût, le Cu est celui qui continue de susciter le plus d'intérêt. Il est d'ailleurs largement utilisé en optoélectronique et microélectronique, comme dans les jonctions Cu/AZO essentielles au fonctionnement de plusieurs dispositifs à semiconducteurs.

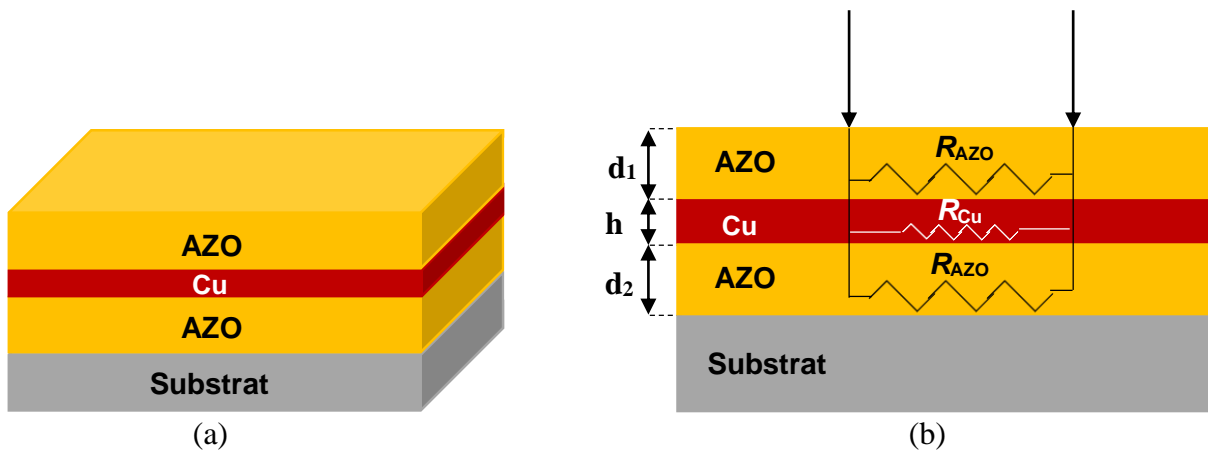


Figure 1.15 : Représentation schématique (a) d'une structure multicouche AZO/Cu/AZO et (b) de sa résistance électrique équivalente.

Dans ce type de structures multicouches, la résistance électrique globale est mesurée dans une configuration coplanaire sur la couche supérieure de la structure élaborée sur un substrat isolant (verre, quartz ou polymère). Cette résistance par carré est principalement dominée par la fine couche métallique intermédiaire, comme le montre la figure (I.15) illustrant le circuit

électrique des résistances correspondantes aux différentes couches minces qui composent la structure multicouche, et qui sont dans notre cas, les deux couches d'AZO et la couche métallique de Cu, où la résistance globale équivalente R_s peut s'exprimer par :

$$1/R_s = 1/R_{Cu} + 2/R_{AZO} \quad (I.3)$$

Où R_{Cu} est la résistance carrée de la couche mince de Cu et R_{AZO} celle de la couche d'AZO.

I.5.1 Contact métal-oxyde (Cu-AZO)

Un contact métallique sur une couche mince d'oxyde (ZnO, AZO,...) peut être de type Schottky ou Ohmique, selon la différence entre le travail de sortie du métal et l'affinité électronique de l'oxyde. Pour avoir un contact Schottky sur une couche mince de ZnO, par exemple, des métaux ayant un travail de sortie élevé et supérieur à celui du ZnO sont nécessaires. Cependant, dans le cas d'un contact ohmique avec le ZnO, le travail de sortie du métal doit être inférieur à celui du ZnO. Des métaux avec des valeurs de résistivité très faibles et des résistances de contact négligeables par rapport au ZnO, sont utilisés pour établir un contact ohmique.

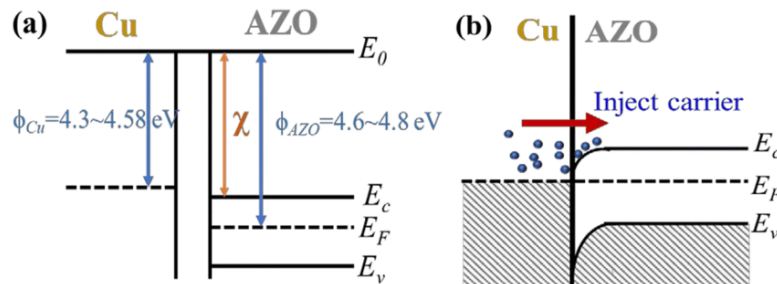


Figure I.16 : Diagramme schématique d'énergie de bande d'AZO et de Cu (a) avant contact entre Cu et AZO et (b) après contact [78].

Dans une structure multicouche d'AZO/Cu/AZO, le travail de sortie d'AZO ($\phi_{AZO} = 4,6 - 4,8 \text{ eV}$) [79] est supérieur à celui de Cu ($\phi_{Cu} = 4,3 - 4,58 \text{ eV}$) [80], par conséquent, un contact ohmique devrait se former entre les couches minces de Cu et d'AZO. Après contact entre les deux couches minces, un nombre important d'électrons présents dans le Cu passent directement dans la couche mince d'AZO pour atteindre l'équilibre thermodynamique. Une zone d'accumulation d'électrons se forme donc près de l'interface de l'AZO. Ce transfert d'électrons provoquera alors la courbure des bandes de valence et de conduction d'AZO vers le bas, comme le montre la figure (I.16). A l'équilibre thermodynamique, les niveaux de Fermi des deux couches minces s'ajustent pour former une ligne droite traversant l'interface, comme illustré sur la figure (I.16 (b)), et il n'y a donc aucune barrière de potentiel qui limite la circulation des

électrons. Il en résulte un contact de type ohmique dont la caractéristique courant-tension est linéaire.

I.6 Applications du ZnO

Le développement de couches minces à base de ZnO, aux propriétés physico-chimiques et optoélectroniques intéressantes, en vue de leur intégration dans des dispositifs optoélectroniques et photoniques a ouvert la voie vers une multitude d'applications très prometteuses [81].

Dans ce paragraphe, nous allons citer quelques applications des films de ZnO et ZnO dopé relevant des domaines de l'optique, photonique et optoélectronique, telles que les sources de lumière pour les diodes électroluminescentes et les diodes lasers, les électrodes transparentes pour les écrans plats et tactiles, les cellules photovoltaïques et le verre à faible émissivité [81, 82].

I.6.1 Diodes électroluminescentes

Dans les diodes électroluminescentes (LED), le ZnO est un candidat intéressant en raison de sa large bande interdite (3.37 eV) et de son énergie excitonique élevée qui font de lui un matériau idéal pour les LED bleues et UV. Le ZnO possède des propriétés similaires à celle du GaN, tout en étant en plus largement disponible et bon marché. Il présente donc un avantage économique sur le GaN du point de vue du coût. Sa grande énergie excitonique de 60 meV (valeur supérieure à celle de l'agitation thermique valant 25 meV à 25°C) contre 25 meV pour le GaN [29], lui confère potentiellement une grande capacité d'émission lumineuse à température ambiante. La possibilité de générer de la lumière laser à partir des nano fils de ZnO permet également d'envisager la réalisation de nano lasers fonctionnant à température ambiante [83]. La valeur de l'énergie du gap peut être aussi améliorée en utilisant certains dopants plus convenables, permettant d'obtenir des LEDs et des lasers émettant dans les différentes longueurs d'ondes du visible [84]. Cependant, contrairement au GaN, le ZnO présente des difficultés pour la réalisation de couches stables et reproductibles de type p, qui sont nécessaires à la réalisation des LEDs à homojonction illustrées sur la figure (I.17 (a)). Ainsi, l'approche alternative porte actuellement sur des hétéro-structures, illustré sur la figure (I.17 (b)), consistant à faire croître une couche mince de ZnO de type n sur d'autres matériaux de type p comme le GaN, le GaAs ou le Si [85]. Divers exemples de LED à hétérojonction à base de ZnO dans les gammes de l'UV et du visible ont été rapportés dans la littérature [86] comme celles de n-ZnO nanorods/p-GaN émettant dans l'UV [87] ou celle de ZnO:Ga Nanowire/p-InGaN

émettant dans le vert [88]. L'intérêt avéré des nanostructures de ZnO à forme particulière (nanoparticules, nanofils, nanotiges, nano-cônes, nano-fleurs...) et à fort pouvoir d'extraction de lumière donne un élan considérable au développement des dispositifs à LED et OLED blanches ou UV-visibles au rendement d'émission photonique amélioré, à partir d'hétérostructures ou d'homstructures à base de ZnO [89].

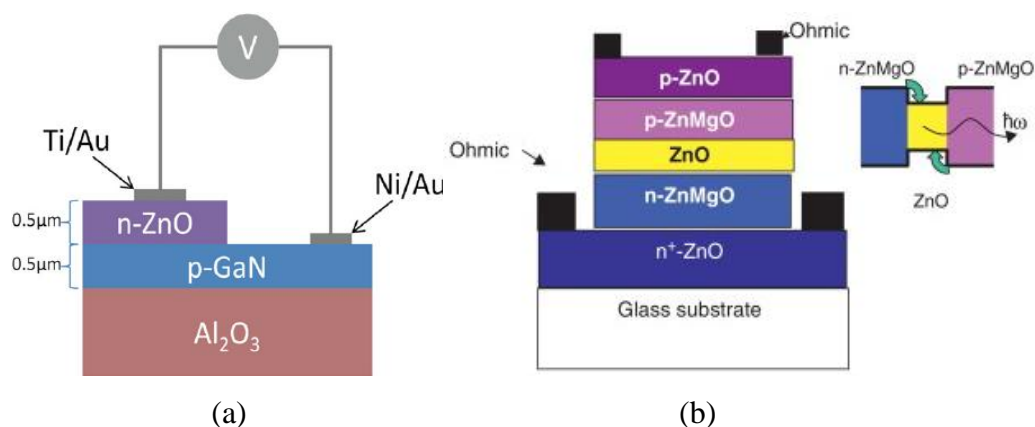


Figure I.17 : Diagramme de LED à (a) hétérojonction n-ZnO/p-GaN sur substrat d'Al₂O₃ et à (b) homojonction n-ZnO/p-ZnO [90, 91].

I.6.2 Cellules solaires

Le photovoltaïque est aujourd'hui un domaine en plein essor et les travaux de recherche sur les cellules solaires est en forte expansion pour acquérir une bonne efficacité et un bon rendement de conversion photovoltaïque [92]. Une cellule solaire est dispositif photovoltaïque constitués de matériaux semi-conducteurs qui possèdent la faculté de transformer l'énergie solaire en énergie électrique, en captant l'énergie des photons nécessaire à la libération et séparation les paires électron-trous générées par l'absorption de la lumière. La plupart des cellules solaires sont réalisées à partir du silicium. Grâce à sa haute transmission optique et sa bonne conductivité électrique, le ZnO est envisagé comme matériau support dans les cellules solaires et peut servir d'électrode transparente sur la couche supérieure pour permettre un passage efficace de la lumière jusqu'à la couche active et assurer le passage du courant électrique avec le moins de pertes de transport des charges photo générées [93], comme illustré sur la figure (I.18 (a)). Le ZnO réduit aussi les pertes par réflexion au-delà du spectre visible et permet l'élargissement de la fenêtre optique. De plus, une surface nanostructurée du ZnO peut augmenter la surface effective de la cellule et en améliorer le rendement. Des cellules solaires à base de nanofils de ZnO/absorbeur de CdTe ou CdSe ont aussi été réalisées, notamment dans les cellules solaires à pigment photosensible parfois appelée cellules Grätzel (Dye Sensitize Solar Cells – DSSC) [94], comme l'illustre la figure (I.18 (b)).

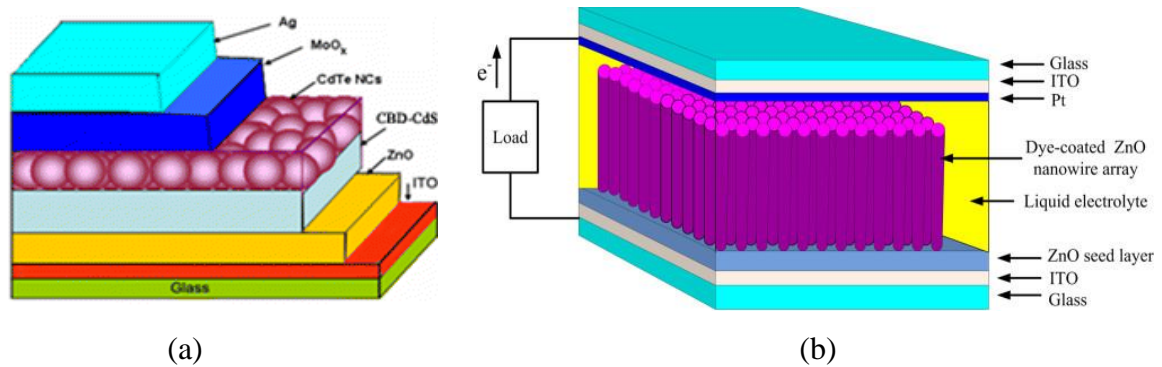


Figure I.18 : Schémas d'exemple d'utilisation du ZnO dans des structures pour cellules solaires (a) à hétérojonction et (b) à pigment photosensible DSSC [94, 95].

I.6.3 Réflecteur IR et verre à faible émissivité

Les réflecteur IR ou les vitrages à faible émissivité IR sont utilisés dans divers domaines allant du secteur du bâtiment à celui du photovoltaïque. Les premiers servent à augmenter la réflexion des rayonnements IR vers la face avant des cellules solaires pour qu'ils soient absorbés et permettent ainsi de réduire des pertes optiques. Les seconds servent à garantir l'isolation thermique en empêchant l'accès de chaleur par l'extérieur à un bâtiment ou en minimisant la déperdition de celle-ci vers l'extérieur afin de limiter l'énergie nécessaire au chauffage et à la climatisation des bâtiments. Cela est possible grâce à la fonction de réflecteur des rayonnements IR, accomplie par un revêtement en couches mince sur la surface du verre garantissant une bonne transmission dans le visible et une forte réflectance dans l'infrarouge. Les couches minces de ZnO dopé Al sont connues pour induire de bonnes réflectances dans le proche IR [13, 96, 97]. Gong et al. [96] ont obtenu des réflectance dans le proche infrarouge d'environ 50% à 2000 nm obtenues avec des couches minces d'AZO déposées par la technique d'ablation laser (PLD pour Pulsed Laser Deposition). Cependant, il a été rapporté que les structures multicouches AZO/métal/AZO, schématisées sur la figure (I.19), donnent de meilleurs réflectances IR que les monocouches [98, 99]. Miao et al. [99] ont obtenu des réflectances de 67 % avec des structures d'AZO/Cu/AZO ayant des épaisseurs de 30/15/30 nm. Les métaux sont de très bons réflecteurs dans le visible et l'NIR et de mauvais transmetteurs dans le visible, comme le montre la figure (I.6). Lorsqu'ils sont associés aux oxydes transparents comme l'AZO dans des structures multicouches, ils forment d'excellents réflecteurs [98, 99].

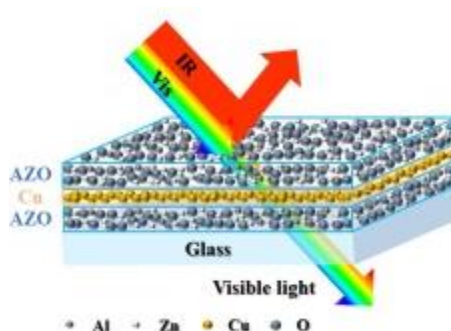


Figure I.19 : Schéma d'une structure multicouche AZO/Cu/AZO pour le vitrage à faible émissivité infrarouge [98].

I.6.4 Photocatalyse

La photocatalyse est un domaine qui fait intervenir la lumière comme moyen d'activation du catalyseur. Il existe plusieurs semi-conducteurs comme le ZnO, le TiO₂, le ZnS et le SnO₂ ayant une largeur de la bande interdite suffisante pour l'activation de la photocatalyse. Le ZnO peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour certaines réactions comme la réduction du bleu de méthylène, l'oxydation de l'ammoniac en nitrate ou de l'oxygène en ozone, l'oxydation des phénols, ou encore la synthèse du peroxyde d'hydrogène [100, 101]. En présence des UV, le ZnO photocatalyse des réactions chimiques produisant des radicaux libres de certains composés organiques impliqués dans les processus de purification et de photo-dégradation des polluants organiques. Son efficacité est démontrée dans le traitement et la purification des eaux usées urbaines par photocatalyse solaire. Lorsque le ZnO est sous forme nanostructurée, sa surface spécifique devient importante, ce qui va améliorer l'efficacité de la photocatalyse [102]. Lorsqu'il est judicieusement dopé ou associé à certains métaux, son pouvoir catalytique s'améliore aussi bien que son efficacité dans la photodégradation de plusieurs molécules organiques [103].

I.6.5 Capteurs / détecteurs

Capteurs à gaz

Pour pouvoir détecter certains gaz nocifs tels que l'ozone (O₃), le dioxyde d'azote (NO₂) et le méthane (CH₄), ou d'autre plus toxiques comme l'ammoniac (NH₃), le monoxyde de carbone (CO), le monoxyde d'azote (NO) et le cyanure d'hydrogène (HCN), des capteurs électrochimiques, à polymères, à ondes acoustiques de surface (SAW) et à oxyde métalliques (MOS) sont développés. Ces derniers sont principalement utilisés pour leur simplicité, leurs petites dimensions, leurs bonnes performances et leurs coûts réduits, et le ZnO, par ses propriétés physico-chimiques et sa sensibilité aux gaz, est classé parmi les candidats les plus

performants dans la détection de certains gaz [104]. D'autres oxydes métalliques intéressants tels que SnO₂, TiO₂, CuO pourraient être ajoutés au ZnO pour augmenter l'efficacité de ces capteurs [105-107]. La morphologie du ZnO, notamment la surface spécifique de films nanostructurés de ZnO, joue également un rôle très important dans la détection. En effet, la sensibilité et la sélectivité aux gaz dépendent de la structure du ZnO, qu'il soit compact, poreux ou nano structuré [106, 107].

Biocapteurs

Pour un bon fonctionnement d'un biocapteur, celui-ci doit présenter une grande surface pour l'élément à détecter pour une meilleure sensibilité, et les matériaux à utiliser doivent être biocompatibles et non toxiques afin que l'activité biologique de l'élément à détecter soit conservée. Le ZnO avec ces propriétés physiques et antibactériennes remarquables est un excellent candidat pour une large utilisation dans les biocapteurs, que ce soit pour les analyses chimiques et cliniques ou pour la biologie et la surveillance environnementale [108]. La qualité d'un biocapteur dépend généralement du rapport surface/volume et du degré de confinement des électrons. A ce titre, les nanostructures de ZnO avec des propriétés se manifestant à l'échelle nanométrique, représente un choix idéal pour le développement des biocapteurs pouvant être utilisées dans la détection des espèces telles que les protéines, le glucose, cholestérol, l'immunoglobuline humaine G (IgG), l'ADN, l'urée, le peroxyde d'hydrogène, le phénol ou le catéchol [109–111].

Photodétecteurs

Les photodiodes avec leurs différentes configurations telles que les photo-détecteurs métal/semi-conducteur/métal (MSM), les photodiodes Schottky et les photodiodes à homojonction PN ou à hétérojonction PN sont les plus utilisés dans la photo-détection. Pour une détection efficace de la lumière, le photodétecteur doit être suffisamment sensible dans la région spectrale requise avec une bonne réactivité et une efficacité quantique élevée, un temps de réponse rapide et un faible bruit [112]. Les capteurs ultraviolets (UV) sont principalement utilisés dans les applications militaires pour les systèmes d'alerte et de guidage de missiles et dans les applications spatiales pour la communication, mais aussi pour la surveillance de l'environnement et la détection d'incendie [112, 26]. Les matériaux utilisés pour ces applications requièrent une grande stabilité thermique, mécanique et chimique et doivent avoir une résistance élevée aux rayonnements. A cet effet, le ZnO avec sa bande interdite de 3,37 eV devient très sensible aux rayons UV par rapport aux rayons visibles et infrarouges (IR), et est principalement utilisé dans le développement de dispositifs de détection UV [113]. Sa bande

interdite peut cependant être ajustée par dopage avec différents métaux pour la détection de différentes longueurs d'ondes dans l'UV. De plus, le ZnO est presque transparent dans l'infrarouge et dans la région visible, par conséquent, les détecteurs UV à base de ZnO présentent une meilleure sensibilité aux rayons UV par rapport aux détecteurs UV à base de Si.

I.7 Conclusion

Ce premier chapitre a été consacré à l'état de l'art et à des généralités sur l'oxyde de zinc. Dans une première partie, nous avons présenté une synthèse de l'état de l'art sur le ZnO et rappelé ces principales propriétés en insistant plus particulièrement sur ces propriétés optoélectroniques et de luminescences. Dans la seconde partie, nous avons présenté les différents type de dopage des couches minces de ZnO en mettant l'accent sur le dopage de type n par l'aluminium (AZO). Nous avons également décrit les structures multicouches oxyde-métal-oxyde à base de ZnO, et plus particulièrement les structures AZO/Cu/AZO qui font l'objet des deux derniers chapitres IV et V. Enfin, nous avons rapporté les principales applications des couches minces de ZnO et d'AZO.

CHAPITRE II :
TECHNIQUES ET PROCEDURES
EXPERIMENTALES

CHAPITRE II :

TECHNIQUES ET PROCEDURES EXPERIMENTALES

II.1 Introduction

L'utilisation des couches minces est stimulée principalement par les exigences croissantes en termes de miniaturisation des dispositifs électroniques, de leur faible consommation d'énergie et de l'augmentation de leur vitesse de fonctionnement. La production de matériaux de haute qualité avec un contrôle de leurs compositions chimique a poussé la communauté scientifique à développer de nouveaux procédés de dépôt. Les couches minces sont considérées aujourd'hui comme un domaine clé pour le développement de nouveaux dispositifs pour des applications avancées dans divers secteurs technologiques, en optique, photonique, électronique et optoélectronique. Leur développement passe par la résolution de nombreux défis comme la maîtrise des mécanismes de croissance. Les propriétés physico-chimique et/ou spécifiques sont fortement dépendantes des paramètres de dépôt et de la technique utilisée.

Ce chapitre décrit les techniques expérimentales utilisées pour la préparation et la caractérisation de couches minces en générale et de celles du ZnO, d'AZO ou d'AZO/Cu/AZO en particulier. Dans une première partie, une classification des différentes méthodes permettant la préparation de couches minces est donnée. Les différentes variantes de la pulvérisation cathodique sont présentées plus en détail, où une attention particulière est réservée à la pulvérisation magnétron, objet de notre travail. Les processus et mécanismes physiques mis en jeu lors de la pulvérisation sont également décrits. Dans une seconde partie, la description du dispositif expérimental de dépôt de couches minces de ZnO, d'AZO et des multicouches d'AZO/Cu/AZO sur différents types de substrats, par la pulvérisation magnétron RF en géométrie confocale, ainsi que les procédures d'élaboration seront présentés. Enfin, les différentes techniques de caractérisation utilisées dans le cadre de ce travail seront décrites. La diffraction des rayons X (DRX) pour l'analyse de la microstructure des films, les microscopies électronique à balayage (MEB) et à force atomique (AFM) pour la morphologie et la topographie de surface, les mesures par effet Hall pour les propriétés électriques, la spectrophotométrie UV-visible-NIR et la spectroscopie de photoluminescence pour les propriétés optiques.

II.2 Couches minces et méthodes de dépôt

Une couche mince est un assemblage d'atomes sur la surface d'un autre matériau appelé substrat, formant un matériau solide homogène de faible épaisseur. En général, l'épaisseur d'une couche mince varie de quelques Å à quelques μm , et elle peut être discontinue ou renfermer des dislocations, des impuretés ou des joints de grains, et ses propriétés sont différentes de celles des matériaux massifs. Sa structure intrinsèque (porosité, densité, rugosité de surface, rapport surface/volume, structure cristalline ...) lui confère des propriétés physico-chimiques particulières, et le contrôle de ces paramètres est indispensable pour la reproductibilité de ces propriétés. Sa microstructure peut être de nature amorphe, polycristalline ou monocristalline, et sa forme de nature monocouche, multicouche, ou nanostructurée.

Il existe de nombreuses techniques de fabrication des couches minces [1-3]. Selon la nature du procédé, ces techniques peuvent être classées dans deux groupes distincts : les méthodes de dépôt par voie chimique et les méthodes de dépôt par voie physique. Celles-ci sont résumées dans le diagramme de la figure (II.1).

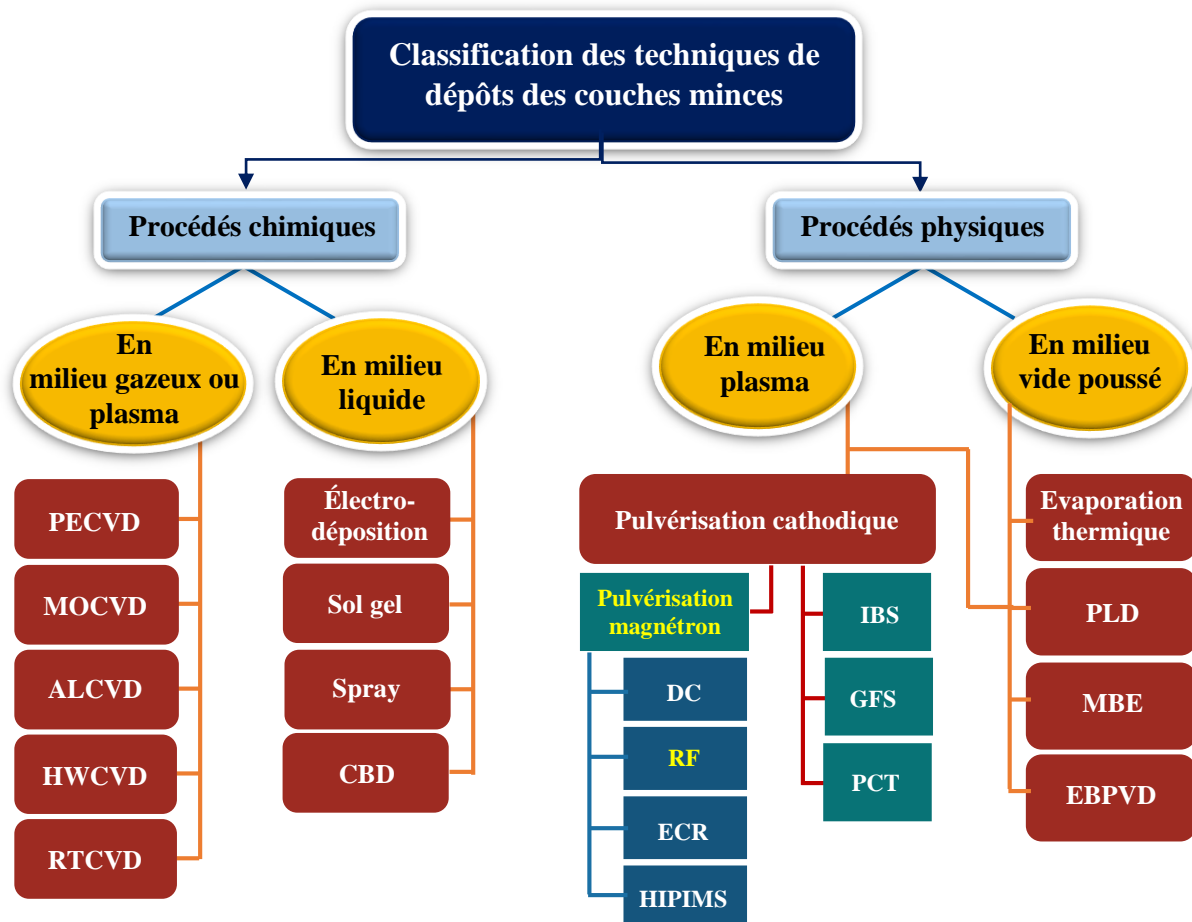


Figure II.1 : Diagramme schématisé de classification des techniques de dépôts des couches minces.

Le choix de la méthode d'élaboration dépend de l'application visée, de la nature du matériau à déposer et des propriétés souhaitées.

II.2.1 Modes de croissance

Les processus de nucléation et de croissance des couches minces ont fait l'objet de recherches approfondies pour mieux comprendre la thermodynamique et la cinétique complexe au cœur de leur formation [4]. La formation de couche mince se produit généralement par réaction chimique ou par condensation d'atomes individuels ou d'espèces poly-atomiques sur la surface d'un substrat ou sur une couche mince antérieurement déposée. Ce sont essentiellement les étapes et mécanismes de nucléation de ces couches qui déterminent la microstructure et la morphologie de ces dernières, et qui influencent en aval leur propriétés physiques, comme la rugosité de surface, la densité, la dureté, les contraintes résiduelles, la réflectivité, la transmittance, la photoluminescence et la conductivité électrique. La croissance d'une couche mince sur la surface d'un substrat passe par plusieurs phases, comme l'illustre la figure (II.2) :

- Transfert de matière dans la phase gazeuse ou liquide jusqu'au voisinage du substrat.
- Formation d'une dispersion d'atomes en surface, soit sous forme gazeuse ou liquide.
- Transport de la dispersion d'atomes sur la surface par condensation pour la forme gazeuse ou par étalement pour la forme liquide.
- Adsorption (physisorption ou chimisorption) des atomes ou molécules sur la surface.
- Organisation sous l'effet de la diffusion des atomes ou molécules en surface jusqu'aux sites de croissance.
- Mobilité des atomes sur la surface lors de l'organisation.
- Réactions chimiques éventuelles en surface.
- Nucléation - croissance.
- Désorption des produits de réaction.

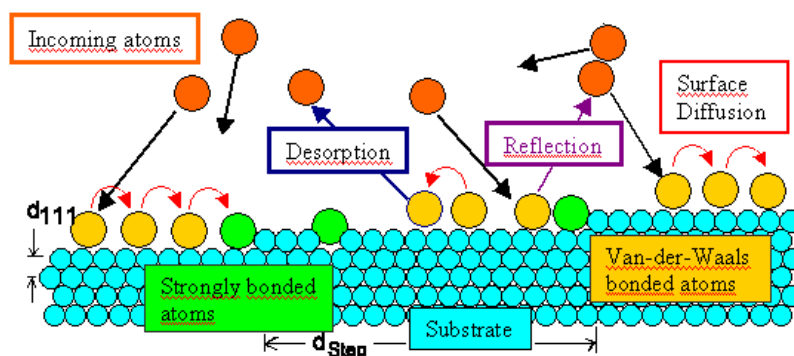


Figure II.2 : Illustration des diverses étapes en surface du processus de croissance d'une couche mince [5].

Il existe trois modes de nucléation ou de croissance primaires sur la surface d'un substrat qui peuvent se produire au tout début de la formation d'une couche mince. Ces modes sont déterminés par les forces de liaisons entre les espèces déposées et les atomes de surface du substrat. C'est en 1958 qu'Ernst Bauer [6] a classé les trois mécanismes comme les principaux modes de croissance des couches minces, schématisés sur la figure (II.3) : (a) mode de Frank-Van der Merwe ; (b) mode de Volmer-Weber et (c) mode de Stranski-Krastanov [7].

- a) **Mode de Frank-Van der Merwe (FM)** ou «croissance couche par couche» est caractérisé par une croissance bidimensionnelle (2D) et séquentielle des couches atomiques et de manière épitaxiale sur la surface d'un substrat. Les adatoms se fixent ainsi préférentiellement aux sites de surface permettant la formation de couches lisses et entièrement formées. Ce mode de croissance est généralement limité à l'homoépitaxie. Il est observé lorsque les forces liant les adatoms au substrat sont plus fortes que celles liant ces derniers entre eux (figure II.3 (a)).
- b) **Mode Volmer-Weber (VW)** est caractérisé par une croissance en îlots tridimensionnels (3D), et se produit lorsque les forces liant les adatoms entre eux sont plus fortes que celles liant ces atomes au substrat. La nucléation autour d'un site de germination s'effectue alors en 3D et la croissance de ces îlots entraîneront la formation de couches minces rugueuses.
- c) **Mode Stranski-Krastanov (SK)** ou « croissance couche par couche plus îlot », est un processus intermédiaire caractérisé par une croissance en 2D puis en 3D. Initialement, la croissance se développe en couche par couche jusqu'à plusieurs monocouches et au-delà d'une certaine épaisseur critique, la croissance se poursuit en îlots tridimensionnels. Ce mode est considéré comme le plus approprié pour fabriquer des nanostructures.

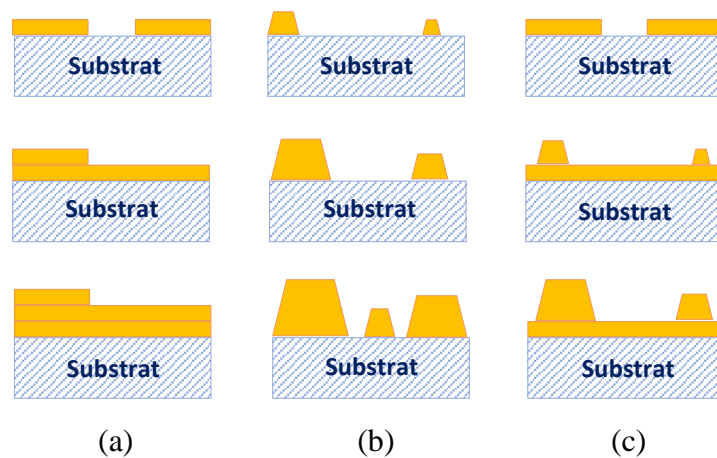


Figure II.3 : Représentation schématisques de vues en coupe des trois principaux modes de croissance de couches minces (a) Frank–Van der Merwe (FM), (b) Volmer–Weber (VW) et (c) Stranski–Krastanov (SK).

II.2.2 Techniques de dépôt par voie chimique

Les méthodes chimiques, présentées sur le tableau (II.1), sont basées sur des réactions chimiques ou électrochimiques localisées à la surface du substrat, entre des composés chimiques (précurseurs), en faisant appel à l'énergie de dissociation des molécules. En général les molécules des précurseurs adsorbées à la surface d'un substrat maintenu à une température donnée seront décomposées thermiquement ou par réaction avec d'autres gaz ou pour former le matériau désiré. Dans ces méthodes, on distingue deux types de procédés couramment utilisés : les procédés chimiques en phase liquide, et les procédés chimiques en phase vapeur (CVD pour Chemical Vapor Deposition).

Tableau II.1 : Méthodes de dépôt chimique les plus répandues, et leurs avantages et inconvénients [8-11].

Technique	Avantage	Inconvénient
Sol-gel (liquide)	Simplicité de mise en œuvre. Faible coût. Faible température de dépôt. Elaboration de nombreux types de matériaux homogène. Dopage en phase liquide.	Nécessité d'effectuer le dépôt en plusieurs cycles pour augmenter l'épaisseur. Difficulté de préparation d'une solution de précurseurs homogène et stable dans le temps. Nécessité de recourir à des recuits post-dépôt.
Bain chimique (liquide)	Facile à mettre en œuvre. Revêtement de grandes surfaces. Peu de paramètres à contrôler (température du bain, pH, concentration en précurseurs).	Nuisible à l'environnement. Présence régulière de groupes hydroxydes HO au sein des films.
CVD (vapeur)	Vitesses de dépôt élevées Bonne cristallisation des films sans recuit post-dépôt. Possibilité de croissances épitaxiales Dépôts sur grandes surfaces. Excellente adhérence	Problèmes de sécurité et de contamination. Difficulté d'obtenir des films très purs. Consommation d'énergie par chauffage. Nombre important des paramètres à contrôler (pression, concentration des précurseurs, flux des gaz, température)
Electro-déposition (liquide)	Faible coût. Efficacité de production de nanostructures. Taux de dépôt élevé. Procédé à basse température. Dépôt en grande surface.	Réservée uniquement aux substrats conducteurs. Difficulté d'évaluer directement les propriétés électriques.

Les procédés de dépôt chimiques en phase liquide utilisent des solutions aqueuses de précurseurs. Elles consistent à déposer l'élément souhaité présent dans un bain chimique par la précipitation de précurseurs en solution sur un substrat, avec assistance ou non d'un courant électrique. C'est le cas, par exemple, du procédé de dépôt électrolytique, de spray pyrolyse, de sol gel et de bain chimiques (CBD). Ces différents procédés sont souvent utilisés pour produire des nanomatériaux. Les procédés de dépôt chimiques en phase vapeur utilisent des précurseurs gazeux qui se décomposent ou réagissent chimiquement à la surface du substrat pour former un dépôt dont l'épaisseur augmente au cours du temps. La réaction de dépôt peut être de plusieurs types, comprenant la pyrolyse, la réduction, l'oxydation, la formation de composés etc.

II.2.3 Techniques de dépôt par voie physique

Dans ce type de procédé, le matériau solide à déposer est transformé en phase vapeur, puis transporté à la surface du substrat suivi d'une condensation à l'état solide sur celui-ci pour former une couche mince. La vapeur du solide que l'on souhaite former est extraite d'un matériau source par chauffage à haute température ou par bombardement dans un plasma gazeux (Evaporation thermique, faisceau d'électrons, ablation laser, arc cathodique, faisceau d'ions, pulvérisation cathodique) [12-14].

II.2.3.1 Pulvérisation cathodique

La pulvérisation est considérée comme la technique de dépôt la plus utilisée parmi les méthodes PVD. Il s'agit d'une technique, fonctionnant généralement dans une atmosphère raréfiée, qui permet la synthèse de plusieurs familles de matériaux (métalliques, oxydes, nitrures,...) à partir de la condensation d'une vapeur issue d'une source solide (cible) sur un substrat dans un milieu réactif ou non réactif. La pulvérisation permet de réaliser des dépôts très minces, uniformes, sur différents types de substrat et avec un bon contrôle de l'épaisseur. A l'inverse des procédés chimiques, la pulvérisation permet de faire des dépôts de bonne qualité sans besoin de recourir aux traitements thermiques post-dépôts, ce qui peut s'avérer intéressant pour la réalisation de dépôt sur les substrats polymères. Lors du dépôt de matériaux alliages, ce procédé permet de produire des films avec la même composition que le matériau source. En fonction de la configuration de la machine utilisée, on peut également faire de la co-pulvérisation de plusieurs matériaux en vue de réaliser des films d'alliages ou dopés.

Il existe plusieurs variantes de la pulvérisation selon le type de la décharge : la pulvérisation par faisceau ionique, la pulvérisation cathodique en courant continu (DC) qui est plus appropriée pour les métaux, la pulvérisation radio fréquence (RF) pour les diélectriques et

la pulvérisation assistée par plasma micro-onde (ECR) [15-21]. Lorsqu'on introduit un champ magnétique au voisinage de la cathode, on obtient la pulvérisation magnétron. Dans ce type de procédé, les propriétés des films déposés dépendent principalement de la puissance injectée dans le plasma, de la pression et de la nature du gaz dans la chambre, de la distance source-substrat et de la température du substrat.

La figure (II.4) montre l'évolution dans le temps du nombre de publication par technique de dépôt, obtenues à partir de SCOPUS, montrant l'importance de la technique de pulvérisation dont l'ampleur d'utilisation dépasse toute les autres techniques.

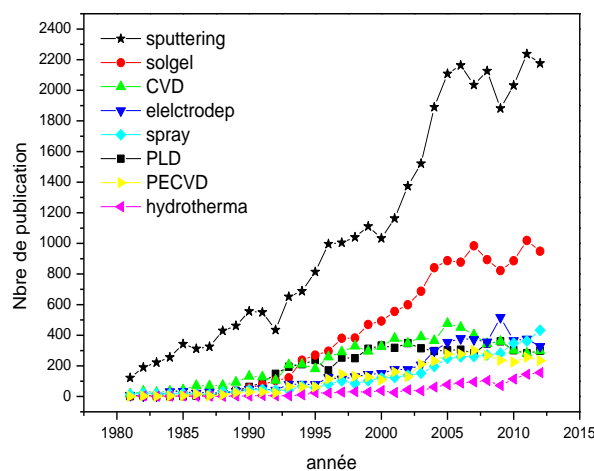


Figure II.4 : Statistiques extraites à partir de SCOPUS sur le nombre de publication par année, relatives aux méthodes d'élaboration de couches minces nanostructurées.

II.2.3.1.1 Pulvérisation cathodique en courant continu

La pulvérisation en courant continu est utilisée pour les dépôts métalliques. Elle dispose d'une paire d'électrodes planes parallèles, appelées cathode et anode, dont la cathode fait office de support pour la source du matériau (cible) et l'anode de support pour le substrat (figure II.5).

Après l'introduction d'un gaz rare, généralement l'argon, dans l'enceinte du réacteur, une tension électrique continue de plusieurs centaines de volts est appliquée entre la cathode et l'anode conduisant à la création d'un plasma froid, pour une pression typique de 10^{-1} - 10^{-3} mbar, composé d'électrons, d'ions, de photons et d'atomes neutres dans un état fondamental ou excité. Sous l'effet du champ électrique, les espèces positives du plasma (Ar^+ ...) sont attirées par la cathode et entrent en collision avec la cible. Les ions communiquent alors leurs quantités de mouvements à celle-ci et arrachent mécaniquement des atomes neutres de la source, qui seront projetés vers le porte substrat pour s'y condenser et former une couche mince. La décharge plasma est entretenue tout au long du procédé par les électrons secondaires énergétiques éjectés

de la cathode sous l'effet du bombardement ionique, et produisant continuellement de nouveaux ions par collisions avec les atomes du gaz plasmagène.

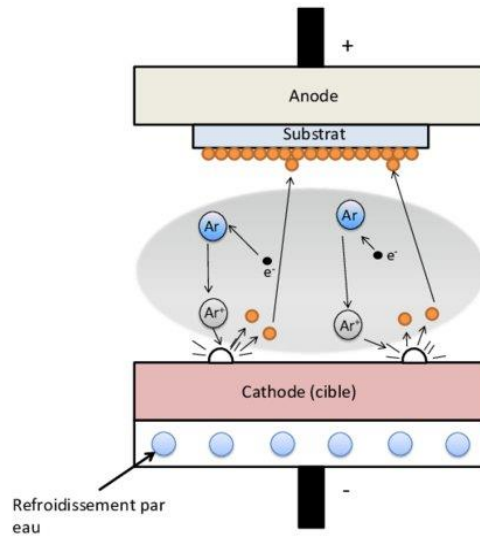


Figure II.5 : Représentation schématique du dispositif de dépôt par pulvérisation DC [22].

II.2.3.1.2 Pulvérisation cathodique radio fréquence

La pulvérisation radiofréquence est une technique mise au point pour le dépôt de matériaux isolants ou ayant une très grande impédance, ne pouvant pas être réalisé avec la pulvérisation DC, car nécessitant des tensions excessivement élevées pour l'allumage et le maintien du plasma et provoquant l'accumulation de charge sur ce type de matériaux cible. Ainsi, le dispositif de la pulvérisation RF présente la même structure que la pulvérisation diode DC, mais en remplaçant le champ électrique continu par un champ électrique alternatif à haute fréquence (13.56 MHz) (figure II.6).

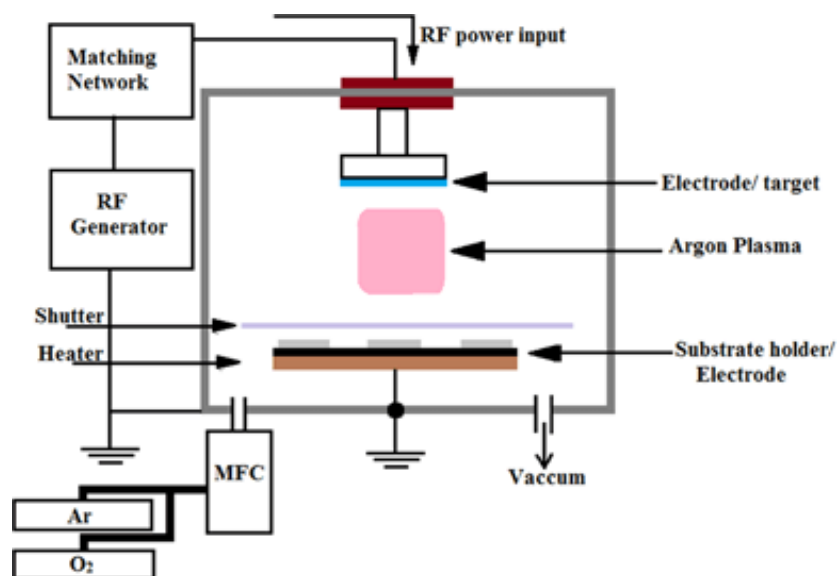


Figure II.6 : Représentation schématique du dispositif de dépôt par pulvérisation RF [23].

En effet, cette approche permet d'éviter l'accumulation des charges électriques des ions bombardant la cible d'un matériau isolant à la surface de celle-ci, pouvant entraîner la formation d'arcs dans le plasma, compromettant ainsi la stabilité du processus de pulvérisation et la qualité des dépôts.

Dans le procédé de pulvérisation RF, la cathode (cible) est reliée à un adaptateur d'impédance qui permet le transfert optimal de puissance de la source RF vers le plasma en engendrant une tension d'auto-polarisation négative permettant d'attirer les ions positifs vers la cible. Les avantages essentiels de ce procédé résident dans sa capacité à permettre la pulvérisation de n'importe quel matériau, qu'il soit conducteur ou isolant. De plus, avec l'application d'un courant alternatif, il est possible de maintenir la décharge jusqu'à des pressions inférieures à 10^{-3} mbar.

II.2.3.2 Pulvérisation cathodique réactive

La pulvérisation réactive est couramment utilisée pour la production de couches minces à partir de la pulvérisation de cibles contenant le matériau à déposer dans une atmosphère réactive pour la formation de matériaux composés comme les oxydes, les nitrures, les fluorures ou autres. Les films déposés sont alors formés par réactions chimiques entre les matériaux sources et les gaz réactifs comme l'oxygène pour les oxydes ou l'azote pour les nitrures, ajoutés au gaz porteur comme l'argon [19, 24] (figure II.7).

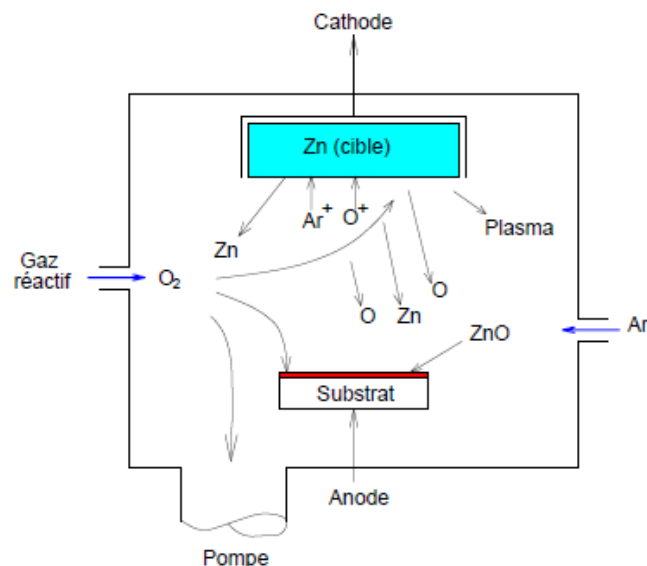


Figure II.7 : Schémas de principe de la pulvérisation réactive des films de ZnO.

La composition du film déposé peut être contrôlée en ajustant les pressions partielles des gaz inertes et réactifs. Cependant, le gaz réactif peut réagir avec les différentes surfaces présentes dans l'enceinte (cible, substrat, parois) et provoquer un empoisonnement de la cible

engendrant une modification des caractéristiques électriques de la décharge et du fonctionnement du procédé. La pulvérisation réactive peut fonctionner en mode d'excitation DC, FR ou HIPIMS.

II.2.3.3 Pulvérisation cathodique magnétron

La pulvérisation magnétron permet d'améliorer le taux d'ionisation du plasma, où des champs magnétiques sont utilisés pour confinement des électrons, augmentant considérablement les chances d'ioniser une molécule de gaz au voisinage de la cible, et donnant par conséquent un taux de pulvérisation plus élevé. Des électrons secondaires émis par la cathode en raison du bombardement ionique se retrouvent ainsi piégés par ce champ magnétique au voisinage de la cible créant un plasma avec une forte densité électronique et ionique. Il existe deux principales configurations du champ magnétique, l'une dite équilibrée et l'autre déséquilibrée. Dans la configuration équilibrée, le plasma est confiné au voisinage de la cible ce qui est avantageux pour un fort taux de pulvérisation, tandis que dans la configuration déséquilibrée une partie des lignes de champ magnétique ne se referme pas au voisinage de la cible mais s'étale vers le substrat ce qui est avantageux pour une forte assistance ionique des couches en croissance sur le substrat. La pulvérisation magnétron peut être utilisée avec des sources DC, RF ou HIPIMS (figure II.8), en mode direct ou réactif. La pulvérisation HIPIMS désignée par pulvérisation magnétron pulsé à haute puissance (HIPIMS pour High Power Impulse Magnetron Sputtering) consiste à appliquer à la cible d'intenses impulsions de courants électriques instantanés, de quelques dizaines de microsecondes, pour éviter un échauffement excessif de la cible [20, 21, 25, 26].

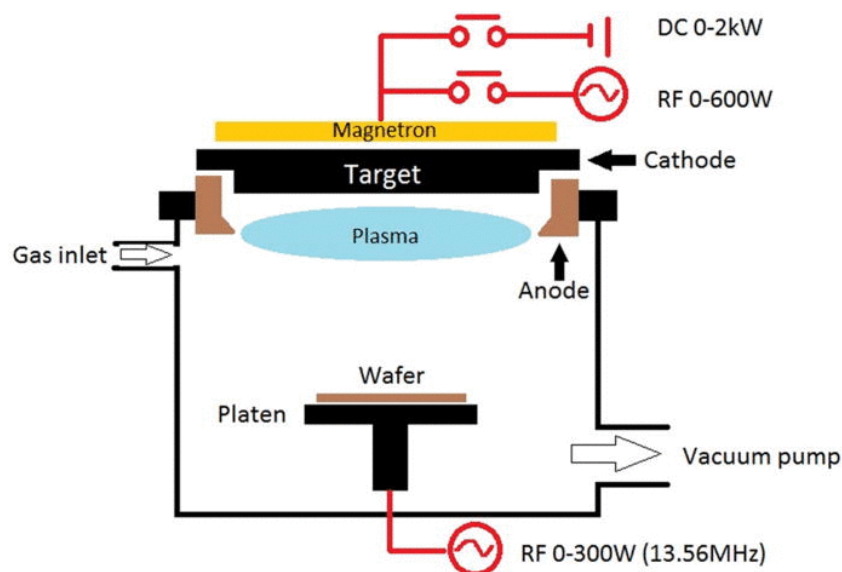


Figure II.8 : Représentation schématique du dispositif de dépôt par pulvérisation magnétron DC ou RF [25, 27].

La densité de puissance dans la pulvérisation HIPIMS peut atteindre des valeurs de 2800 W/cm² produisant des ions avec des énergies de l'ordre de 50–100 eV comparés respectivement à 4 W/cm² et 2–10 eV pour les systèmes magnétrons conventionnels. Elle donne les plus fortes densités plasma, les vitesses de dépôt les plus élevées et les films les plus denses. Cependant, son coût demeure très élevé, son procédé très sophistiqué, et elle génère de fortes contraintes dans les dépôts.

Cependant, le choix de la méthode d'élaboration dépend de l'application visée, de la nature du matériau à déposer, de la nature du substrat, de la vitesse et épaisseur de dépôt souhaitées, de la nature cristalline et morphologie de surface recherchées et de la pureté et densité désirées.

En raison de l'intérêt que représente cette méthode et de son importance dans ce travail de thèse en étant le moyen d'élaboration de nos couches minces de ZnO, d'AZO et d'AZO/Cu/AZO, elle fera l'objet d'une description plus détaillée dans les sections qui suivent.

II.2.3.3.1 Effet magnétron

Les premières études des effets des champs magnétiques sur les électrons dans le vide, liées au développement de jauges à vide, remontent à l'année 1898 [28]. Le terme magnétron a été inventé au début des années 1920 lors des études sur les tubes électroniques [29], et est attribué aux dispositifs utilisant les champs magnétiques pour contrôler le mouvement des électrons. Au milieu des années 1930, Berkhardt et Reineke [30] ont breveté un moyen d'augmenter l'ionisation des atomes évaporés thermiquement dans un plasma à basse pression [30] en utilisant un champ magnétique. Il s'agissait de la première tentative de provoquer une ionisation post évaporation dans le traitement PVD. En 1939, Penning [31, 32] a breveté le procédé de dépôt de matériaux par la pulvérisation magnétron, en utilisant une configuration magnétron cylindrique « cellule de Penning » dans laquelle le champ magnétique est parallèle ou perpendiculaire à la surface de la cathode. Penning [33] a suggéré que le confinement des électrons par le champ magnétique en les piégeant efficacement dans un petit volume participe considérablement à l'entretien et le maintien de la décharge luminescente. Une grande partie des premiers travaux importants sur le développement des configurations de la pulvérisation magnétron pour le dépôt de films minces a été réalisée par Allan Penfold et John Thornton au début des années 1970 [34], et depuis, elles ont commencés à être développées et commercialisées en Europe [35, 36]. La pulvérisation magnétron a révolutionné le revêtement de matériaux sensibles à la température [37], avec la possibilité d'agencer de multiples sources dans différentes configurations pour donner des sources à grande surface [38].

Cathode magnétron

La cathode magnétron peut fonctionner selon divers modes d'excitations du plasma, qui sont les modes DC, RF et HIPIMS, généralement choisis selon la nature du matériau à déposer et la gamme de vitesse de dépôt désirée.

Sous l'effet du bombardement ionique de la cathode, des électrons secondaires sont éjectés de la cible. Sans la présence d'un champ magnétique, les électrons qui ne rencontrent pas de molécules de gaz s'éloignent perpendiculairement à la cathode et sont ainsi perdus. En superposant au champ électrique de la cathode un champ magnétique en configuration équilibrée (Figure II.9), perpendiculairement à celui-ci, ces électrons sont forcés à se déplacer en trajectoires hélicoïdales en s'enroulant autour des lignes de champ magnétique proches de la cathode (figure II.10). Les électrons se trouvant ainsi confinés localement améliorent le taux d'ionisation et la densité du plasma au voisinage de la cathode.

En recourant à une alimentation RF (13,56 MHz) sur la cathode magnétron, la conjugaison des effets du champ magnétique et du champ électrique RF permet de maintenir une décharge plasma stable à des pressions inférieures à 10^{-4} mbar, allongeant ainsi davantage le libre parcours moyen des molécules gazeuses, et évitant à la plupart des atomes éjectés de la cible de rencontrer les molécules du gaz sur leurs trajets. L'efficacité d'ionisation peut être ainsi davantage augmentée. De plus, les puissances nécessaires au maintien du plasma et du processus de pulvérisation sont moins importantes qu'avec la pulvérisation DC magnétron. Une gamme pratiquement illimitée de matériaux, allant des métaux aux isolants, peuvent être pulvérisés. Bien que le mode HIPIMS permette de travailler à des pressions beaucoup plus basses, donnant des vitesses de dépôts plus élevées, elle reste toutefois plus complexe à mettre en œuvre.

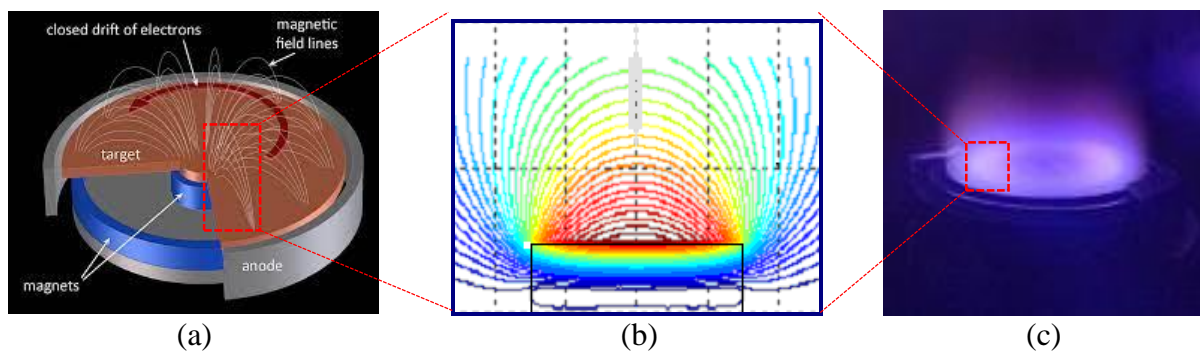


Figure II.9 : Configuration des lignes de champ magnétique d'une source magnétron équilibrée (a) la cathode magnétron avec la cible (b) coupe transversale du champ magnétique et (c) photo de la source [39].

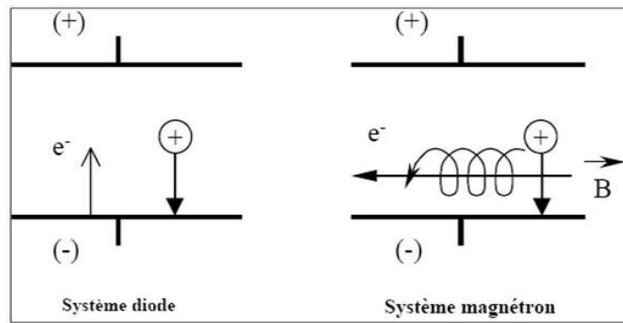


Figure II.10 : Trajectoires électroniques dans les systèmes diode et magnétron [40].

La pulvérisation magnétron peut aussi fonctionner avec un système de cathodes magnétron en géométrie confocale, où il est possible de déposer plus d'un matériau à partir de la co-pulvérisation ou de la pulvérisation de plusieurs cibles, soit simultanément pour la production de films d'alliage, soit séquentiellement pour les empilements multicouches (figure II.11 (b)). Ainsi, cette méthode s'avère donc être la plus adaptée au dépôt de multicouche oxyde-métal-oxyde.

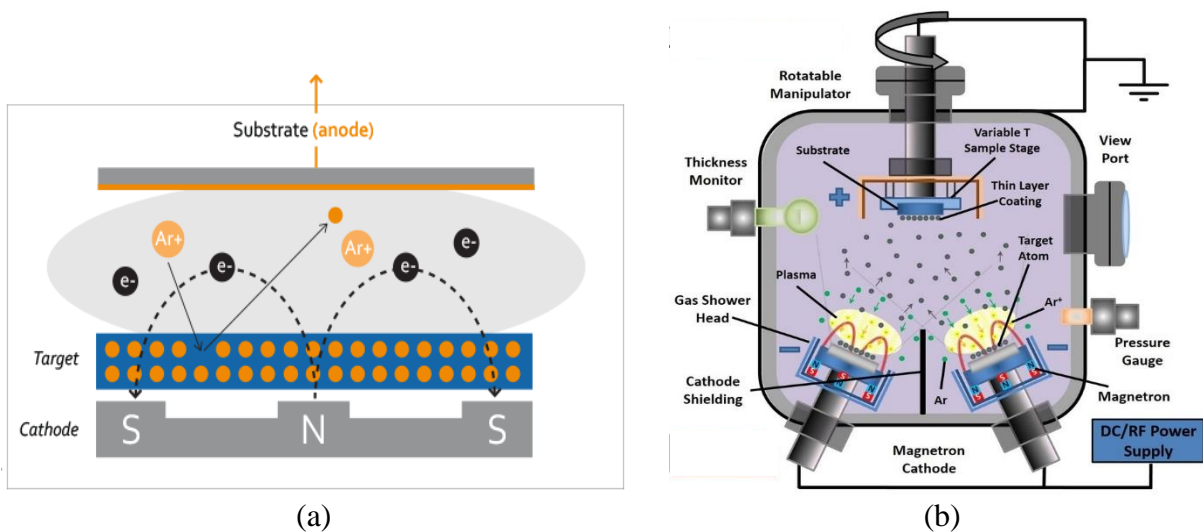
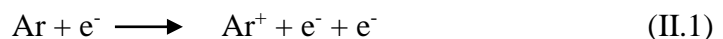


Figure II.11 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique magnétron (a) avec deux plaques parallèles et (b) en géométrie confocale [41, 42].

II.2.3.3.2 Processus physiques mis en jeu lors de la pulvérisation et du dépôt

La pulvérisation cathodique magnétron RF utilise un plasma généré par décharge capacitive à partir d'un gaz inerte typiquement l'argon (Ar) en utilisant une source radiofréquence (13,56 MHz). Les ions du gaz inerte, Ar^+ , sont générés selon le processus d'ionisation suivant :



Lors du processus de pulvérisation, les ions générés sont accélérés vers la surface de la cible placée au niveau de la cathode polarisée négativement, et transfèrent leurs impulsions vers les atomes de la surface de la cible entraînant l'éjection des atomes (Figure II.11). Les atomes arrivant sur le substrat au niveau de l'anode se condensent pour former une couche mince. Les champs magnétiques situés parallèlement à la surface de la cathode confinent les électrons autour des lignes de champs au voisinage de cible, améliorant le taux d'ionisation et le taux de pulvérisation de la cible. Dans ce type de procédé, les principaux facteurs qui contrôlent ces processus sont principalement : la puissance RF, la nature et la pression du gaz, la distance cible-substrat, la température et la tension de polarisation du substrat.

Plasma à décharge capacitive

Un plasma qui est un gaz ionisé, constitué d'un mélange d'électrons, d'ions et de neutres, très sensible aux champs électriques et magnétiques. Dans les plasmas à décharges capacitatives RF utilisés dans ce type de procédé, un gaz est injecté à l'intérieur d'une enceinte sous vide, où l'une des électrodes est soumise à une tension RF. L'action du champ électrique RF déclenche une décharge électrique générant un plasma par ionisation du gaz. En effet, les électrons libres, récupèrent l'essentiel de l'énergie du champ électrique et provoquent, par collisions avec les neutres, leur excitation et ionisation et puis l'entretien du plasma. Le taux d'ionisation partielle du gaz est de l'ordre de 10^{-4} et les pressions varient entre quelques μbar à quelques mbar.

Dans ces plasmas faiblement ionisés, les électrons beaucoup plus légers que les atomes n'échangent que très peu d'énergie avec le gaz neutre, et sont maintenus à des températures très élevées (plusieurs dizaines de milliers de °C, équivaut à plusieurs eV) tandis que les atomes neutres demeurent à la température ambiante. C'est grâce à leur énergie élevée que ces électrons peuvent induire des processus de dissociation de molécules ou d'ionisation d'atomes. Comme les électrons ont une plus grande mobilité par rapport aux ions, le plasma est chargé plus positivement que n'importe quel objet avec lequel il est en contact, et développe un potentiel plasma positif, afin d'éviter la perte d'importants flux d'électrons vers les parois. La différence de potentiel entre le plasma et les parois ou les électrodes chute très rapidement sur une très faible épaisseur appelée gaine électrostatique (Figure II.12).

Les ions en diffusion se trouvant en bordure de cette gaine subissent une force électrostatique et sont accélérés vers la surface opposée. Ainsi, toutes les surfaces exposées au plasma reçoivent un bombardement ionique, et ce bombardement en cours de dépôt est bénéfique pour l'augmentation de la densité du film et l'élimination des contaminants.

La tension RF étant appliquée sur la cathode abritant la cible, une tension d'auto-polarisation DC négative se développe au niveau de la cible entraînant la formation d'une gaine plus épaisse entre le plasma et la cible et donnant naissance à une forte différence de potentiel entre eux. Les ions subiront alors une forte accélération vers la cible provoquant sa pulvérisation.

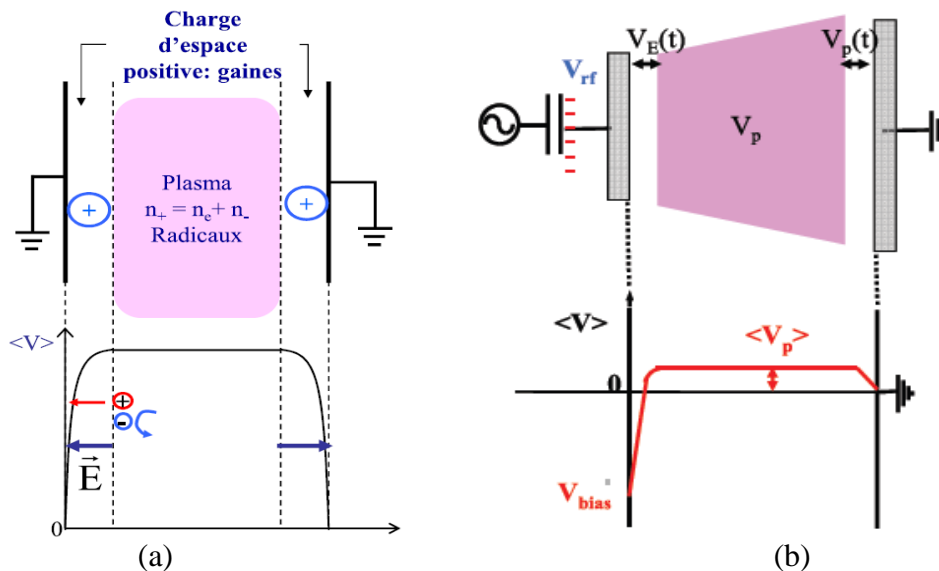


Figure II.12 : Représentation schématique des gaines et du potentiel plasma (a) à l'interface plasma/parois et (b) entre les deux électrodes parallèles [43].

La combinaison de l'excitation RF et d'un confinement magnétique des électrons est un moyen de produire des plasmas de densité plus élevée qu'en l'absence de confinement, par limitation des pertes de particules chargées vers les parois.

Bombardement ionique de la cible et rendement de pulvérisation

Le processus de pulvérisation physique de la cible par bombardement ionique peut être schématisé et décrit par le modèle présenté sur la figure (II. 13). Lorsqu'un ion d'Ar positif est accéléré vers la cible par le champ électrostatique de la gaine, différents scénarios peuvent se produire en fonction de son énergie. Dans le cas où l'énergie de l'ion est faible, celui-ci sera réfléchi sur la surface et déplace légèrement l'atome cible de la surface. Cependant, dans le cas où son énergie est plus élevée, il pénètre à une certaine profondeur et déplace ainsi un certain nombre d'atomes du réseau cristallin de la cible. L'ion primaire perd donc une partie de son énergie à chaque fois qu'il heurte et déplace un atome du réseau et finit par s'arrêter. Une partie des atomes cibles diffusent vers la surface dont certains d'entre eux sont éjectés ou pulvérisés. Ou encore, le transfert d'énergie peut avoir lieu d'un atome à l'autre pour que finalement un atome de la surface heurté par un atome interne se voie éjecté. Par conséquent, l'énergie seuil

nécessaire pour qu'il y ait pulvérisation est de l'ordre de 20 eV alors que l'énergie nécessaire pour libérer un atome de surface n'est typiquement que de 3 à 5 eV (énergie de sublimation).

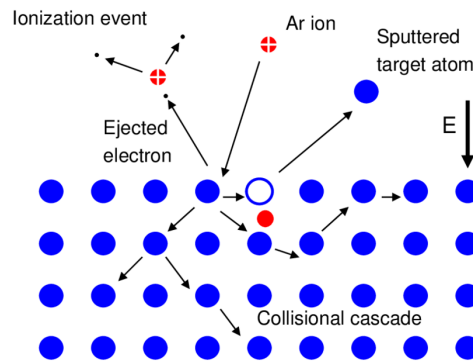


Figure II.13 : Représentation schématique des mécanismes de base lors du bombardement ionique de la cible [44].

On distingue, en général, trois régimes de pulvérisation physique schématisés sur la (Figure II.14), dits régimes de collisions simples, de cascades linéaires et de régimes de pointes.

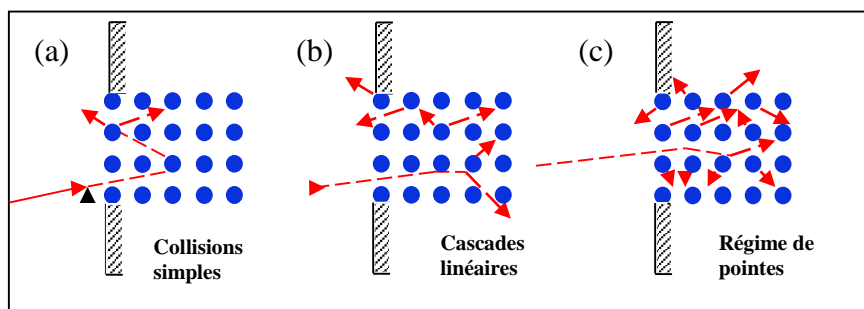


Figure II.14 : Représentation schématique des différents régimes de pulvérisation physique.

Dans le régime de collisions simples (modèle de boule de billard) (Figure II.14 (a)), un atome de la cible reçoit une énergie suffisante pour être éjecté mais trop faible pour déclencher une cascade de collision, limitant le nombre d'atomes mis en mouvement. Ce mécanisme concerne le cas où les ions incidents légers et de faibles énergies.

Le régime de cascade linéaire (Figure II.14 (b)) concerne les ions d'énergies de quelques keV à quelques centaines de keV. Les atomes de la cible heurtés par le projectile produisent des atomes de recul énergétiques qui répercutent à leur tour les collisions sur une autre génération d'atomes de recul. Dans ce régime, la densité d'atomes impliqués dans une cascade est faible et les collisions entre les atomes mis en mouvement restent rares.

Le régime de pointes (cascades non linéaires) (Figure II.14 (c)) est caractéristique des ions lourds qui sont ralentis rapidement et qui cèdent leur énergie dans un très petit volume. La densité des atomes en mouvement dans la cible est plus grande en régime de pointe et conduit à des collisions entre les atomes du réseau, ce qui induit des effets non-linéaires.

Les atomes pulvérisés quittent la cible avec une énergie allant de quelques eV à quelques dizaines d'eV. La direction d'émission dépend de l'énergie cinétique des ions incidents et de l'angle que fait leur trajectoire avec la surface de la cible. La distribution angulaire des atomes pulvérisés suite au bombardement d'ions en incidence normale à la surface suit une loi en cosinus. La figure (II.15) schématise l'allure de cette distribution pour différentes énergies de bombardement ionique. La direction d'émission la plus probable est perpendiculaire à la cible.

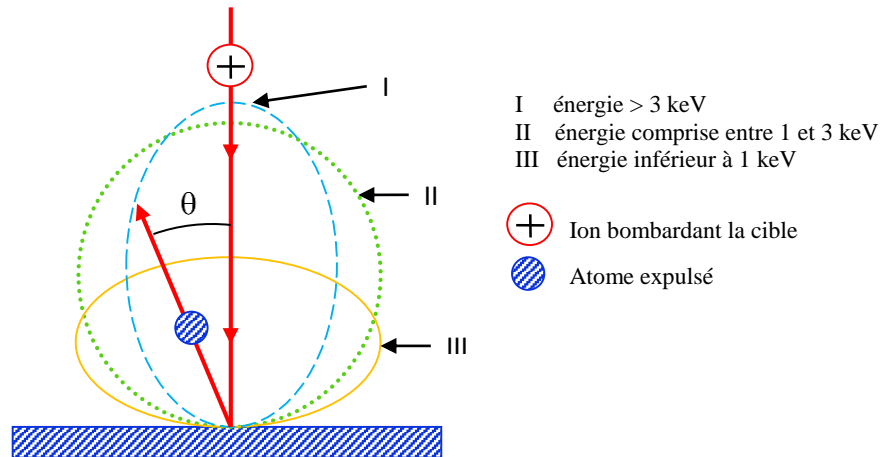


Figure II.15 : Distribution angulaire avec la loi en cosinus des atomes pulvérisés par un faisceau d'ions à différentes énergies.

Le processus de pulvérisation, qui aboutit à une érosion de la cible solide, peut se quantifier en termes de rendement de pulvérisation qui représente le nombre d'atomes éjectés par ion incident. Ce rendement va dépendre de :

- ✓ La nature de la cible (matériau, masse des atomes, état de surface) ;
- ✓ La nature des ions incidents (gaz rare de masse plus au moins élevée, ou gaz réactif) ;
- ✓ L'énergie des ions incidents ;
- ✓ L'angle d'incidence

Ce rendement ne dépend pas de la température de la cible, ni du fait que les particules incidentes soient ionisées ou non. Cette notion de rendement est extrêmement importante car elle permet de prévoir les vitesses de dépôt que l'on obtiendra pour un matériau cible donné. À faible énergie, le rendement de pulvérisation Y dépend de l'énergie des ions incidents E , où $Y \sim f(E^{1/2})$. L'expression analytique du rendement de pulvérisation exprimée en atomes/ions incidents peut être déduite des équations issues du modèle de Sigmund [45] :

$$Y = 0,042 \alpha \left(\frac{m_a}{m_i}, \theta, E \right) \frac{S_n}{n_c U_0} \quad (\text{II.2})$$

Où m_i est la masse de l'ion incident et m_a la masse de l'atome cible, α une fonction adimensionnelle qui dépend du rapport m_a/m_i , de l'angle d'incidence θ et de l'énergie E de l'ion, S_n est le pouvoir d'arrêt nucléaire, n_c la densité du matériau cible et U_0 l'énergie de liaison des atomes de surface. La vitesse d'érosion de la cible est donnée par la formule suivante :

$$V_{\text{érosion}} = \frac{\phi_i Y}{n_c} \tag{II.3}$$

Où ϕ est le flux ionique sur la surface de la cible, qui peut représenter dans le cas de cible plane, le flux de Bohm [46] donné par l'expression suivante :

$$\phi_i = n_e S \sqrt{\frac{k_B T_e}{m_i}} e^{-1/2} \tag{II.4}$$

Où n_e est la densité électronique dans le plasma, S la surface plane de la cible en contact avec le plasma, k_B la constante de Boltzmann, T_e la température électronique et m_i la masse de l'ion.

Comme le montre la figure (II.16), le rendement de pulvérisation augmente avec l'énergie des ions, puis finit par décroître à très haute énergie en raison de la pénétration plus profonde des ions dans le réseau cristallin, provoquant l'implantation.

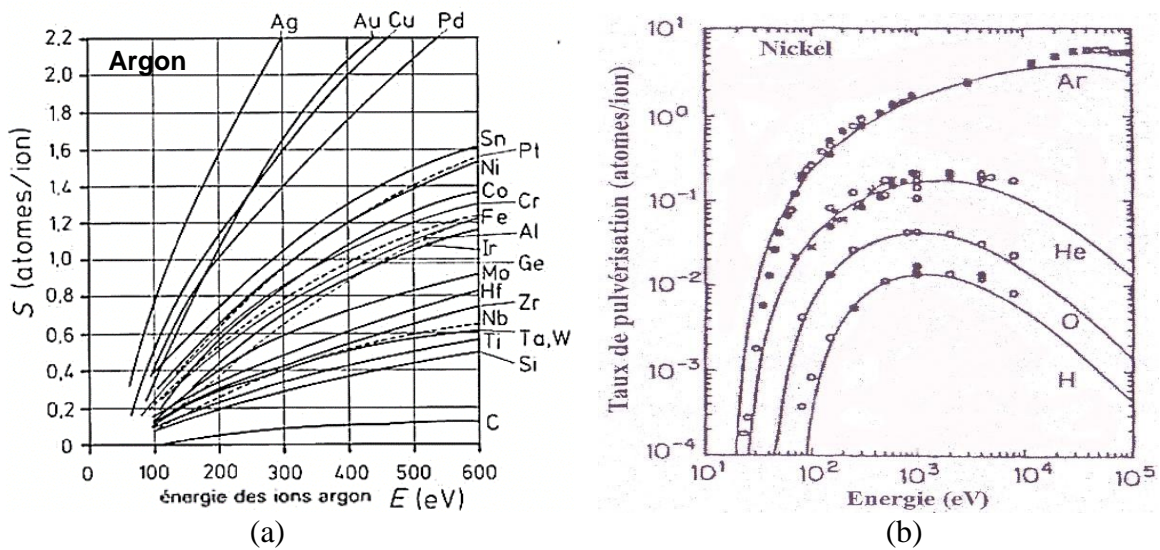


Figure II.16 : Rendement de pulvérisation de (a) différents matériaux en fonction de l'énergie de Ar^+ et (b) du Nickel en fonction de l'énergie des ions de H, O, He et Ar [47].

Lors du dépôt de couches minces à partir de la pulvérisation d'un matériau alliage, bien que le rendement de pulvérisation dépend de la masse atomique des atomes dans la cible, la pulvérisation a l'avantage de conserver l'identité stœchiométrique entre le film et la cible, de telle sorte que le film déposé possède la même composition que le matériau source. En effet, au début du processus de pulvérisation des atomes de la surface, l'éjection plus rapide de l'élément ayant le rendement de pulvérisation le plus élevé, produira un déficit dans la composition de la

surface de la cible en cet élément avec un enrichissement en éléments de plus faible rendement. Mais ces derniers, devenant plus nombreux sur la surface, vont être à leur tour favorisés par la pulvérisation au détriment du premier élément, ce qui produira au final un équilibre stœchiométrique sur la surface de la cible et sur le substrat.

Condensation et formation de la couche mince

Les procédés de dépôts par pulvérisation permettent la production de films polycristallins avec une granulométrie submicronique typique, et un contrôle facile de la texture et de la morphologie des dépôts par un contrôle judicieux des paramètres de dépôt. La puissance, la distance cible-substrat, la pression du gaz, la nature et la température du substrat sont autant de paramètres expérimentaux permettant de contrôler le taux de dépôt et la qualité des films préparés [48]. La pression d'argon et la température du substrat, qui affectent la trajectoire et l'énergie des atomes incidents ainsi que leur mobilité en surface, ont une forte influence sur les mécanismes de croissance et sur la microstructure et la morphologie finales de la couche mince.

Les atomes arrivant sur la surface du substrat transfèrent leur énergie cinétique à celle-ci, subissent l'adsorption et diffusent le long de cette surface. Des processus de désorption, de rétro-pulvérisation et de formation d'îlots s'en suivent. La phase de nucléation se développe ensuite à partir des îlots en formation sur toute la surface, en se connectant entre eux, et menant à la formation d'une couche continue.

La couche mince évolue jusqu'à sa microstructure finale décrite par le modèle de Thornton [49] et illustrée par le digramme de la figure (II.17) qui montre l'effet de la pression du gaz et de la température du substrat sur la texture et la morphologie de la couche mince.

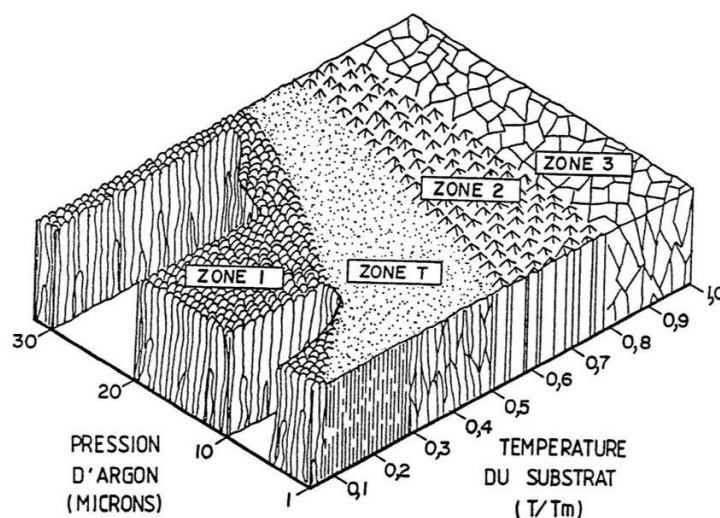


Figure II.17 : Diagramme de Thornton pour la pulvérisation cathodique [49].

L'évolution de la microstructure en fonction de ces deux paramètres permet de distinguer plusieurs zones avec différentes morphologies induites par les couples température-pression.

Zone 1 : correspond aux faibles températures et caractérisée par une microstructure colonnaire et poreuse et une morphologie de grain arrondie en surface,

Zone 2 : caractérisée par une microstructure colonnaire et une morphologie à grains dense et peu arrondis en surface,

Zone 3 : caractérisée par une microstructure en grains équiaxes de forme polyédrique et une morphologie dense,

Zone T : caractérisée par des grains fins et fibreux et de morphologie dense avec une faible rugosité de surface (quelques nanomètres).

II.3 Dispositifs et procédures expérimentales

Cette section décrit les dispositifs expérimentaux, les procédures d'élaboration et les paramètres de dépôt utilisés pour la préparation des couches minces de ZnO, d'AZO et des structures multicouches d'AZO/Cu/AZO réalisées lors de cette étude. Les traitements thermiques utilisés sont aussi exposés.

II.3.1 Description du dispositif expérimental

Tous les échantillons sont élaborés à l'aide d'un système de pulvérisation cathodique magnétron avec une source de puissance radiofréquence (13,56 MHz) en configuration con-focale (Figure II.18).



Figure II.18 : Photo du système de pulvérisation magnétron utilisé.

Le bâti de pulvérisation magnétron utilisé au cours de ce travail de thèse est un appareil de dépôt multi-source (Figure II.18) à géométrie confocale équipé de :

- ✓ Un système de pompage composé d'une pompe primaire à palettes et d'une pompe secondaire turbomoléculaire permettant d'atteindre un vide résiduel de l'ordre de 10^{-6} mbar,
- ✓ Un port-substrat rotatif au niveau de l'anode pour accueillir le substrat de dépôt,
- ✓ Deux Cathodes RF magnétron con-focales, refroidis et pouvant accueillir deux cibles d'un diamètre maximal de 50 mm,
- ✓ Un générateur de tension radiofréquence 13,56 MHz d'une puissance maximale de 600 W permettant l'excitation de la décharge plasma et la polarisation des cibles de ZnO, d'AZO et de Cu,
- ✓ Un réseau d'adaptation d'impédance automatique, pour l'optimisation du transfert de puissance de la source RF à la décharge plasma et développer l'auto-polarisation DC sur la cible,

Les schémas de principe des systèmes de dépôt par pulvérisation magnétron RF correspondant aux configurations utilisées, dans le cadre de ce travail de thèse, lors de la préparation des films de ZnO, d'AZO et des structures multicouches d'AZO/Cu/AZO sont respectivement présentés sur la figure (II.19 (a)) et la figure (II.19 (b)).

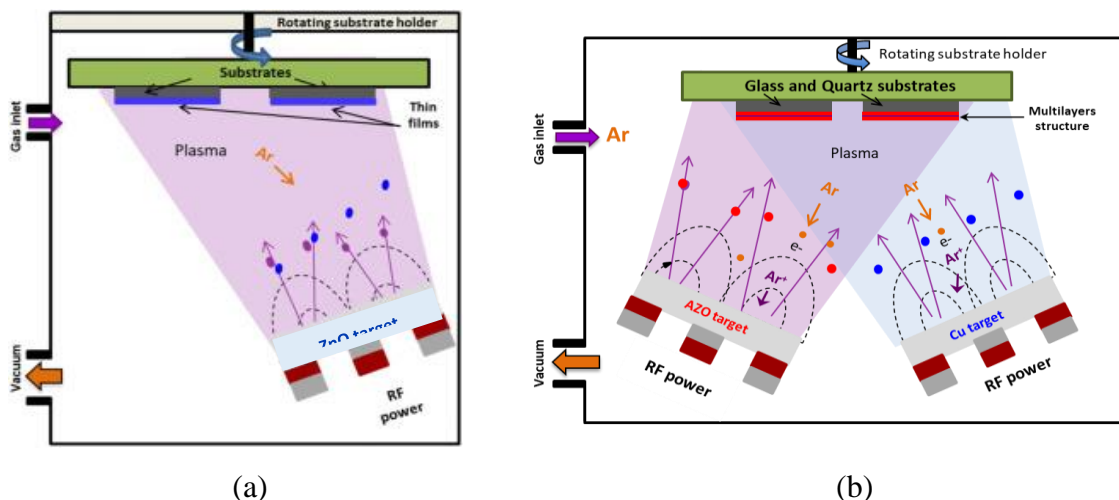


Figure II.19 : Diagramme schématique du système de dépôt par pulvérisation magnétron RF multi-source en géométrie confocale. Les cibles sont fixées à 67° par rapport à l'axe vertical du substrat.

Le système de pompage

Le groupe de pompage est composé d'une pompe primaire couplée à une pompe secondaire turbomoléculaire. La pression limite atteinte par ce dispositif de pompage varie entre 10^{-7} mbar et 10^{-6} mbar. Des débitmètres massiques et des jauges de pression permettent respectivement le contrôle et la lecture de la pression d'argon dans l'enceinte.

Les cathodes magnétrons (porte-cibles) en géométrie confocale

Les cathodes utilisées dans ce procédé sont en nombre de deux, capables de recevoir à la fois deux cibles de matériaux différents (AZO, Cu), disposées de manière symétrique pour la préparation des structures multicouches d'AZO/Cu/AZO. Pour le dépôt de ZnO un seul port-cible est exploité avec la cible de ZnO.

L'avantage de cette configuration est de pouvoir déposer jusqu'à deux matériaux en séquentiel pour former des structures alternées, avec un contrôle des vitesses de dépôts.

Pour la préparation des structures multicouches d'AZO/Cu/AZO, la disposition des cibles par rapport au substrat se fait suivant la géométrie confocale où les cibles (AZO et Cu) sont fixées à 67° par rapport à l'axe vertical du substrat.

Le générateur de tension radiofréquence

Chaque cathode est alimentée par un générateur radiofréquence (13,56 MHz) permettant l'excitation de la décharge plasma, couplé avec un réseau d'adaptation d'impédance automatique pour l'optimisation du transfert de puissance de la source RF à la décharge plasma et pour développer la tension l'auto-polarisation DC sur la cible.

Le port substrat rotatif

Dans la pulvérisation cathodique conventionnelle où la cathode et le port-substrat sont parallèles, le diamètre de la cible doit être plus grand que celui du substrat pour obtenir des dépôts uniformes. Dans la pulvérisation en géométrie confocale impliquant le positionnement de la cible à 67° par rapport à l'axe vertical du substrat, le port-substrat peut être monté sur un plateau tournant pendant le dépôt afin de garantir une bonne uniformité du dépôt et de limiter les effets d'ombrage sur une éventuelle surface irrégulière (Figure II.20).

Lors du dépôt de nos films minces, le porte-substrat est mis en rotation axialement à 10 tours/minute avec une distance cible-substrat fixée à 150 mm pour le dépôt de ZnO et à 120 mm pour le dépôt des multicouches AZO/Cu/AZO. Le substrat est placé à l'anode qui est mise à la terre.

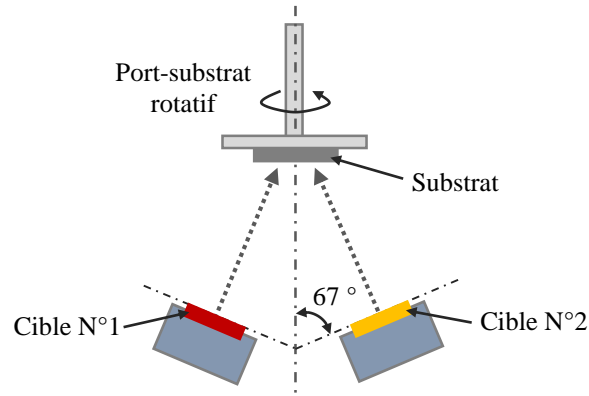


Figure II.20 : Schéma de la configuration du substrat rotatif et des deux cathodes magnétron.

Étalonnage des vitesses de dépôt des différents films

Les épaisseurs des couches minces de ZnO, d'AZO et de Cu sont déterminées par les temps de dépôt correspondants, après avoir étalonné la vitesse de dépôt de chacun des matériaux déposés à l'aide de la balance à cristal de quartz in situ. Cette opération est donc cruciale afin de contrôler parfaitement les épaisseurs de chaque film et particulièrement des couches ultraminces de Cu.

La tête de mesure des balances à quartz, constituée d'un disque de quartz, est placée au voisinage des substrats et est orientée de façon à recevoir directement le cône de pulvérisation. Elle est reliée à un oscillateur électronique placé à l'extérieur de la chambre de pulvérisation. La variation de masse subie par le quartz induit une variation de fréquence de l'oscillateur qui est convertie en épaisseur.

II.3.2 Préparation des échantillons

Des échantillons sous forme de films monocouches de ZnO, d'AZO et de multicouches d'AZO/Cu/AZO sont préparés, à température ambiante, sur différents type de substrats. Une préparation minutieuse des substrats et un choix judicieux des paramètres et conditions de dépôt sont autant de paramètres qui détermineront la qualité finale des films préparés.

II.3.2.1 Etapes de nettoyage des substrats

Tous les films préparés ont été déposés sur des substrats de verre, quartz amorphe (cilice vitreuse) et SiO₂/Si de formes rectangulaires avec des dimensions de 25 x 15 mm et de 1 mm d'épaisseurs. L'état de surface du substrat est un paramètre déterminant pour la qualité des films qui s'y déposeront. Le nettoyage et la préparation du substrat sont donc des étapes cruciales pour assurer des dépôts de bonne qualité, de bonne adhérence au substrat et de bonne

uniformité. Le nettoyage et la préparation des substrats ont été effectués suivant les étapes suivantes :

- ✓ Nettoyage et rinçage à l'eau distillée dans un bain à ultrason pendant 10 min ;
- ✓ Nettoyage à méthanol dans un bain à ultrason pendant 15 min ;
- ✓ Nettoyage à l'acétone dans un bain à ultrason pendant 15 min ;
- ✓ Séchage par un flux d'azote ;
- ✓ Séchage dans une étuve à 100°C pendant 20 min.

II.3.2.2 Elaboration des films de ZnO

Pour préparer les films de ZnO par pulvérisation, une cible céramique commerciale de ZnO de grande pureté (99,999%), de 50 mm de diamètre, est placée sur l'une des cathodes magnétron confocales (figure II.19 (a)). Les couches minces de ZnO ont été déposées simultanément sur des substrats de verre, de quartz amorphe et d'oxyde de silicium (2 μm) sur silicium (SiO_2/Si (100)).

Deux séries de dépôt sont réalisées à température ambiante avec des temps de dépôt de 50 et 100 min. Avant le processus de dépôt, les substrats ont subi le nettoyage décrit précédemment. La distance cible-substrat est fixée à 15 cm. Après la création d'un vide de $1,5 \times 10^{-6}$ mbar, le gaz d'argon pur (Ar) est introduit dans la chambre avec un débit fixe de 25 sccm (centimètres cubes standard par minute) à l'aide d'un régulateur de débit massique pour atteindre une pression de fonctionnement de 5×10^{-3} mbar. Le dépôt est réalisé avec une puissance RF de 150 W. Préalablement au processus de dépôt, la cible est pré-pulvérisée pendant 15 min pour nettoyer sa surface de toute contamination et assurer un état de surface reproductible avant chaque dépôt. Le taux de dépôt, dans ces conditions, est d'environ 3 nm/min et les épaisseurs des films de ZnO correspondantes à 50 et 100 min sont respectivement de 150 et 300 nm

II.3.2.3 Elaboration des structures multicouches AZO/Cu/AZO

Toutes les structures AZO/Cu/AZO ont été préparées, avec différentes épaisseurs de Cu, sur des substrats de verre et de quartz amorphe par pulvérisation séquentielle des cibles d'AZO et de Cu à température ambiante. Pour fabriquer les structures multicouches d'AZO/Cu/AZO, une cible céramique commerciale de ZnO : Al_2O_3 (98 : 2% en poids) de 50 mm de diamètre ayant une pureté de 99,99 %, et une cible de cuivre (Cu) d'une pureté de 99,995 % et d'un diamètre de 50 mm sont placées sur les deux cathodes magnétron en configuration magnétron (figure II.19 (b)). Avant le dépôt, les substrats de verre et de quartz ont été nettoyés selon le protocole décrit précédemment. La chambre de dépôt est évacuée à une pression de base

d'environ 2×10^{-7} mbar. Pour tous les processus de pulvérisation, la pression de fonctionnement dans la chambre est maintenue à 5×10^{-3} mbar en utilisant un débit de gaz d'argon (pureté : 99,999 %) de 20 sccm, contrôlé par un régulateur de débit massique. La distance entre les cibles et les substrats est fixée à 12 cm et la vitesse de rotation du substrat à 10 tr/min.

Un dépôt de monocouches d'AZO de 130 nm d'épaisseur est réalisé simultanément sur les deux types de substrats. Ensuite, 4 séries de dépôt de structures multicouches d'AZO/Cu/AZO sont réalisées avec différentes épaisseurs de Cu (4, 7, 10 et 13 nm) tout en fixant les épaisseurs des couches supérieures et inférieures d'AZO à 65 nm. Les dépôts d'AZO et de Cu correspondants aux structures multicouches sont réalisés séquentiellement suivant les étapes décrites sur la figure (II.21).

Tout d'abord, un dépôt de couches d'AZO (65 nm) est réalisé simultanément sur les deux types de substrats, en alimentant la cathode contenant AZO. Ensuite un dépôt de fines couches de Cu (4 ou 7 ou 10 ou 13 nm) est réalisé simultanément sur les deux couches d'AZO faisant offices de substrats, en n'alimentant que la cathode contenant Cu. Puis la première opération de dépôt d'AZO (65 nm) est répétée sur les couches de Cu faisant offices de substrats. Toutes les couches d'AZO sont réalisées dans les mêmes conditions de puissance de pulvérisation de 50 W, tandis que les couches de Cu sont déposées avec une puissance de pulvérisation 10 W.

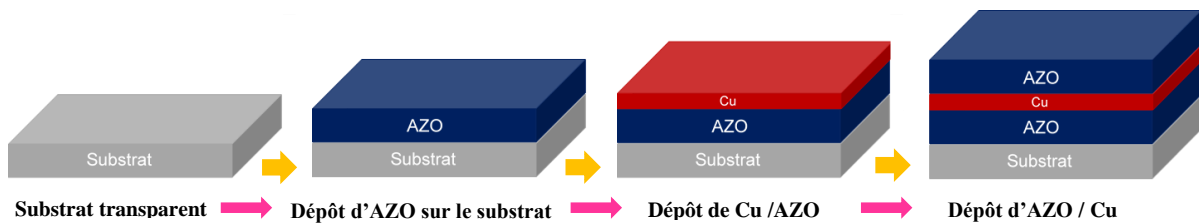


Figure II.21 : Etapes de dépôt pour la formation de structures multicouches AZO/Cu/AZO.

II.3.2.4 Traitement thermique

L'étape d'élaboration des monocouches d'AZO et des structures multicouches d'AZO/Cu/AZO sur les substrats de verre est suivie par l'étape de traitement thermique afin d'étudier l'effet du recuit sur leurs propriétés. Ces échantillons, placés dans des creusets en céramique, sont introduits à l'intérieur de l'enceinte d'un four à moufle (figure II.22 (a)) à température ambiante, et subissent des recuits à des températures de 400 °C et 500 °C à pression atmosphérique. Un écran tactile permet de programmer les différentes séquences du recuit.

La rampe de montée progressive de la température de chauffage est programmée avec un taux de 5 °C/min jusqu'à atteindre la température de recuit désirée (400 °C après 1h15 pour la première série et 500 °C après 1h35 pour la deuxième série). Une fois la température de

consigne atteinte, le recuit y est maintenu pendant 1 heure. A la fin du palier, la phase de refroidissement commence alors avec une rampe descendante de $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à atteindre la température ambiante. La figure (II.22 (b)) schématise les différentes étapes du programme de recuit.

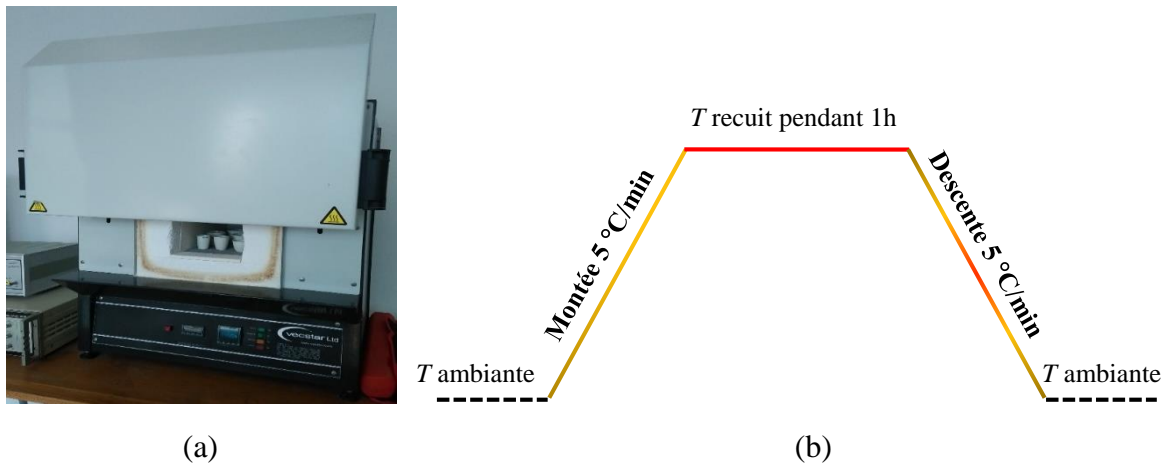


Figure II.22 : (a) Four à moufle utilisé pour le recuit, (b) programme de traitement thermique.

II.4 Techniques de caractérisation

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

II.4.1 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique de caractérisation non destructive qui permet d'obtenir des informations sur leur structure cristalline du matériau analysé. Ces caractéristiques sont obtenues par l'analyse des faisceaux diffractés par les atomes constituant le matériau lorsque celui-ci est soumis à un rayonnement monochromatique incident de longueur d'onde connue (figure II.23).

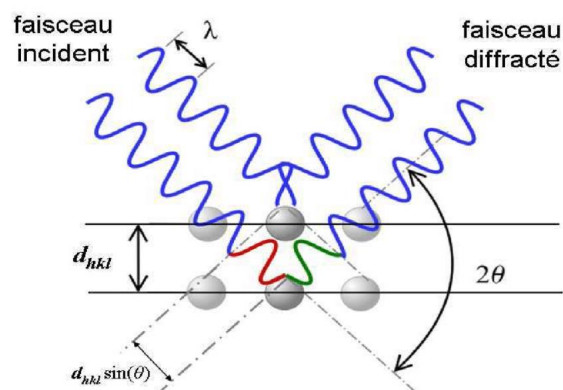


Figure II.23 : Principe de la diffraction de rayons X (DRX) par un réseau cristallin [50].

Les mesures DRX par le diffractomètre (figure II.24) s'opèrent en soumettant l'échantillon à un faisceau monochromatique de rayons X produit par une anticathode par bombardement électronique sous une tension variant de 30 à 45 kV appliquée aux électrons émis par un filament de tungstène. Le diffractomètre est doté de fentes à l'avant du porte échantillon tournant en un mouvement uniforme autour d'un axe situé dans son plan, formant le cercle goniométrique permettant de balayer les orientations possibles des plans réticulaires.

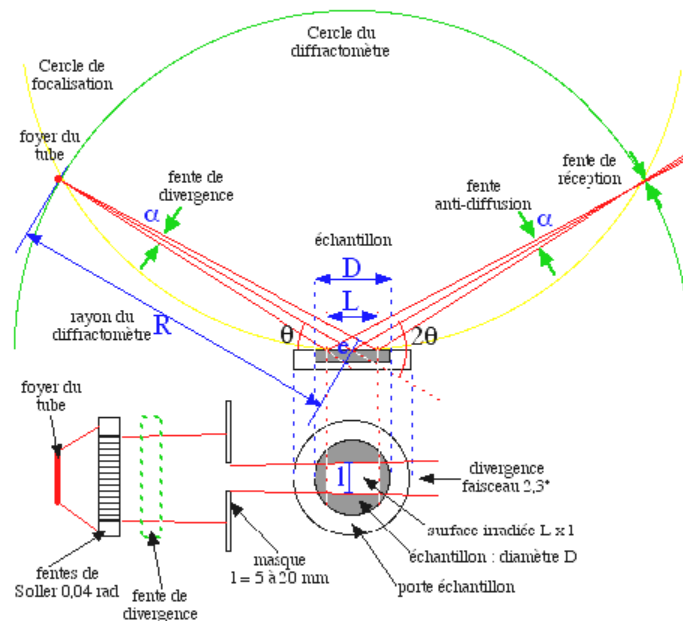


Figure II.24 : Schéma de principe du diffractomètre de rayons X [51].

Il existe deux configurations de diffractomètre, selon la manière de positionner l'émetteur et le détecteur de rayons X, fonctionnant suivant deux modes distincts qui sont le mode de diffraction en incidence rasante en configuration $\alpha/2\theta$, où α est un angle fixe de faible valeur que forme le faisceau incident rasant avec la face avant de l'échantillon, et le mode de diffraction en configuration de Bragg-Brentano $\theta/2\theta$, utilisée dans le cadre de ces travaux et illustrée sur la figure (II.24). Dans cette configuration, un faisceau monochromatique de longueur d'onde λ arrive sur l'échantillon avec un angle θ variable au cours de la mesure, et le détecteur est positionné de manière symétrique au même angle θ par rapport à l'échantillon tournant autour de son axe central, formant ainsi un angle 2θ par rapport au faisceau incident. Un diffractogramme présentant l'intensité détectée en fonction de l'angle 2θ est ainsi obtenu.

L'analyse des positions et intensités relatives de chaque pic de diffraction, confrontées aux fiches JCPDS des diagramme de poudres, permet de faire correspondre, à l'aide d'un logiciel couplant le groupe d'espace du réseau à la loi de Bragg, les distances inter réticulaires

d aux angles 2θ et les plans hkl à chaque pic, permet d'identifier les phases cristallines présentes dans l'échantillon.

Le diffractomètre utilisé dans le cadre de ce travail est un Rigaku Mini flex-II en géométrie Bragg Brentano (figure II.25). Les échantillons sont balayés sur l'intervalle 2θ de $20-60^\circ$ avec un pas de $0,017^\circ$. Le rayonnement X utilisée consiste en la raie $K\alpha$ d'une anticathode en cuivre ($\lambda \text{ Cu } K\alpha = 1,54056 \text{ \AA}$) où les conditions d'excitations consistent en une tension U de 40 KV et un courant I de 30 mA.

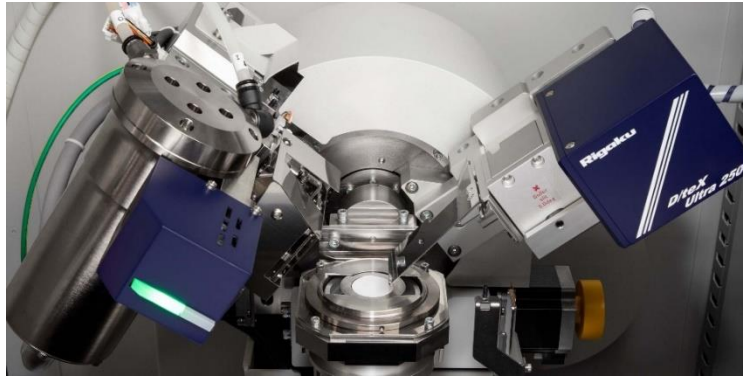


Figure II.25 : Diffractomètre Rigaku Mini flex-II de type Bragg-Brentano.

La taille moyenne des cristallites peut être évaluée par plusieurs méthodes. Dans le cas de la méthode de Scherrer [52], la taille moyenne des cristallites peut être déterminée en utilisant la relation suivante :

$$D = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II.5})$$

Où D représente la taille moyenne des cristallites en nm, β est la largeur à mi-hauteur exprimé en radian et θ est la position du pic de diffraction considéré.

II.4.2 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'analyse des surfaces, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en exploitant les interactions électrons-matière. Elle est utilisée dans l'étude de la morphologie de la surface et la composition chimique de la plupart des matériaux solides [53].

Le principe de fonctionnement du MEB est basé sur l'émission d'un faisceau électronique produit par une cathode, qui est projeté sur l'échantillon par balayage de la surface et la détection des signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec la surface de l'échantillon, comme le montre le schéma simplifié de la figure (II.26). Ces processus se déroulent dans une enceinte sous vide.

Le MEB est essentiellement composé d'un canon à électrons et d'une colonne électronique assurant la formation d'une sonde électronique fine sur l'échantillon, d'une platine porte-échantillon permettant le déplacement de l'échantillon dans les 3 directions, et de détecteurs de rayonnements émis par l'échantillon.

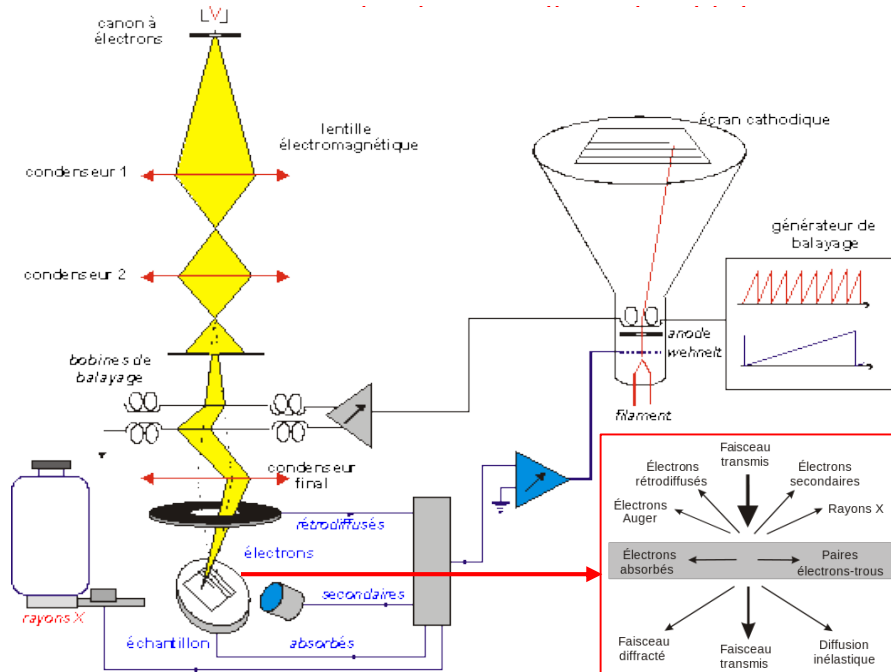


Figure II.26 : Schéma de principe du microscope électronique à balayage [54].

L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère alors plusieurs types d'émissions permettant de fournir une grande diversité d'information. Les électrons secondaires de basse énergie permettent l'imagerie de la surface de l'échantillon avec un contraste topographique, les électrons rétrodiffusés donnent une image avec un contraste chimique et les photons X permettent l'analyse chimique en Spectroscopie à Dispersion d'Énergie (EDS).

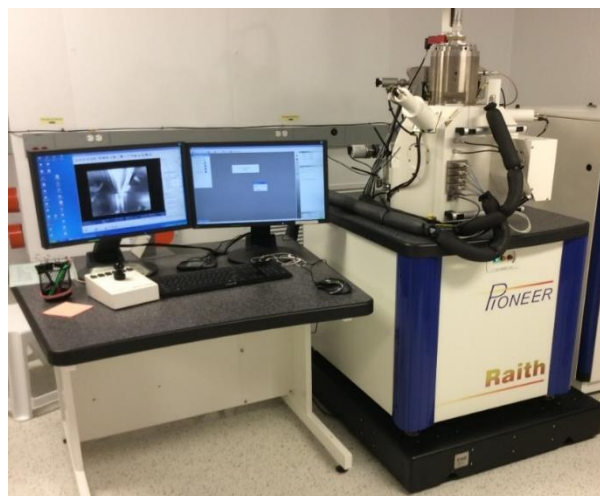


Figure II.27 : Microscope électronique à balayage haute résolution « Raith PIONEER ».

En balayant le faisceau sur la surface de l'échantillon, il est ainsi possible d'obtenir une cartographie de la zone balayée. Les analyses micrographiques de surface effectuées dans le cadre de notre étude ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type Raith PIONEER, illustré sur la figure (II.27), fonctionnant avec des tensions allant jusqu'à 30 KV et des grossissements allant jusqu'à 90000 x.

II.4.3 Microscopie à force atomique

La Microscopie à force atomique (AFM pour Atomic Force Microscopy), inventée en 1986 par des chercheurs d'IBM, est une catégorie de microscope à sonde locale permettant de visualiser et d'analyser la topographie tridimensionnelle de la surface d'un échantillon, avec une très haute résolution pouvant aller jusqu'à la résolution atomique.

Elle repose essentiellement sur l'analyse d'un objet au moyen d'un balayage grâce à une sonde sous forme d'une pointe effilée, reliée à l'extrémité d'un micro-levier flexible et pouvant se déplacer dans toutes les directions de l'espace grâce à un tube piézoélectrique.

L'exploitation de l'interaction (attraction/répulsion) entre les atomes de la pointe et les atomes surfaciques d'un échantillon (figure II.28), permet de réaliser la cartographie locale des grandeurs physiques caractéristiques de l'objet sondé et de fournir des informations sur les propriétés de surface.

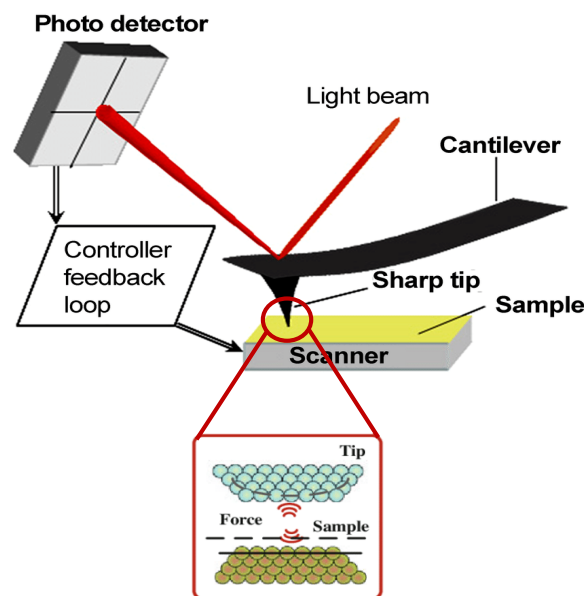


Figure II.28 : Schéma de principe du microscope à force atomique [55].

L'AFM permet de travailler dans des environnements particuliers comme les milieux sous vide, liquides ou à l'air mais aussi sur tous types d'échantillons, de nature métallique, polymère, poudreuse, fibreuse, et sur films ou pièces quelconques. Elle permet d'analyser des

zones allant de quelques nanomètres à quelques microns de côtés et de mesurer des forces de l'ordre du nano-newton. L'analyse des flexions du micro-levier permet de mesurer les forces d'interactions intervenant entre la pointe et la surface de l'échantillon et de déterminer son parcours, accomplissant une topographie de surface.

La microscopie à force atomique se décline sous trois modes principaux (figure II.29), désignés par le mode contact ; le mode non contact (résonant) et le mode contact intermittent (mode Tapping).

Mode contact

Le mode contact correspond à des faibles distances pointe-surface de l'ordre de quelques Å, pour lesquelles les forces de contact sont répulsives de telle sorte que lorsque la pointe appuie sur la surface de l'échantillon celle-ci entre physiquement en contact avec la surface et sonde les forces de répulsion de courtes portées (Born/Pauli), ce qui fait infléchir le levier. L'appareil mesure alors la déviation, ce qui donne accès à la hauteur de l'échantillon. On distingue alors deux possibilités. Dans la première, la hauteur de la pointe est ajustée de manière à ce que la force ressentie par celle-ci soit constante, et les variations de la hauteur de la pointe permettent d'obtenir une topographie de la surface de l'échantillon. Dans la deuxième, la hauteur de la pointe est maintenue constante et les variations de la force de répulsion ressentie par celle-ci permettent de remonter à la topographie de surface de l'échantillon.

Mode non contact (résonant)

Ce mode basé sur la modulation en fréquence, est caractérisé par une petite amplitude d'oscillation du levier avec une fréquence proche ou égale à sa fréquence de résonance, et la distance pointe-surface est maintenue fixe (1–100 nm). Les interactions attractives entre la pointe et l'échantillon (van der Waals, magnétique, électrostatique) provoquent la déviation du levier. C'est un mode de fonctionnement qui est essentiellement utilisé sous vide.

Mode Tapping

Ce mode correspond à une combinaison des deux modes précédents. La distance pointe-surface est de l'ordre de 0.3 – 100 nm. Il consiste à faire vibrer en permanence le levier à sa fréquence propre de résonance, typiquement de l'ordre de la centaine de kHz, avec une certaine amplitude. Lorsque la pointe interagit avec la surface, l'amplitude d'oscillation du levier diminue. L'appareil mesure alors cette différence d'amplitude, ce qui permet d'obtenir des informations sur l'échantillon comme sa hauteur locale. L'analyse des variations de cette amplitude permet de remonter à la topographie de surface de l'échantillon.

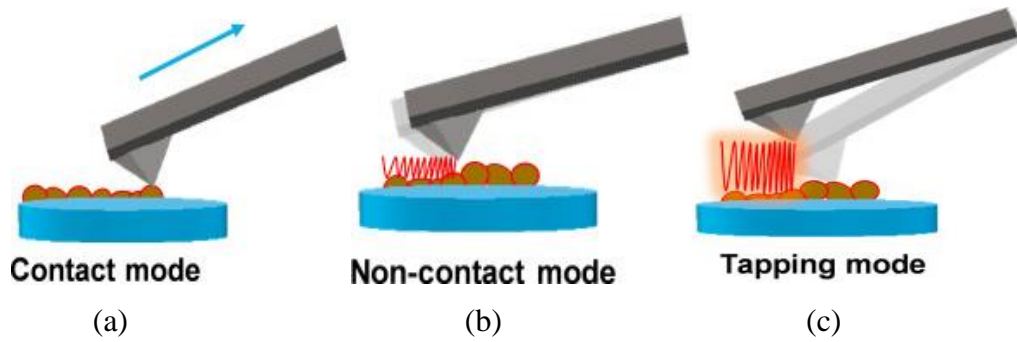


Figure II.29 : Modes de fonctionnement d'un AFM (a) mode contact, (b) mode non contact et (c) mode tapping [56].

L'AFM constitue un moyen robuste pour la détermination de la rugosité de surface à travers la mesure des variations de la hauteur de l'échantillon par rapport à la hauteur moyenne, et présente pour cela un intérêt certain pour notre travail. On distingue deux types de paramètres de rugosité de surface qui sont calculées différemment. La rugosité R_a est définie comme étant une moyenne arithmétique, et la rugosité R_{rms} comme étant une moyenne quadratique, et leurs valeurs sont calculées par les relations suivantes [57] :

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |Y_i - Y_0| \quad (\text{II.6})$$

$$R_{rms} = \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (Y_i - Y_0)^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.7})$$

Où Y_i est la hauteur de l'échantillon au point i et Y_0 sa hauteur moyenne sur la surface analysée. Ainsi, un pic un peu large ou une anomalie au niveau de la texture microscopique aura un effet sur la moyenne quadratique R_{rms} plus important que sur la moyenne arithmétique R_a , en raison de la grande sensibilité de la mesure par R_{rms} .



Figure II.30 : Photographie du système Nanosurf Flex-AFM.

Les mesures AFM effectuées dans le cadre de notre étude ont été réalisées à température ambiante à l'aide d'un microscope à force atomique de marque Nanosurf Flex-AFM System en mode contact (figure II.30), doté d'une pointe en nitrure de silicium et d'une tête de scanner haute résolution $10 \times 10 \mu\text{m}^2$. Le logiciel Gwyddion [58] est utilisé pour le traitement des images et les calculs des rugosités de surfaces R_{rms} de tous les échantillons.

II.4.4 Spectrophotométrie UV-visible-NIR

La spectrophotométrie UV-Visible-NIR est une technique de spectroscopie qui étudie l'interaction entre la matière et la lumière, en mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet, du visible ou du proche infrarouge. C'est une technique non destructive et largement répandue pour l'étude des propriétés optiques des couches minces, notamment, la transmittance. Elle peut être utilisée pour l'analyse d'échantillons en solution, en phase gazeuse ou à l'état solide.

Le spectrophotomètre UV-Visible-NIR est constitué d'une lampe comme source de rayonnement émettant dans tout le spectre UV-visible-NIR, d'un monochromateur pour la sélection des longueurs d'onde de travail et d'un détecteur (figure II.31).

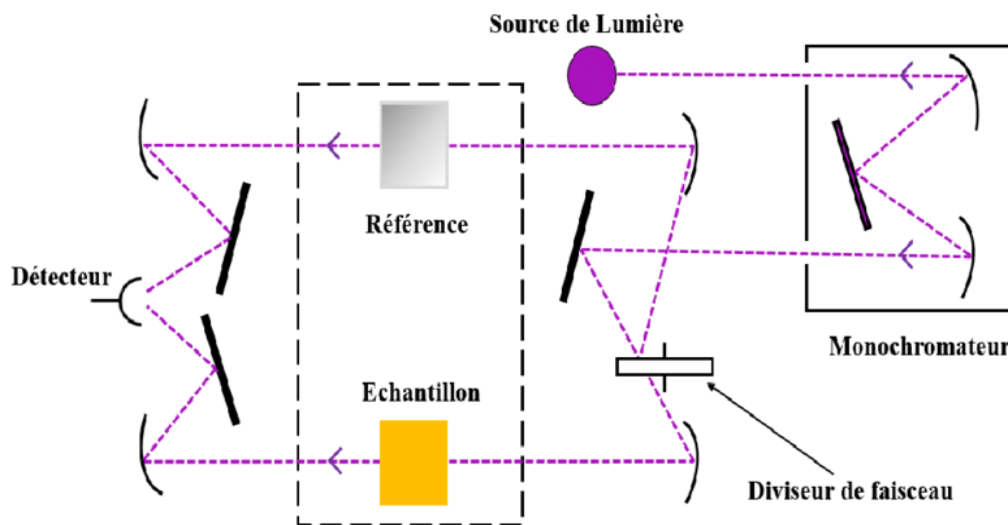


Figure II.31 : Principe de fonctionnement du spectrophotomètre UV-Visible-NIR [59].

Le principe de la spectroscopie UV-Visible-NIR consiste à soumettre l'échantillon à analyser à un rayonnement lumineux, dans la gamme des longueurs d'onde balayant le spectre UV-Visible-NIR, et à mesurer l'intensité du rayon transmis ou réfléchi. Le faisceau lumineux provenant d'une source est préalablement séparé en deux parties à l'amont de l'échantillon dont une partie servira de référence et l'autre passera à travers l'échantillon à analyser. Pour chaque longueur d'onde, une partie du rayonnement incident sur l'échantillon est absorbée, une partie

est réfléchi et une autre est transmise. Ainsi, les grandeurs telles que la transmittance, la réflectance et l'absorbance peuvent être mesurées et les données recueillies sont utilisées pour tracer les variations de ces paramètres en fonction de la longueur d'onde. Le graphique ainsi obtenu constitue un spectre UV-visible, et l'analyse de celui-ci permet d'obtenir des informations sur la nature de l'échantillon et de remonter à des propriétés optiques telles que la largeur de bande interdite et l'indice de réfraction.

Dans le cadre de notre travail, la transmittance optique dans la gamme du visible et la largeur de la bande interdite (E_g) constituent les principaux paramètres à étudier pour évaluer la transparence de nos échantillons de type TCO. Dans le cas de la transmission de la lumière par une couche mince déposée sur un substrat transparent, la lumière incidente traverse la couche mince déposée puis le substrat pour ensuite franchir l'interface substrat-air et arriver au niveau du capteur du spectrophotomètre, comme illustré sur le schéma de la figure (II.32).

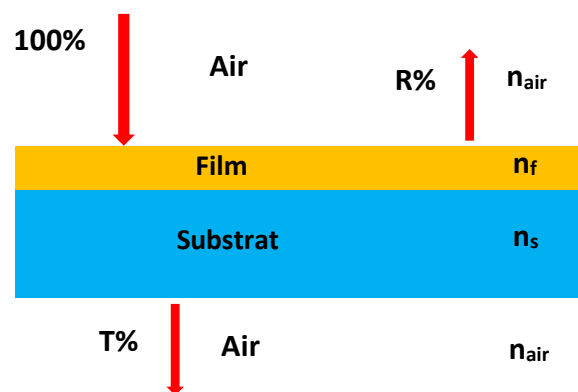


Figure II.32 : Transmission de la lumière par un film déposé sur un substrat transparent.

Les mesures des spectres de transmittance optique des couches minces préparées sont effectuées à températures ambiantes selon la méthodologie suivante :

- ✓ Détermination de la ligne de base avant de placer l'échantillon et le substrat,
- ✓ Acquisition du spectre d'évolution de la transmittance du substrat, après l'avoir positionné sur le support échantillon,
- ✓ Acquisition du spectre d'évolution de la transmittance de l'échantillon (substrat avec film) placé sur le support échantillon,
- ✓ Obtention du spectre d'évolution de la transmittance du film.

Détermination de l'énergie de la bande interdite

La détermination de E_g à partir du spectre de transmittance d'un film transparent peut être effectuée, en supposant une transition directe entre les bandes de valence et de conduction, par l'utilisation de la méthode basée sur la première dérivée de la transmittance par rapport à l'énergie (dT/dE) en fonction de l'énergie (E) du photon. La transmittance à travers une couche mince d'épaisseur d peut être approchée avec l'équation approximative suivante [60, 61] :

$$T(E) \approx [1 - R(E)]^2 e^{-\alpha(E)d} \quad (\text{II.8})$$

Où R est la réflectance et α le coefficient d'absorption. Pour les semi-conducteurs à bandes directes, α prend la forme suivante [62] :

$$\alpha(E) = \frac{A}{E n(E)} \sqrt{E - E_g} \quad (\text{II.9})$$

Où $n(E)$ est l'indice de réfraction et A une constante indépendante de l'énergie E . En utilisant l'expression du coefficient d'absorption donnée par l'équation (II.9), la transmittance devient :

$$T(E) \approx e^{-B \left(\frac{\sqrt{E-E_g}}{E n(E)} \right)} \quad (\text{II.10})$$

Où $B = Ad$. La dérivée de $T(E)$ par rapport à l'énergie E est donnée par :

$$\frac{dT}{dE} \approx -B \left[-\frac{\sqrt{E-E_g}}{E^2 n(E)} - \frac{dn(E)}{dE} \frac{\sqrt{E-E_g}}{E(n(E))^2} + \frac{1}{2En(E)\sqrt{E-E_g}} \right] e^{-B \frac{\sqrt{E-E_g}}{En(E)}} \quad (\text{II.11})$$

En supposant que $dn(E)/dE$ est continu autour de E_g , à la limite de E vers E_g , on obtient :

$$\lim_{E \rightarrow E_g} \frac{dT}{dE} \approx -B \left(-0 - 0 + \frac{1}{0} \right) \rightarrow -\infty \quad (\text{II.12})$$

Par conséquent, le tracé dT/dE en fonction de E va présenter une forte singularité à E_g . Dans des cas pratiques, ça se traduit par des pics bien définis autour de E_g , comme illustré sur la figure (II.33) [63]. La position du pic étant donc une mesure de l'énergie de la bande interdite. L'avantage de cette méthode est qu'elle ne nécessite pas de connaître l'épaisseur du film.

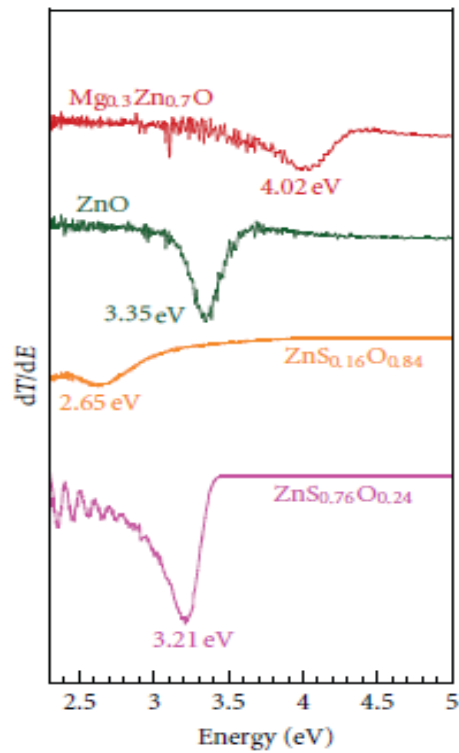


Figure II.33 : Tracés des dérivés de la transmittance par rapport à l'énergie, en fonction de l'énergie du photon [63].

Pour étudier les propriétés optiques de nos échantillons, nous avons utilisé un spectrophotomètre Safas UVmc2 UV-Visible opérant dans la gamme spectrale de 200 à 1100 nm (figure II.34).

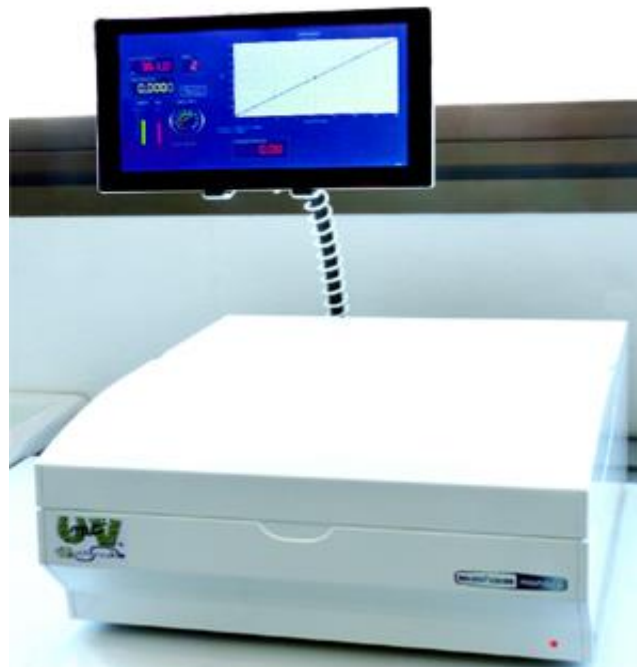


Figure II.34 : Spectrophotomètre Safas UVmc2 UV-Visible.

II.4.5 Spectroscopie de photoluminescence

La spectroscopie par photoluminescence est une technique puissante et non destructive de spectroscopie optique qui permet la caractérisation de matériaux semi-conducteurs et isolants. Elle est utilisée pour étudier la configuration des bandes d'énergie des solides ainsi que leurs niveaux d'impuretés. Grâce au spectre d'émission, il est possible d'analyser les propriétés électroniques et de déterminer la largeur de la bande interdite, d'identifier le type d'impuretés, les niveaux des défauts au sein du le matériau et les modes de transitions dans la bande interdite.

Son principe de fonctionnement consiste à diriger sur l'échantillon une lumière monochromatique d'une source laser, ayant une énergie supérieure au gap du matériau à analyser, et une partie de l'énergie absorbée est restituée sous forme de photons d'énergie inférieure à l'énergie d'excitation qui sont filtrés et recueillis par un détecteur (figure II.35).

La photoluminescence se produit lorsque les électrons de la bande de valence vont être excités par les photons de la lumière les faisant passer vers la bande de conduction et générant des paires d'électrons-trous. Lorsque l'électron dans l'état excité retourne à un niveau d'énergie inférieure par recombinaison radiative avec un trou, cela se traduit par l'émission d'un photon dont l'énergie correspond à la différence entre l'énergie du niveau excité et celle du niveau inférieur, engendrant ainsi le phénomène de luminescence (figure II.36).

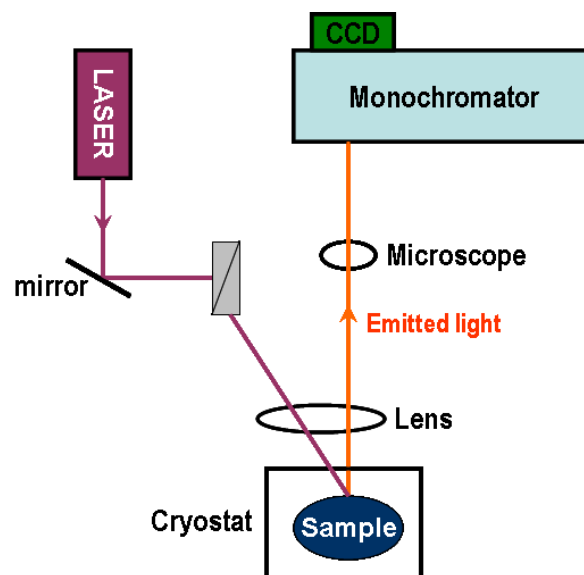


Figure II.35 : Diagramme schématisé de la spectroscopie par photoluminescence [64]

L'intensité et le contenu spectral de la photoluminescence donnent une évaluation des différentes propriétés intrinsèques et extrinsèques du matériau. Les mécanismes et les processus mis en jeu dans la photoluminescence sont expliqués plus en détails dans le chapitre (I) du présent manuscrit.

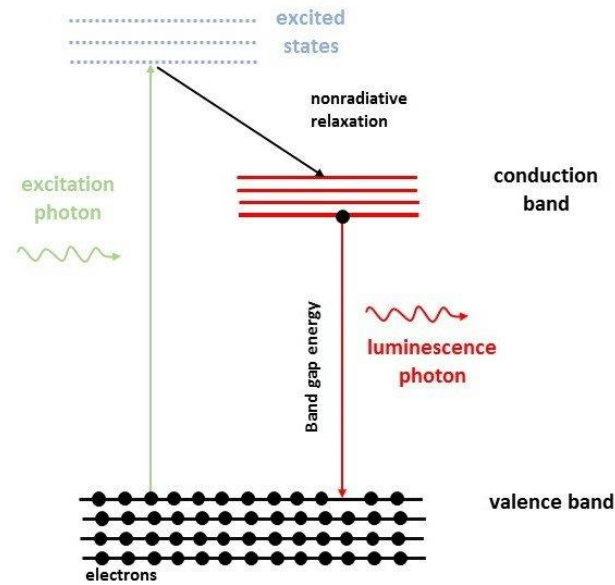


Figure II.36 : Principe de base du phénomène de photoluminescence [65].

Les mesures de photoluminescence effectuées dans le cadre de notre étude ont été réalisées à température ambiante à l'aide d'un spectrofluorophotomètre SHIMADZU RF-6000 à une longueur d'onde d'excitation de 350 nm (figure II.37).



Figure II.37 : Photographie du spectrofluorophotomètre SHIMADZU RF-6000.

II.4.6 Mesures par effet Hall

La technique de mesure par effet Hall est une méthode de caractérisation électrique permettant de déterminer, en plus du type de porteurs (trous ou électrons), la résistivité ou conductivité, la densité des porteurs de charges et leur mobilité qui sont des grandeurs clés pour les couches minces TCO. Pour un semi-conducteur où la conduction est assurée par un type de porteur majoritaire, la conductivité est liée à la charge électronique, à la densité et à la mobilité des porteurs par l'équation (I.1). Découvert en 1879 par le physicien américain Edwin Hall, l'effet qui porte son nom apparaît lorsqu'un courant électrique traversant un barreau semi-conducteur ou conducteur baignant dans un champ magnétique appliqué perpendiculairement au sens de passage de ce courant, engendre une tension, appelée tension Hall proportionnelle

au champ magnétique et au courant, sur les faces latérales du barreau (Figure II.38) [66]. La tension Hall est alors liée à la densité des porteurs à travers la relation suivante [67] :

$$V_H = \frac{R_H}{d} I B \quad (\text{II.13})$$

$$R_H = \frac{1}{n q} \quad (\text{II.14})$$

Où R_H est le coefficient de Hall, d l'épaisseur du film, I l'intensité du courant électrique, B l'intensité du champ magnétique, n la densité des porteurs et q la charge de l'électron.

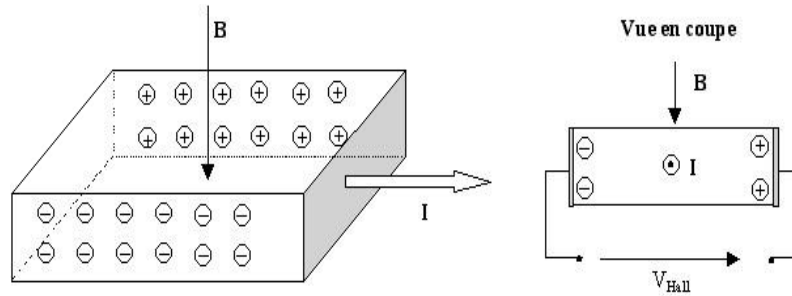


Figure II.38 : Principe de l'effet Hall [66].

La méthode par effet Hall est couramment utilisée en géométrie Van der Pauw pour les mesures de résistivités des couches minces. La méthode de Van der Pauw s'applique à tout échantillon plat, homogène et compact de forme quelconque dont l'épaisseur est petite devant les dimensions latérales, où quatre contacts métalliques sont déposés de façon symétrique au bord de l'échantillon (Figure II.39). La résistivité électrique est alors donnée par la formule suivante :

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \bar{R} d F \quad (\text{II.15})$$

$$\bar{R} = \frac{1}{4} \left(\frac{V_{34}}{I_{12}} + \frac{V_{41}}{I_{23}} + \frac{V_{12}}{I_{34}} + \frac{V_{23}}{I_{41}} \right) \quad (\text{II.16})$$

Où \bar{R} est la résistance moyenne par rotation cyclique sur les quatre contacts (Figure II.39), et F est un facteur de correction compris entre 0 et 1, et qui est égale à 1 pour un échantillon de forme symétrique (circulaire, carré...).

La détermination de ρ et n permet alors de remonter à la mobilité μ à travers la formule de l'équation (I.1) du chapitre (I). La résistivité électrique ρ et la résistance carrée R_s sont liées par la relation suivante :

$$\rho = R_s d \quad (\text{II.17})$$

Un placement correct des contacts lors des mesures d'effet Hall par la méthode de Van der Pauw est essentiel pour la fiabilité des résultats et donne des résultats qualitativement

corrects avec des concentrations de porteurs mesurées proches des concentrations moyennes des porteurs dans l'échantillon. Cependant, le fait que les couches minces soient de natures polycristallines s'écartant du cas idéal des monocristaux, cela entraîne des complications quant à l'interprétation des résultats expérimentaux.

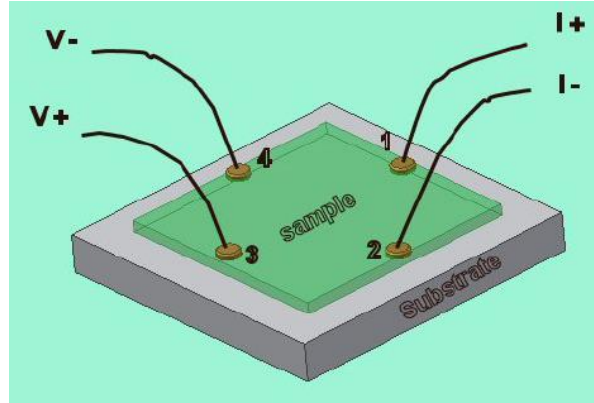


Figure II.39 : Schéma de mesure de la méthode de Van der Pauw [68].

Les déterminations des figures de mérite des structures multicouches d'AZO/Cu/AZO sont effectuées en utilisant la relation (I.2) du chapitre (I).

Les mesures électriques par effet Hall effectuées dans le cadre de notre étude ont été réalisées à température ambiante à l'aide d'un système HMS 5300 d'ECOPIA en configuration Van der Pauw, utilisable dans la plage de température de 77–350 K (figure II.40). Les contacts électriques se font par pression sur la surface de l'échantillon avec 4 pointes en or positionnées de manière à former un carré le plus parfait possible, idéalement d'une taille d'au moins 5x5 mm. Les mesures sont effectuées sous un courant d'excitation de 1 mA et une intensité du champ magnétique de 0,55 T.



Figure II.40 : Photo du système HMS 5300 d'ECOPIA.

II.5 Conclusion

Dans ce deuxième chapitre, nous avons, dans une première partie, fait une classification des différentes techniques de préparation de couches minces par les voies chimiques et physiques. Nous nous sommes focalisés sur les différentes variantes de la méthode de pulvérisation, suivies d'une description détaillée de la pulvérisation magnétron RF, que nous avons utilisée pour la réalisation des dépôts, afin de mieux comprendre l'intérêt et l'avantage de cette méthode, son principe de fonctionnement et les mécanismes physiques mis en jeu dans ce tel procédé. Dans une deuxième partie, le dispositif expérimental, les procédures ainsi que les paramètres de préparation des films de ZnO, d'AZO et d'AZO/Cu/AZO ont été présentés. Les différentes techniques de caractérisations utilisées pour l'étude des propriétés microstructurales, morphologiques, optiques, de photoluminescence et électriques des échantillons préparés ont été également décrites.

Les différents résultats obtenus seront présentés et discutés dans les chapitres suivants.

CHAPITRE III :
EFFET DU TYPE DE SUBSTRAT ET DE
L'ÉPAISSEUR DU FILM SUR LES PROPRIÉTÉS
DE ZnO

CHAPITRE III :

EFFET DU TYPE DE SUBSTRAT ET DE L'ÉPAISSEUR DU FILM SUR LES PROPRIÉTÉS DE ZnO

III.1 Introduction

Ce chapitre retrace les principaux résultats de l'étude consacrée à l'influence de la nature du substrat et de l'épaisseur de dépôt sur les caractéristiques des couches minces de ZnO de 150 et 300 nm d'épaisseurs, préparées par pulvérisation magnétron RF sur des substrats de verre, de quartz amorphe, et de SiO₂/Si. Les techniques de caractérisation décrites dans le chapitre précédent ont été utilisées. La diffraction des rayons X (DRX) pour obtenir des informations sur les directions de croissance cristallographiques, les contraintes internes et la taille des cristallites. La microscopie électronique à balayage (MEB) pour l'observation de la texture de la surface et la microscopie à force atomique (AFM) pour la détermination de la morphologie et de la rugosité de la surface. La spectrophotométrie UV-Visible pour l'évaluation de la transmittance et l'énergie de la bande interdite des films, et la photoluminescence pour l'étude de leur luminescence. Les effets conjugués de l'épaisseur de la couche mince de ZnO et du type de substrat sur les propriétés structurales, morphologique et optiques des échantillons préparés seront analysés et discutés, et une attention particulière sera réservée à l'étude des propriétés de luminescence de ces couches minces. L'objectif de cette étude est donc d'identifier le substrat potentiel et la gamme d'épaisseur de dépôt qui permettent l'obtention de couches minces de ZnO de très bonnes qualités physiques et optiques et avec des propriétés de luminescences améliorées.

III.2 Résultats et discussions

III.2.1 Analyse structurale

Afin de déterminer la structure cristalline des échantillons préparés, nous avons effectué des mesures DRX en mode $\theta/2\theta$. Les diagrammes de diffraction des couches minces de ZnO d'épaisseurs 150 et 300 nm déposées sur différents type de substrats (verre, quartz, et SiO₂/Si) sont présentés sur la figure (III.1). D'après cette figure, tous les films présente une structure hexagonale wurtzite du ZnO (JCPDS 36-1451), avec un pic intense correspondant au plan de diffraction (002), indiquant une croissance préférentielle selon l'axe c perpendiculaire à la surface du substrat. Nous observons également une influence significative du type de substrat sur la structure cristalline et la taille des cristallites des couches préparées. Le film de 150 nm

d'épaisseur préparé sur le substrat de SiO₂/Si présente la plus forte intensité du pic (002), avec la plus faible largeur à mi-hauteur (*FWHM*) traduisant une meilleure qualité cristalline, comparé au film déposé sur verre où l'intensité du pic (002) diminue de 2/3. Lorsqu'on augmente l'épaisseur du film de 150 à 300 nm, l'intensité du pic (002) augmente pour les dépôts réalisés sur quartz et verre, indiquant une amélioration de la qualité cristalline avec l'épaisseur de dépôt sur ces deux types de substrats. Cependant, pour la couche mince de 300 nm d'épaisseur déposée sur le substrat de SiO₂/Si, en plus du plan (002), nous observons des pics de diffraction (100), (101), (102) et (110) appartenant à la structure wurtzite hexagonale comme illustré sur la figure (III.1-(b)). Un tel comportement met en évidence le fait que la direction de croissance préférentielle le long de l'axe *c* sur le substrat de SiO₂/Si s'est dégradée avec l'épaisseur. Les différents pics supplémentaires indiquent ainsi une croissance anisotrope du ZnO [1, 2].

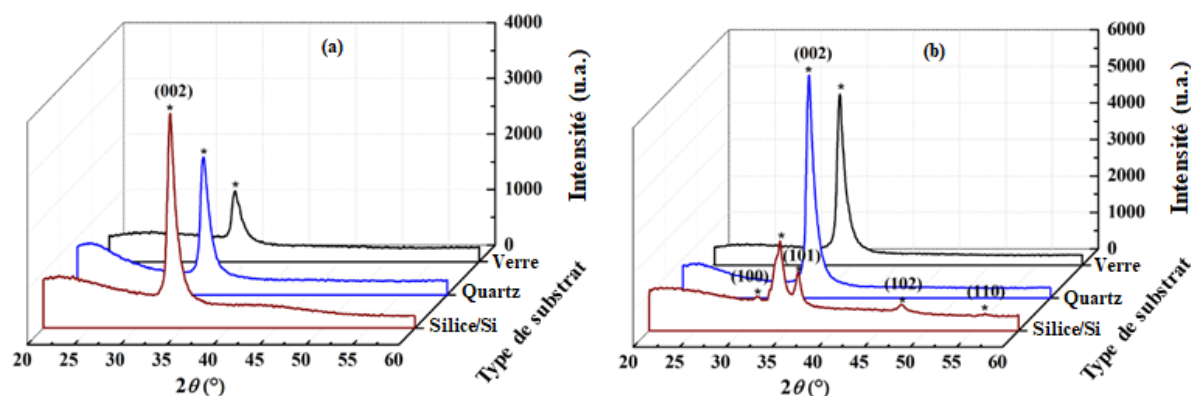


Figure III.1 : Diagramme DRX des couches minces de ZnO préparées sur des substrats de verre, de quartz et de SiO₂/Si, avec des épaisseurs de (a) 150 nm et (b) 300 nm.

Pour explorer l'influence du type de substrat et de l'épaisseur de dépôt sur les paramètres structuraux comme le paramètre de maille (*c*), la largeur à mi-hauteur (*FWHM*), la taille moyenne des cristallites (*D*) et la contrainte résiduelle (σ) le long de l'axe *c* du pic le plus intense (002). Nous avons utilisé la loi de Bragg [3], la formule de Scherrer [4] et le modèle d'analyse des contraintes biaxiales [5, 6]. Les trois paramètres sont donnés par les équations suivantes :

$$c = \frac{\lambda}{\sin\theta} \quad \text{(III.1)}$$

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta\cos\theta} \quad \text{(III.2)}$$

$$\sigma = -233 \times \frac{c-c_0}{c_0} \quad \text{(III.3)}$$

Ou, $c_0 = 5.2066 \text{ \AA}$, est la constante de maille sans contrainte du ZnO le long de l'axe *c*, (ASTM : 36-1451), $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ est la longueur d'onde de la radiation incidente Cu K α et β est la *FWHM* du pic de diffraction à la position θ en radian. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau

(III.1). On voit clairement que lorsqu'on passe du substrat de verre à celui du quartz ensuite à celui du SiO₂/Si, pour une épaisseur donnée de la couche mince, ou lorsque l'épaisseur de cette dernière augmente pour un substrat donné, la position du pic de ZnO (002) se déplace légèrement vers les angles supérieurs 2θ , se rapprochant de la valeur standard du cristal massif ($2\theta = 34,42^\circ$) [7], indiquant ainsi une diminution du paramètre de maille c et de la contrainte résiduelle en compression. Quelle que soit donc l'épaisseur, le substrat de SiO₂/Si induit sur les couches minces de ZnO les contraintes en compression les plus faibles, alors que le substrat de verre induit les contraintes les plus élevées.

Tableau III.1. Epaisseur, position du pic (002), paramètre de maille (c), FWHM, taille moyenne des cristallites (D) et contrainte résiduelle (σ) des couches minces de ZnO préparées sur différent type de substrat.

Type de substrat	Epaisseur (nm)	$2\theta_{(002)}$ (deg)	c (Å)	FWHM ₍₀₀₂₎ (deg)	$D_{(002)}$ (nm)	σ (GPa)
Verre	150	33,60	5,3302	1,07	7,8	-5,517
Quartz		33,67	5,3197	1,04	8,0	-5,052
SiO ₂ /Si		33,70	5,3144	0,92	9,0	-4,819
Verre	300	33,74	5,3095	0,87	9,5	-4,609
Quartz		33,80	5,2993	0,85	9,7	-4,144
SiO ₂ /Si		34,20	5,2394	1,14	7,3	-1,466

Le calcul de la taille moyenne des cristallites des films de ZnO montre que la cristallinité des films s'est légèrement améliorée avec l'épaisseur de dépôt à l'exception du film préparé sur le SiO₂/Si. La diminution de la taille des cristallites de ce dernier peut être attribuée à l'émergence du pic (101) induisant un ralentissant de la croissance préférentielle suivant (002).

III.2.2 Analyse de la morphologie et topographie de surface

L'analyse des propriétés morphologiques et topographiques des différents films a été effectuée par microscopie électronique à balayage (MEB) et microscopie à force atomique (AFM). La figure (III.2) présente les images MEB des films de ZnO de 150 nm (à gauche) et 300 nm (à droite) déposés sur des substrats de verre, de quartz et de SiO₂/Si. Comme on peut le voir sur ces images, les films de 150 nm présentent une surface lisse et homogène avec une morphologie granulaire très fine. Lorsque l'épaisseur augmente de 150 à 300 nm, nous observons une surface plus compacte et homogène pour les films déposés sur les substrats de verre et de quartz. Tandis que le film déposé sur le substrat de SiO₂/Si paraît très différent. Sur la surface de cet échantillon, nous observons un mélange de grains de différentes tailles. Cet état de surface peut être attribué à des orientations aléatoires des cristallites en cohérence avec les analyses DRX.

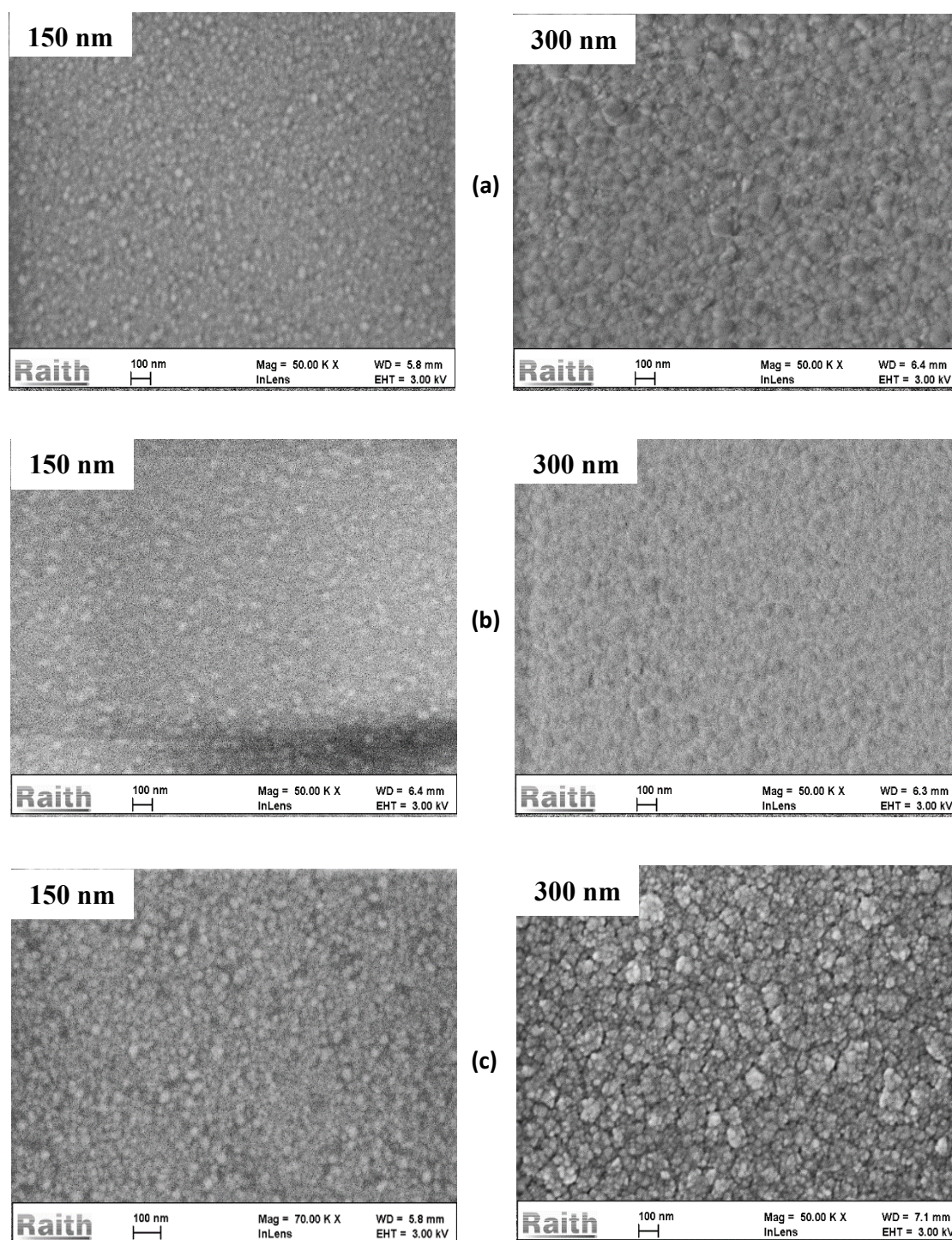


Figure III.2 : Micrographies MEB des couches minces de ZnO de 150 et 300 nm d'épaisseurs déposées sur des substrats de (a) verre, (b) quartz et (c) SiO₂/Si.

Afin d'analyser la topographie des échantillons préparés et de déterminer leurs rugosités, nous avons effectué des caractérisations par AFM. La figure (III.3) illustre les images topographiques AFM tridimensionnelles (3D) de taille 2 μ m \times 2 μ m des films de ZnO de 150 et 300 nm préparés sur des substrats de verre, de quartz et de SiO₂/Si, respectivement. Les images révèlent des topographies de surface légèrement différentes. Toutes les couches minces de ZnO

de 150 nm présentent une répartition uniforme des grains. Le film déposé sur le substrat de SiO₂/Si présente une rugosité de surface de ~3,25 nm supérieur à la rugosité des films sur les substrats de verre (~2,65 nm) et de quartz (2,0 nm).

Dans le cas des films de 300 nm, la surface présente une distribution homogène de grains. Nous observons une augmentation de la rugosité en fonction de l'épaisseur pour tous les types de substrat. Ainsi, nous obtenons des valeurs de rugosité de 6,16 nm, 4,16 nm et 9,57 nm pour les films déposés sur le verre, le quartz et le SiO₂/Si, respectivement. L'augmentation de cette rugosité avec l'épaisseur de la couche mince peut être attribuée au mode de croissance de ZnO et/ou à l'agglomération de cristallites d'orientations aléatoires.

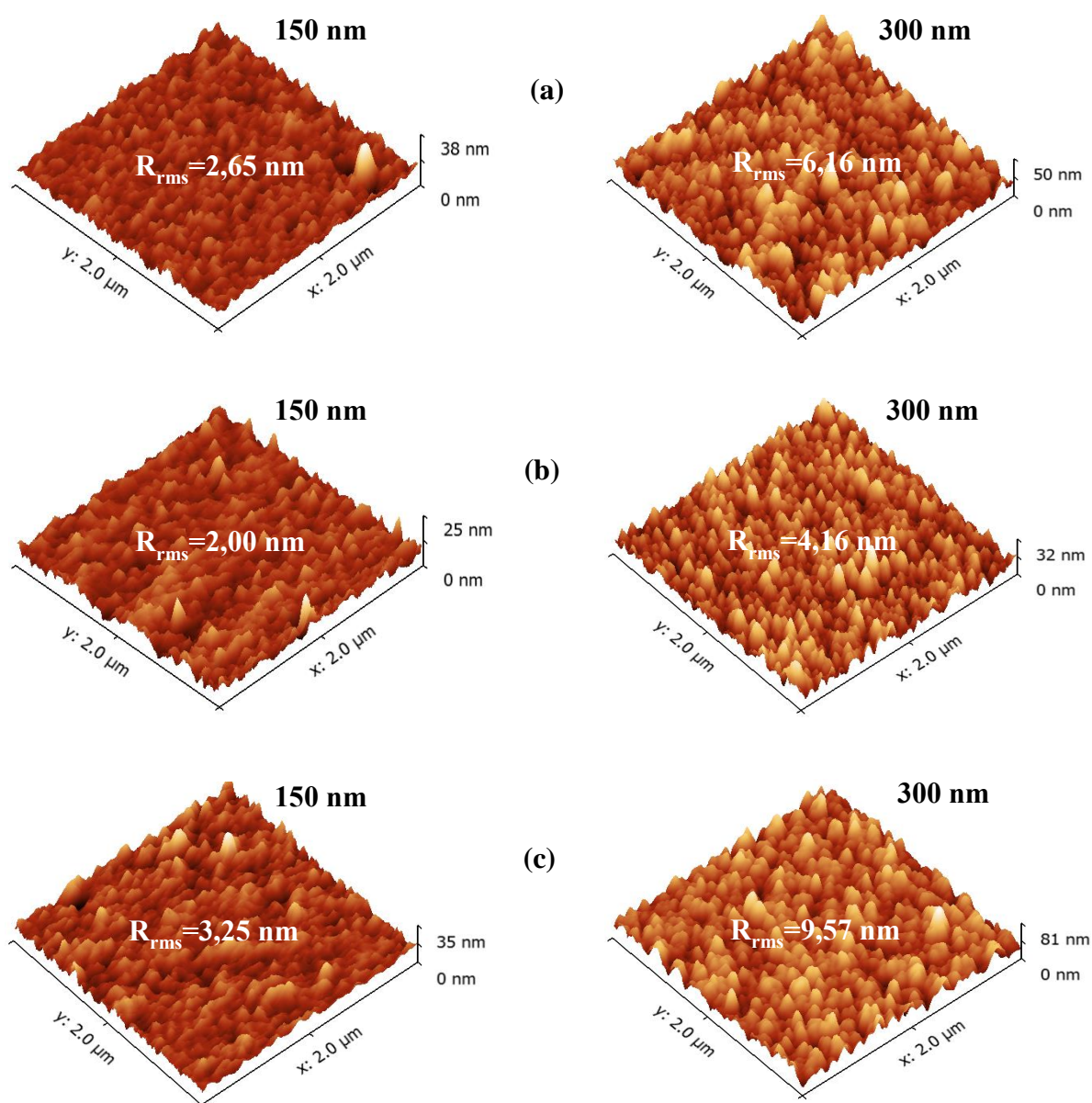


Figure III.3 : Images AFM 3D des couches minces de ZnO de 150 nm et 300 nm d'épaisseurs déposées sur des substrats de (a) verre, (b) quartz et (c) SiO₂/Si.

Il convient de noter que pour les deux épaisseurs de dépôt, les surfaces des couches minces de ZnO préparées sur les substrats de quartz constituent les surfaces les plus lisses avec les plus faibles valeurs de rugosités de surface.

III.2.3 Etude des propriétés optiques

Dans cette section, nous présentons les propriétés optiques : la transmittance, le gap optique et la photoluminescence des films de ZnO (150 et 300 nm) déposés sur les différents types de substrat.

III.2.3.1 Transmittance et gap optique

La figure (III.4) illustre les courbes de transmittance optique des films de ZnO de 150 et 300 nm déposés sur les substrats transparents : le verre et le quartz. Les mesures ont été effectuées par rapport aux substrats respectifs. Les résultats montrent une transmittance moyenne, dans la région spectrale du visible (380 - 780), d'environ 81,26 % et 84,35 % pour les films de 150 nm déposés respectivement sur le verre et le quartz. Ces valeurs diminuent avec l'épaisseur (film de 300 nm) pour atteindre une transmittance de 78,55 % pour le film déposé sur verre, et 80,86 % pour le film déposé sur le quartz. La diminution de la transmittance moyenne avec l'épaisseur de la couche, pour les deux types de substrats, peut être attribuée à l'augmentation de l'absorption avec l'épaisseur, ainsi qu'à des pertes en réflexion plus élevées, liées à la diffusion optique additionnelle produite par une augmentation de la rugosité de surface [8, 9]. Un tel résultat de diminution de la transmittance avec l'augmentation de l'épaisseur a été également rapporté dans la littérature [10].

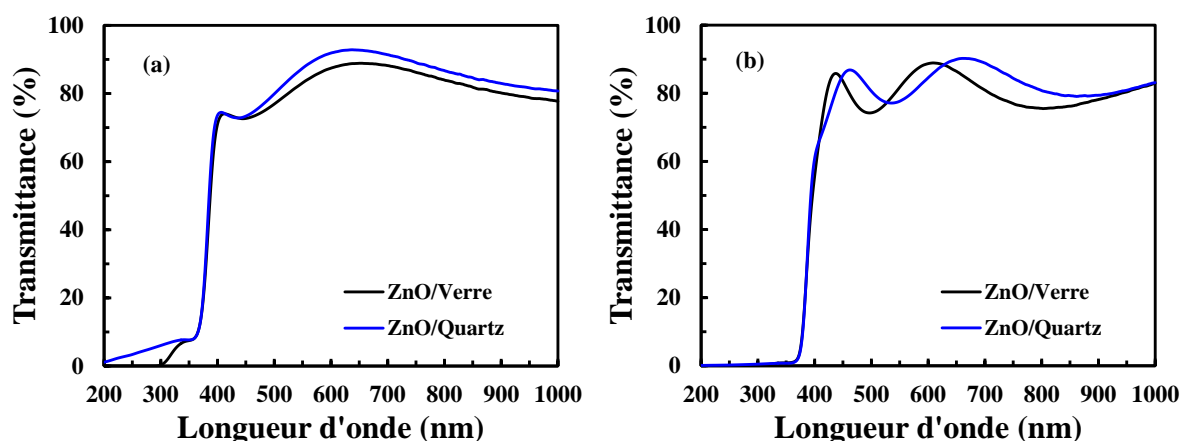


Figure III.4 : *Transmittance des couches minces de ZnO déposées sur des substrats de verre et de quartz, avec des épaisseurs de (a) 150 nm et (b) 300 nm.*

D'autre part, quelle que soit l'épaisseur, les couches de ZnO préparées sur le substrat de quartz présentent une transmittance moyenne plus élevée par rapport aux dépôts réalisés sur verre. Ce résultat peut être associé à leur meilleure qualité cristalline et à leur faible rugosité, observées par les analyses DRX et AFM.

Etant donné que le ZnO possède une bande interdite directe, l'énergie de sa bande interdite (E_g) peut facilement être déterminée à partir de sa courbe de transmittance. Généralement, la méthode de Tauc [11] est souvent utilisée pour l'estimation de la valeur de la bande interdite des couches minces de ZnO. Cependant dans le présent travail, en supposant une transition directe entre les bandes de valences et les bandes de conduction, nous avons utilisé une méthode [12], décrite précédemment dans le chapitre (II), basée sur la première dérivée de la transmittance (T) par rapport à l'énergie (E) des photons, dT/dE . Selon la littérature, cette méthode donne des résultats plus précis car elle n'a pas besoin d'information sur l'épaisseur de la couche mince qui manque souvent de précision, et elle a été confirmée expérimentalement par plusieurs auteurs [13, 14].

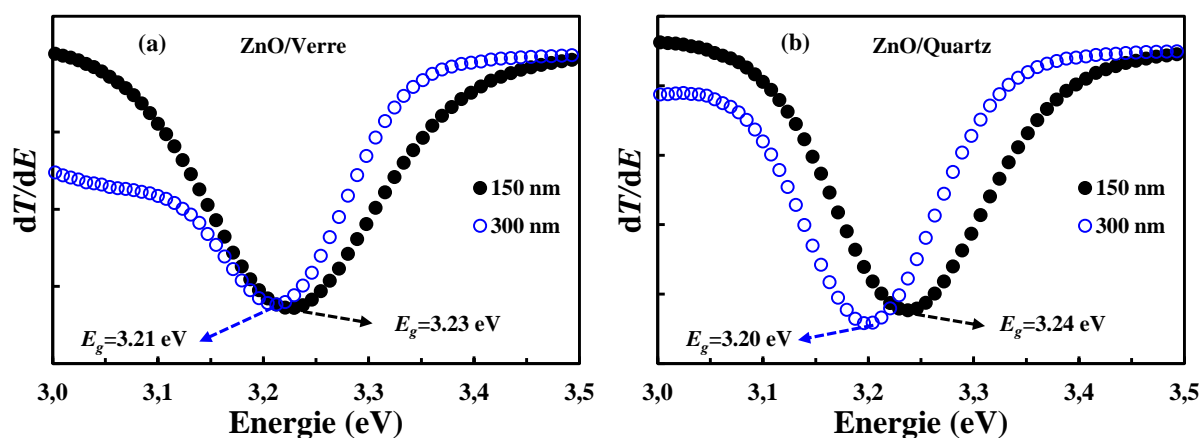


Figure III.5 : Energie de la bande interdite, déterminée à partir du tracé de la dérivée de la transmittance par rapport à l'énergie, des films de ZnO de 150 et 300 nm d'épaisseur déposés sur les substrats (a) verre et (b) de quartz.

La figure (III.5) présente les courbes de dT/dE en fonction de l'énergie pour les couches de ZnO de 150 et 300 nm déposées sur les substrats transparents de verre et quartz. Sur cette figure, on peut voir que lorsque l'épaisseur du film augmente de 150 à 300 nm, la valeur de la bande interdite du ZnO diminue légèrement de 3,24 à 3,20 eV pour les films déposés sur le verre et de 3,23 à 3,21 eV pour les films déposés sur le quartz. Ces valeurs sont en cohérence avec celles rapportées dans la littérature pour les couches minces de ZnO déposées par pulvérisation [15]. Il convient de noter que quel que soit le type de substrat utilisé, la bande interdite présente un décalage vers le rouge lorsque l'épaisseur passe de 150 à 300 nm, ce qui

peut être attribuée à la taille des cristallites et la croissance des films. Il a également été rapporté que la diminution de la bande interdite dans les couches minces peut être reliée à l'amélioration de la cristallinité, la taille des cristallites, aux effets d'échelles quantiques, aux contraintes résiduelles et à l'épaisseur du film [8, 16].

III.2.3.2 Photoluminescence

Afin d'étudier l'effet de l'épaisseur et du substrat sur les propriétés de luminescence, des mesures de photoluminescence (PL) ont été effectuées à température ambiante sur tous les échantillons. Les spectres obtenus sont présentés dans la figure (III.6).

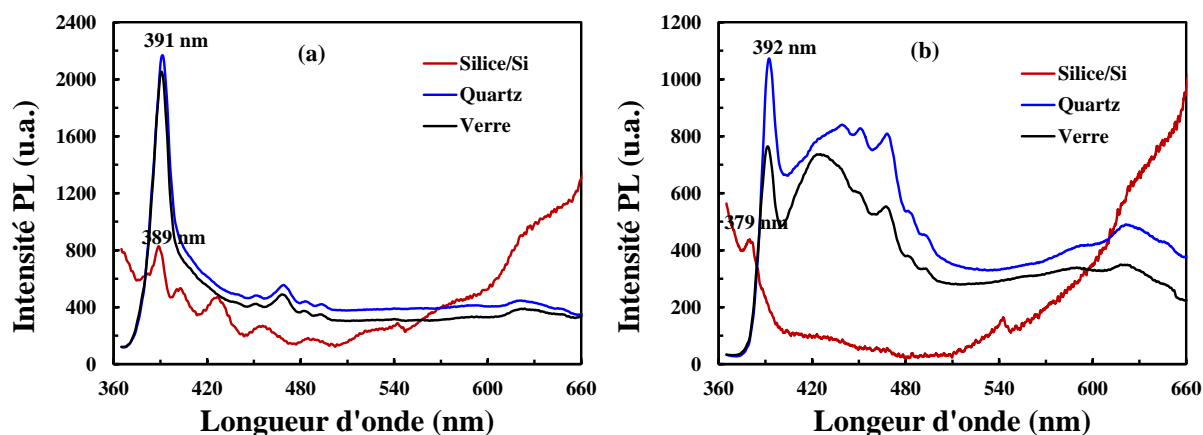


Figure III.6 : Spectres de PL à température ambiante des films de ZnO déposés sur des substrats de verre, de quartz et de SiO₂/Si, avec des épaisseurs de (a) 150 nm et (b) 300 nm.

Comme on peut le voir sur cette figure, les spectres PL des films de 150 nm déposés sur le verre et le quartz (figure III.6 (a)), présentent une intense émission UV, et deux principales bandes de faibles intensités centrées sur les bandes bleu et jaune-orange de la région du visible. Tandis que le film déposé sur SiO₂/Si présente une très faible émission, qui est composée d'émission UV et de plusieurs bandes dans la région du visible.

Dans le cas des films de 300 nm (figure III.6 (b)), les spectres PL obtenus sur les substrats transparents présentent une large et intense émission additionnelle dans le violet. Ces résultats mettent en évidence l'impact de la nature du substrat sur la photoluminescence en cohérence avec ceux rapportés dans la littérature [17–20]. D'autres paramètres peuvent également affecter la photoluminescence des films minces comme les contraintes physique à l'interface entre la couche de ZnO et le substrat, et la qualité cristalline du matériau déposé [18, 19].

Ainsi, on peut conclure que dans cette étude, les fortes intensités PL observées sur les films préparés sur le substrat de quartz peuvent être attribuées à leurs meilleures qualités cristallines. Cependant, les faibles émissions observées pour les films déposés sur les substrats

de SiO₂/Si peuvent être attribuées à l'interface entre la couche de SiO₂ (2µm) et le substrat de Si. En effet, une telle interface peut créer un état électronique capable d'amplifier les transitions non radiatives [19]. Des résultats similaires ont été rapportés par Yadav et al. [21] et Abdellah et al. [22] pour les couches minces de ZnO déposées sur des substrats de silicium.

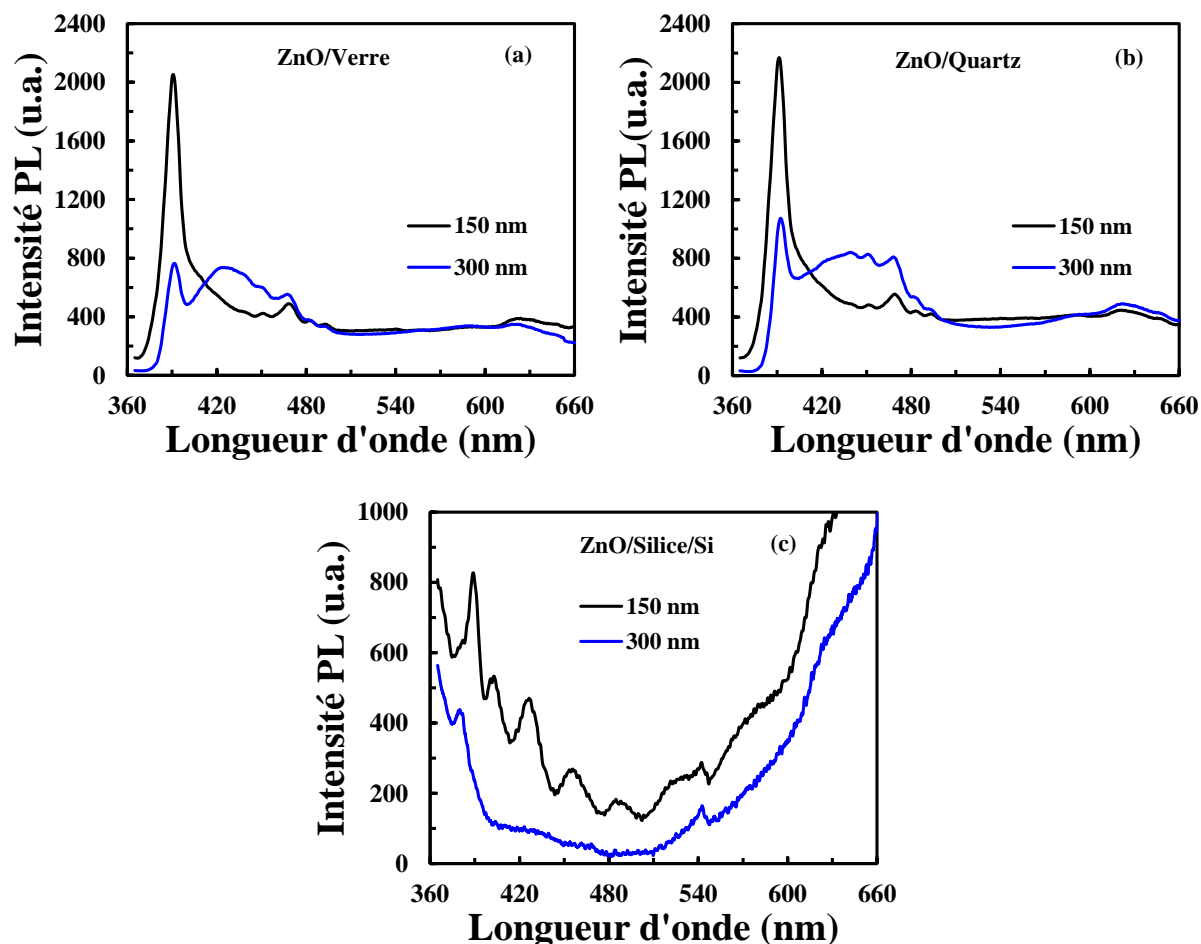


Figure III.7 : Spectres de PL à température ambiante des couches minces de ZnO de 150 et 300 nm d'épaisseurs déposées sur des substrats de (a) verre, (b) quartz et (c) SiO₂/Si.

Afin de mieux comparer l'effet de l'épaisseur sur la photoluminescence, nous avons tracé sur la figure (III.7) les spectres obtenus pour les deux épaisseurs sur chaque type de substrat. On voit clairement que dans le cas des substrats transparents (verre et quartz), l'augmentation de l'épaisseur de la couche de ZnO de 150 à 300 nm entraîne une forte diminution de l'émission UV et l'émergence d'une large et intense bande dans le violet. Tandis que dans le cas des films déposés sur SiO₂/Si, nous observons la suppression des émissions dans le violet et le bleu et un décalage vers le bleu de 389 (3,187 eV) à 379 nm (3,271 eV) de l'émission UV. Ce décalage peut être dû à la contrainte résiduelle en compression [23]. L'émission UV est attribuée à la recombinaison radiative des excitons libres, tandis que l'émission dans le visible est associée à

des défauts structuraux comprenant les lacunes d'oxygène (V_O), les lacunes de zinc (V_{Zn}), l'oxygène interstitiel (O_i), le zinc interstitiel (Zn_i) et les anti-sites d'oxygène (O_{Zn}) [19, 24, 25].

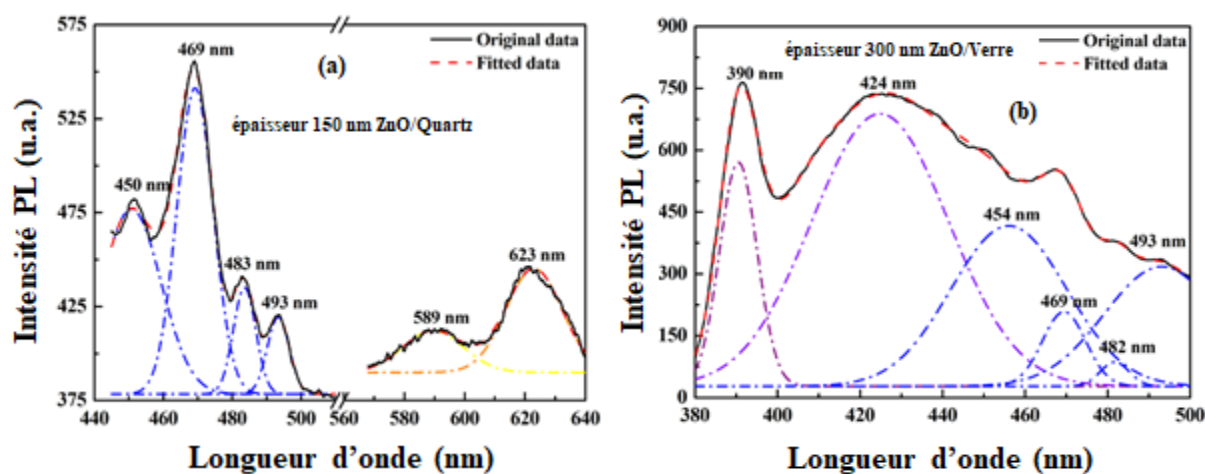


Figure III.8 : Spectres de PL et fit Gaussiens des bandes d'émission des couches minces de ZnO (a) de 150 nm d'épaisseur sur le quartz et (b) de 300 nm d'épaisseur sur le verre.

Afin d'identifier les défauts induisant les différentes émissions visibles, nous montrons sur les figures (III.8 (a et b)) les spectres PL des couches de 150 nm d'épaisseur sur substrat de quartz et de 300 nm sur substrat de verre, ainsi que leurs fit Gaussien, en se limitant ainsi à quelques échantillons représentatifs en choisissant deux couples épaisseur-substrat transparent différents. Comme on peut le constater, l'émission dans le bleu observée pour tous les échantillons est constituée de quatre bandes centrées autour de 450, 469, 483 et 493 nm. En plus, des émissions sont observées dans le jaune à 589 nm et une bande orange à 623 nm sur tous les échantillons. Une intense émission relativement large est également observée dans le violet à 424 nm dans le cas des couches minces de 300 nm d'épaisseur préparées sur les deux types de substrat. L'origine de cette émission peut être attribuée à la recombinaison des porteurs entre le zinc interstitiel et les trous dans la bande de valence [18, 26]. Cette bande est présente uniquement pour les films de 300 nm déposés sur les substrats transparents (verre et quartz) et le film de 150 nm déposé sur le substrat de SiO_2/Si . Cela peut être relié à une augmentation des défauts Zn_i dans ces films. Des résultats similaires ont été rapportés par Marinov et al. [27], où l'apparition de l'émission dans le violet ou l'augmentation de son intensité est souvent attribuée à l'augmentation de la densité des défauts de Zn_i .

Les autres émissions visibles à différentes longueurs d'onde peuvent être attribuées à divers mécanismes de recombinaison. L'émission à 450 nm peut être due à la transition des états Zn_i étendus, légèrement inférieurs à l'état Zn_i simple, vers la bande de valence [26]. Celle observée à 469 nm est attribuée à la recombinaison des électrons de la bande de conduction

avec des trous piégés dans des lacunes de zinc à une seule ionisation (V_{Zn})⁻¹ [28]. Les émissions dans le bleu-vert centrées à 483 et 493 nm sont attribuées aux transitions électroniques des niveaux Zn_i vers des niveaux accepteurs qui peuvent être V_{Zn} (transition DAP pour donor-acceptor pair en anglais) [29-31]. La bande jaune située à environ 589 nm a également été observée par Das et al. [32] dans leurs couches minces de ZnO préparées par la pulvérisation RF. Les auteurs ont attribué cette émission aux défauts interstitiels d'oxygène et au groupe d'hydroxyle (OH) absorbé. L'émission orange-rouge à 623 nm est associée à l'oxygène interstitiel (O_i) et à la double ionisation de V_O [33]. La forte intensité d'émission orange-rouge observée sur les couches de ZnO préparées sur le substrat de SiO_2/Si peut être attribuée à une forte concentration des défauts O_i .

Il convient de noter que les résultats rapportés sur l'effet de l'épaisseur du film sur les propriétés PL du ZnO ne sont pas unanimes [25, 34–36]. Par exemple, Haarindraprasad et al. [25] et Akin et al. [34] ont observé une diminution significative de l'intensité des émissions PL avec l'augmentation de l'épaisseur de ZnO, tandis que Jazmati et al. [35] ont rapporté un comportement inverse. En outre, Mortezaali et al. [36] ont observé une réduction de l'émission UV et une amélioration de celle dans le vert lorsque l'épaisseur de la couche mince de ZnO est passé de 107 à 317 nm. Ils ont attribué ce comportement à l'augmentation des lacunes d'oxygène dans la couche de 317 nm d'épaisseur. En général, la réduction de l'intensité maximale de l'émission UV et l'amélioration de celle de l'émission dans le visible sont attribuées à une augmentation de la densité des défauts dans la couche mince [21].

La figure (III.9) montre le rapport des intensités d'émission UV et visible, I_{UV}/I_{Vis} , en fonction de l'épaisseur de la couche de ZnO. Ce rapport nous donne une indication sur la quantité de défaut dans le volume de la couche [35]. Sur la figure (III.9), on peut constater qu'un rapport maximum de 4,18 est obtenu pour les films de 150 nm préparés sur le substrat de verre, traduisant ainsi une faible densité de défauts structuraux. D'autre part, des valeurs du rapport I_{UV}/I_{Vis} de 3,9 et 1,7 ont été obtenues pour les couches de 150 nm déposées respectivement sur les substrats de quartz et de SiO_2/Si .

Dans le cas des films de 300 nm d'épaisseur déposés sur le verre et le quartz, ce rapport diminue considérablement indiquant une augmentation de la densité de défauts structuraux. Un rapport constant de 1,67 est obtenu sur les films déposés sur le substrat de SiO_2/Si pour les deux épaisseurs.

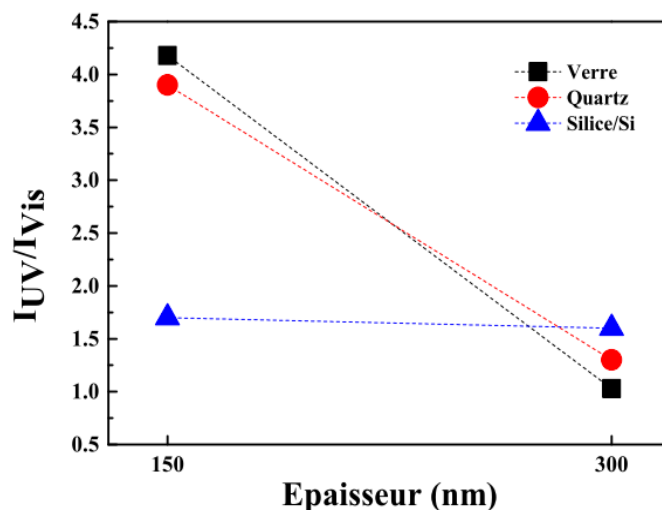


Figure III.9 : Rapport d'intensité entre l'émission UV et l'émission visible en fonction de l'épaisseur de ZnO.

III.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats obtenus sur l'effet du type de substrat pour deux épaisseurs de ZnO. Ainsi, des films minces de ZnO de 150 et 300 nm ont été déposés à température ambiante sur des substrats de verre, de quartz et de SiO₂/Si par pulvérisation magnétron radiofréquence, et l'influence de ces deux paramètres sur la microstructure, la morphologie de surface, la transmittance optique, le gap optique et la photoluminescence de ces films a été présenté et discuté. L'analyse par DRX a montré que tous les films de ZnO présentent une structure wurtzite hexagonale avec une orientation préférentielle (002), et que l'épaisseur du film et le substrat affectent la qualité cristalline. Cette analyse a montré aussi que le film de 300 nm déposé sur le substrat de quartz possède la meilleure qualité cristalline. Les micrographies MEB et les images AFM ont montrés que la morphologie et la rugosité de surface sont affectées par l'épaisseur de dépôt et le type de substrat, où la rugosité est minimale sur le substrat de quartz et augmente avec l'épaisseur. La spectroscopie UV-vis a montré que, quelle que soit l'épaisseur, les films de ZnO préparés sur le quartz présentent les meilleures transmittances dans la région du visible. En augmentant l'épaisseur du film, un décalage vers le rouge de la bande interdite est observé, tout en étant plus prononcé sur le substrat de quartz.

Les spectres PL des films de 150 nm préparés sur les substrats de verre et de quartz ont montré une intense émission UV et deux faibles bandes visibles dans le bleu et le rouge. L'augmentation de l'épaisseur à 300 nm a provoqué une forte diminution de l'intensité d'émission UV, et l'émergence d'une large et intense bande dans le violet. Le film de 150 nm préparé sur le substrat de SiO₂/Si a donné les plus faibles émissions PL qui diminuent davantage

avec l'épaisseur. Ces résultats ont révélés que dans le cas de substrats transparents, les faibles épaisseurs de ZnO favorisent l'émission dans UV alors que les fortes épaisseurs favorisent l'émission dans le visible. A 150 nm d'épaisseur, une plus forte densité de défauts est observée dans le film déposé sur le substrat de SiO₂/Si, alors qu'à 300 nm, la densité de défaut est plus grande dans les films déposés sur les substrats transparents.

Cette étude a permis de conclure que le quartz peut être utilisé comme substrat potentiel pour le dépôt de couches minces de ZnO dans les applications nécessitant des propriétés de luminescences améliorées.

CHAPITRE IV :
ETUDE ET CARACTERISATION DE STRUCTURES
MULTICOUCHES AZO/Cu/AZO

CHAPITRE IV :

ETUDE ET CARACTERISATION DE STRUCTURES MULTICOUCHES AZO/Cu/AZO

IV.1 Introduction

Parmi les oxydes transparents, les couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) dopé à l'aluminium (AZO) sont de plus en plus étudiées puisqu'elles offrent de très bonnes propriétés optoélectroniques avec de faibles résistivités de l'ordre de 10^{-3} - 10^{-4} Ω .cm et une transparence optique élevée (> 80%) ainsi qu'une bonne réflectivité dans le proche infrarouge [1-5]. Avec de telles performances, l'AZO appartient à une catégorie de matériaux (TCO) prometteurs pouvant être utilisés dans des dispositifs optoélectroniques et photoniques [3-8]. Cependant, la résistivité des monocouches d'AZO, seules, demeurent relativement élevée pour que ces dernières soient utilisées comme TCO performant dans certaines applications particulières [9,11]. Par conséquent, il est intéressant de développer d'autres configurations à base de ce matériau, offrant de meilleures propriétés électro-optiques. Pour cela, les TCO en structures multicouches AZO/métal/AZO ont montré des performances supérieures à celles des TCO monocouches [12-14]. Ils présentent ainsi un grand intérêt et ouvrent de nouvelles perspectives dans le domaine des technologies TCO en vue d'un remplacement des simples TCO monocouches tel que l'AZO ou l'ITO [15,16]. Dans une structure AZO/métal/AZO, certaines réflexions de l'interface métal-AZO peuvent être détruites, améliorant ainsi l'effet transparent sélectif, et par conséquent la transmittance optique. Plusieurs travaux sur des structures multicouches, utilisant l'Ag, l'Au, l'Al, le Pd et le Cu ont été rapportés. Dans le présent travail, nous avons utilisé une couche de cuivre (Cu) pour ses nombreuses qualités : (i) excellentes propriétés optiques, (ii) faible résistivité ($\rho \approx 1,7 \times 10^{-6}$ Ω .cm), (iii) moins cher que Ag, Au et Pd et (iv) moins sensible à l'oxygène que Al.

Ces dernières années, une activité de recherche intense est consacrée à l'élaboration de diverses structures multicouches avec divers procédés physiques [17-20] permettant l'accès à une grande diversité de propriétés. La pulvérisation magnétron semble être particulièrement intéressante puisqu'elle offre des possibilités de production, à température ambiante, de couches minces et de structures multicouches de très bonnes qualités avec un meilleur contrôle de l'épaisseur, de la morphologie et de la cristallinité.

En général, les propriétés des couches minces dépendent en grande partie des conditions de croissance. Des travaux publiés ont montré que les propriétés optiques et électriques des

couches minces d'AZO dépendent fortement de la puissance de pulvérisation [10, 11, 17] et que celles des structures multicouches AZO/métal/AZO dépendent encore de l'épaisseur des couches minces du métal et de celle de l'AZO [18,19]. Ainsi, afin de fabriquer des structures multicouches AZO/Cu/AZO performantes, il est nécessaire d'optimiser les paramètres de dépôt des couches minces et de leurs épaisseurs de dépôt.

Ce chapitre expose les principaux résultats obtenus sur l'étude de l'influence de l'épaisseur de la couche métallique de Cu et de la nature du substrat sur les caractéristiques des structures multicouches AZO/Cu/AZO. Les épaisseurs des deux couches d'AZO composants la structure ont été fixées à 65 nm chacune, tandis que l'épaisseur de Cu a été variée de 0 (monocouche d'AZO de 130 nm) à 13 nm. La diffraction des rayons X a été utilisée pour obtenir des informations sur la structure cristallographique, les contraintes internes et la taille des cristallites. La microscopie à force atomique pour déterminer la topographie et de la rugosité de surface. La spectrophotométrie UV-Visible pour évaluer la transmittance et l'énergie de la bande interdite, la photoluminescence pour étudier la luminescence des échantillons et les mesures par Effet Hall pour déterminer la résistivité, la mobilité et la densité des porteurs.

IV.1.1 Choix des paramètres de dépôt

Les paramètres retenus pour le dépôt de films d'AZO soit en monocouches ou dans les structures multicouches (AZO/Cu/AZO) ont été optimisés au Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux (LSPM), université Sorbonne Paris Nord. Une première étude a été effectuée sur l'effet de la puissance de dépôt sur les propriétés structurales et optoélectroniques de films minces de ZnO dopé Aluminium (AZO) à partir d'une cible d'AZO [17]. Dans cette étude, les couches minces ont été préparées à température ambiante sur le substrat de verre en appliquant différentes puissances de pulvérisation RF (50, 100, 200 et 300 W).

L'analyse des propriétés structurales de l'AZO rapportée par F. Challali et al. ont montré que tous les pics de diffraction reflètent une structure wurtzite hexagonale, dont des intensités varient en fonction de la puissance RF. Dans cette étude, les auteurs ont montré que la puissance RF de 50 W favorise une meilleure qualité cristalline de la couche mince d'AZO. L'analyse des propriétés optiques des films d'AZO a montré que la puissance RF a un effet modéré sur leurs transmittances optiques (75–81%), mesurées par rapport à l'air, et provoque une réduction de la bande interdite optique avec une valeur maximale de 3,16 eV obtenue avec une puissance RF de 50 W. Les auteurs ont aussi rapporté lors de l'analyse des propriétés électriques des échantillons, que les plus faibles valeurs de résistivité électrique de $1,65 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ avec une densité de porteurs de $2,11 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ et une mobilité Hall de $2,63 \text{ cm}^2/\text{V}$ ont été obtenues pour

la plus faible puissance de 50 W appliquée à la cible. Les performances des couches minces d'AZO préparées comme TCO ont été évaluées en déterminant les valeurs de leurs figures de mérite en fonction de la puissance. Ainsi, les auteurs ont observé une diminution de la valeur de la figure de mérite lorsque la puissance passe de 50 à 300 W. Le meilleur résultat de $3,4 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ est obtenu sur les films déposés à 50 W après recuit à 400 °C sous vide.

IV.2 Etude des structures multicouches AZO/Cu/AZO

Afin d'améliorer les propriétés optoélectroniques des couches minces d'AZO, des structures multicouches AZO/Cu/AZO avec des épaisseurs de Cu variables (4, 7, 10 et 13 nm) ont été préparées sur des substrats de verre et de quartz amorphe à température ambiante. Les épaisseurs des couches d'AZO de chaque côté de la couche de Cu sont maintenues constantes à 65 nm pour tous les échantillons, tandis que l'épaisseur des films monocouches d'AZO ont été fixées à 130 nm, soit l'équivalent de l'épaisseur totale de la structure multicouche. Les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques des monocouches d'AZO et des structures multicouches AZO/Cu/AZO ont été étudiées en fonction de la nature du substrat et de l'épaisseur de la couche de Cu. Les résultats de cette étude sont présentés et discutés dans ce chapitre.

IV.2.1 Etude microstructurale de AZO/Cu/AZO

Afin de déterminer la structure cristalline des échantillons préparés, nous avons effectué les mesures de DRX en $(\theta, 2\theta)$. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure (IV.1) qui montrent les tracés DRX ($25^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$) de la monocouche d'AZO (Cu = 0) et des multicouches AZO/Cu/AZO avec différentes épaisseurs de Cu, préparées sur les substrats de verre et de quartz. Comme on peut le voir sur ces deux figures, tous les échantillons présentent une structure wurtzite hexagonale. Le plan de diffraction (002) est relativement plus intense, ce qui peut être relié à une croissance préférentielle le long de l'axe c . D'autres pics de diffraction (100), (101) et (102) de très faibles intensités sont aussi visibles sur les diagrammes DRX, de la monocouche AZO (i.e. Cu=0 nm) indiquant la nature polycristalline des couches d'AZO sur les deux types de substrats. L'intensité du pic préférentiel (002) dépend de la nature du substrat. En effet, le pic (002) apparaît plus intense dans le cas des films préparés sur le substrat de quartz, qui se traduit par une meilleure cristallisation par rapport aux films déposés sur le verre. Aucun pic relatif aux phases cristallines du cuivre n'a été observé. Cela pourrait être dû à la faible épaisseur des couches de Cu (≤ 13 nm), mais aussi aux intensités élevées des pics (002) du ZnO qui pourrait noyer d'éventuels apparitions des pics de diffraction des couches de Cu.

Un comportement similaire a été observé par Miao et al. [18], où ils ont rapporté que les pics de Cu n'apparaissent que pour la couche de Cu dont l'épaisseur est supérieure à 11 nm avec une épaisseur de la couche supérieure d'AZO de 30 nm. Il a également été rapporté par Wang et al. [19] qu'aucun pic associé au Cu cristallin ni aux oxydes de Cu n'est observé dans les films multicouches de ZnO/Cu/ZnO préparés par la méthode ALD, lorsque l'épaisseur de la couche de Cu est inférieure à 12 nm et l'épaisseur de la couche supérieure d'AZO est de 25 nm.

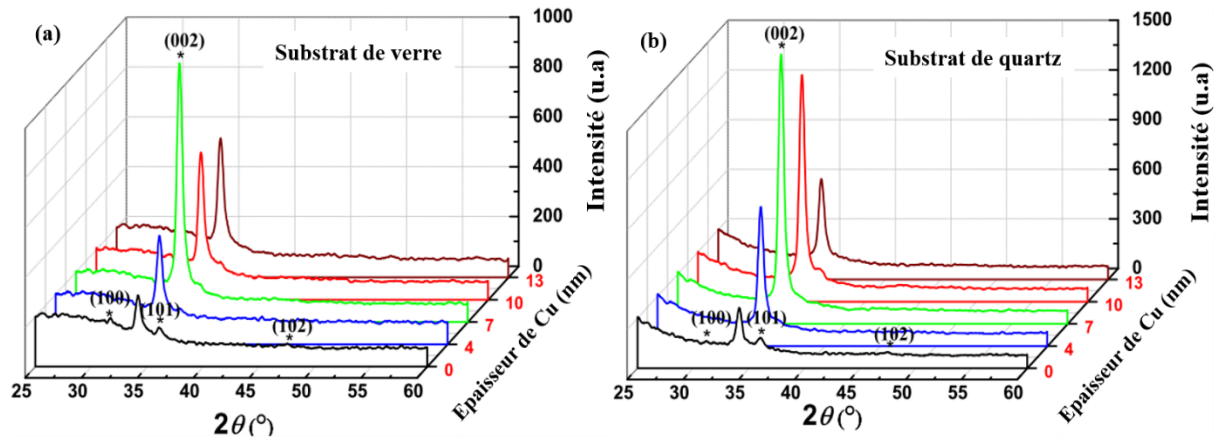


Figure IV.1 : Spectres DRX des monocouches d'AZO et des multicouches AZO/Cu/AZO préparées sur les substrats (a) de verre et (b) de quartz, en fonction de l'épaisseur de Cu.

L'effet de l'épaisseur de Cu sur la croissance des cristallites et la cristallinité des films est clairement observé. D'une part, toutes les structures multicouches AZO/Cu/AZO présentent une meilleure orientation préférentielle le long de l'axe c avec des intensités des pics (002) plus élevées que dans les films monocouches d'AZO. D'autre part, lorsque l'on augmente l'épaisseur de Cu jusqu'à 7 nm, l'intensité du pic (002) augmente progressivement indiquant une amélioration de la cristallinité, quelle que soit la nature du substrat. Ceci peut être attribué à une éventuelle discontinuité du film de Cu de 4 nm d'épaisseur au stade d'ilots en formation, alors que ceux correspondants à 7 nm d'épaisseur sont constitués de matière quasi continue ou quasi-homogène, conduisant ainsi à une amélioration de la cristallinité des couches supérieures d'AZO. Cependant, toute augmentation supplémentaire de l'épaisseur de Cu conduit à une diminution progressive de l'intensité du pic (002), suggérant une modification de la cristallinité. Ce comportement peut être dû à une éventuelle croissance cristalline le long des autres plans, et à l'augmentation des défauts de réseau générés dans les couches de Cu plus épaisses qui peuvent conduire à une discordance de réseau avec les couches supérieures d'AZO [20]. Des comportements similaires ont également été rapportés dans la littérature [18-21].

Nous avons également étudié l'effet de l'épaisseur de Cu et du type de substrat sur les paramètres structuraux comme le paramètre de maille c , la largeur à mi-hauteur (FWHM), la

taille moyenne des cristallites (D) et la contrainte résiduelle (σ) dans le plan du film le long de l'axe c du pic le plus intense (002). Ces paramètres peuvent être déterminés, comme dans le chapitre (III), à partir des données de DRX, de la loi de Bragg [22], de la formule de Scherrer [23] et du modèle d'analyse de déformation biaxiale [24, 25]. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (IV.1). Il est facile de constater que les contraintes résiduelles de tous les films ont des valeurs négatives, synonyme de contraintes compressives. Dans le cas des deux substrats, la position du pic (002) décale vers les angles 2θ plus élevés, s'approchant de la valeur du cristal massif ($34,42^\circ$) [26]. De plus, les pics (002) des échantillons d'AZO/Cu (10 nm)/AZO sur verre et sur quartz correspondent aux valeurs de 2θ les plus élevées ($34,35^\circ$) induisant les plus faibles valeurs de la contrainte en compression à cette épaisseur de Cu. Dans le cas des structures multicouches, avec l'épaisseur de Cu de 4 et 7 nm déposées sur le quartz, la position 2θ du pic (002) est supérieure à celle des films déposés sur le verre. La taille moyenne des cristallites a été calculée en utilisant la largeur à mi-hauteur FWHM du pic (002). La taille des cristallites varie de 8,4 à 13,2 nm. La taille maximale de 13,2 nm est obtenue pour la structure AZO/Cu/AZO avec une épaisseur de Cu de 7 nm pour les deux substrats.

Tableau IV.1 : Position du pic (002), paramètre de maille (c), FWHM, taille de cristallite (D) et contrainte résiduelle (σ) des films AZO/Cu/AZO déposés sur des substrats de verre et de quartz avec différentes épaisseurs de Cu.

Type de substrat	Epaisseur de Cu (nm)	$2\theta_{(002)}$ ($^\circ$)	c (Å)	FWHM ₍₀₀₂₎ ($^\circ$)	$D_{(002)}$ (nm)	σ (GPa)
Glass	0	34,16	5,2454	0,99	8,4	-1,736
	4	34,25	5,2320	0,78	10,7	-1,136
	7	34,25	5,2320	0,63	13,2	-1,136
	10	34,35	5,2172	0,77	10,8	-0,204
	13	34,28	5,2275	0,77	10,8	-0,935
Quartz	0	34,16	5,2454	0,96	8,7	-0,736
	4	34,28	5,2275	0,70	11,9	-0,935
	7	34,28	5,2275	0,63	13,2	-0,935
	10	34,35	5,2172	0,63	13,2	-0,204
	13	34,28	5,2275	0,66	12,6	-0,935

On remarque également que la taille des cristallites des échantillons déposés sur le quartz est légèrement supérieure à celle des échantillons déposés sur le verre.

IV.2.2 Analyse de la topographie de surface

La figure (IV.2) illustre les images topographiques AFM bidimensionnelles (2D) obtenues sur une surface de $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ pour les films préparés sur les substrats de verre et de quartz, pour les différentes épaisseurs de Cu.

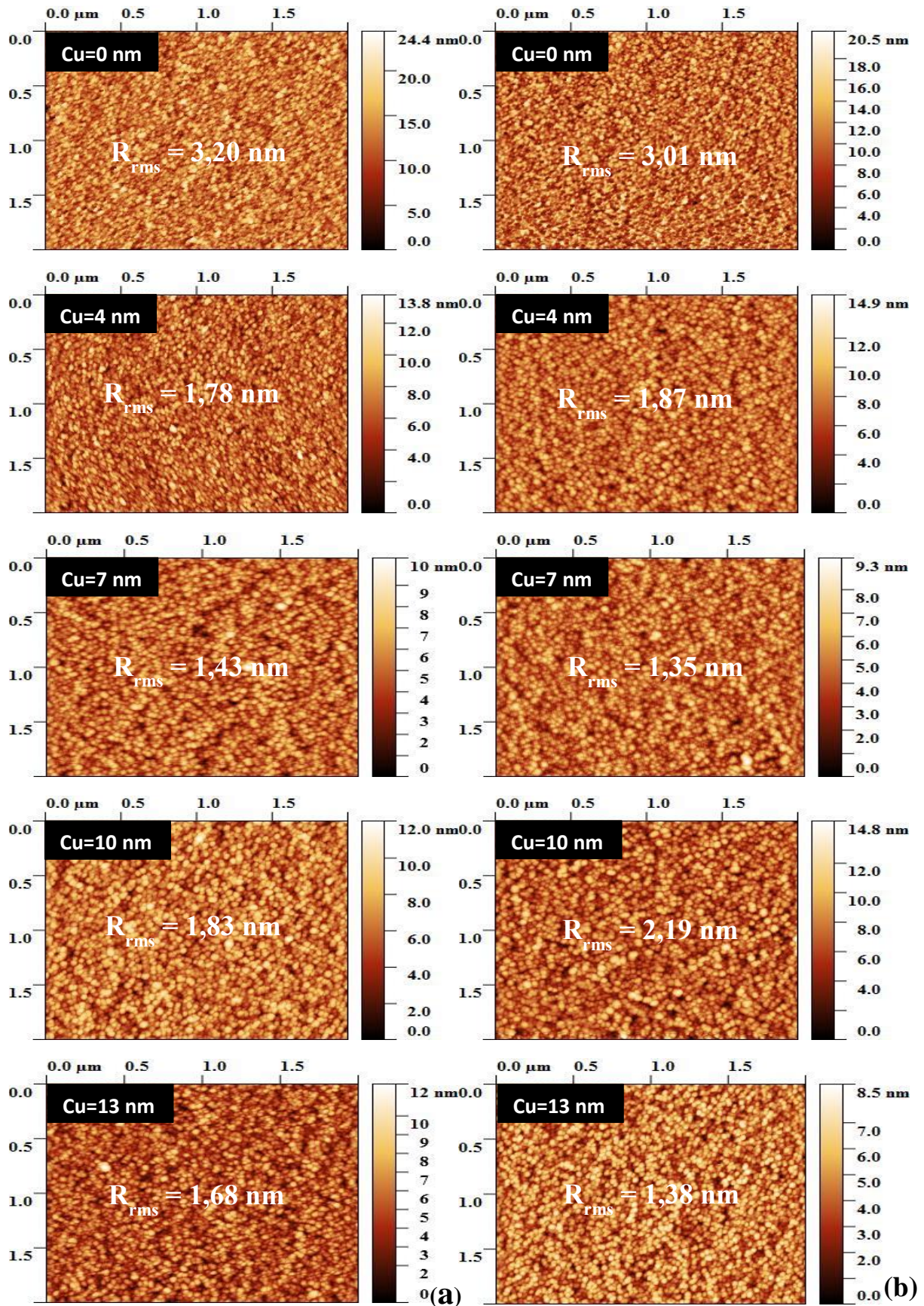


Figure IV.2 : Images AFM 2D des monocouches d'AZO et des multicouches AZO/Cu/AZO déposées sur les substrats (a) de verre et (b) de quartz, en fonction de l'épaisseur de Cu.

Tous les films présentent une distribution uniforme de grains en surface pour les deux types de substrat. La rugosité de surface, exprimée par R_{rms} , des monocouches d'AZO est supérieure à celle des multicouches AZO/Cu/AZO, quels que soient l'épaisseur non nulle de Cu et le type de substrat. La dépendance de la rugosité de surface avec l'épaisseur de Cu est illustrée sur la figure (IV.3). Généralement, dans le cas des films déposés à température ambiante par pulvérisation cathodique magnétron sur substrats amorphes, il est connu que le dépôt en une seule étape et celui en deux étapes sont différents, ce qui va se traduire par une différence entre la rugosité de surface des monocouches d'AZO (130 nm avec Cu = 0 nm) et celle des couches supérieures d'AZO (65 nm) composant les structures multicouches.

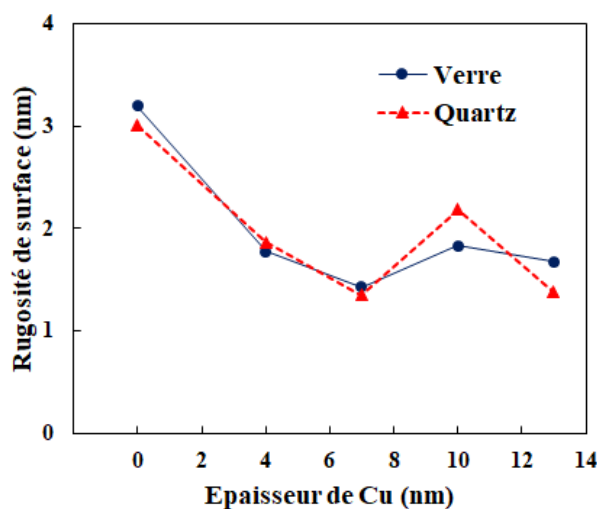


Figure IV.3 : Rugosité des monocouches d'AZO et des multicouches AZO/Cu/AZO déposées sur les substrats de verre et de quartz en fonction de l'épaisseur de Cu.

En introduisant la couche intermédiaire de Cu dans la structure multicouche, la présence des interfaces Cu-AZO affecte clairement le mécanisme de croissance des couches supérieures d'AZO (65 nm) ainsi que la rugosité de surface. La couche supérieure d'AZO (65 nm) a commencé donc à se développer sur la couche de Cu qui agit comme une couche tampon ou couche germe contrairement à la monocouche d'AZO (130 nm) qui a commencé sa croissance directement sur les substrats de verre ou de quartz amorphe. Ainsi, la couche fine de Cu interrompt le mécanisme de croissance initial d'AZO, et masque partiellement l'influence de la couche inférieure d'AZO (65 nm) sur la couche supérieure d'AZO, et ainsi promouvoir une meilleure cristallisation et orientation préférentielle grâce à l'effet de la couche de Cu.

La prépondérance de la rugosité de surface dans les monocouches d'AZO par rapport à aux structures multicouches AZO/Cu/AZO a été rapportée par Dimopoulos et al. [27]. En outre dans le cas des deux types de substrat, la rugosité la plus faible a été obtenue avec les structures multicouches AZO/Cu (7 nm)/AZO. Cette faible rugosité peut être attribuée à la meilleure

qualité cristalline de l'échantillon (tableau IV.1), et à une faible rugosité des couches de Cu de 7 nm, devenues éventuellement plus homogènes et continues [21]. Hsieh et al. [28] ont également rapporté qu'une morphologie de surface plus lisse indique que les nanoparticules métalliques séparées forment un film métallique continu. Les valeurs de rugosité les plus élevées sur les structures multicouches AZO/Cu/AZO sont respectivement de 1,83 nm et 2,19 nm sur les substrats de verre et de quartz, obtenues avec des couches de Cu de 10 nm d'épaisseur. Cependant, au-delà de 10 nm, la rugosité diminue. Il a été également rapporté dans la littérature [27] que la rugosité de la couche de Cu, qui est liée à la nucléation, peut influencer la cristallinité et la rugosité de la couche supérieure d'AZO.

IV.2.3 Analyse des propriétés optiques

Les propriétés optiques des monocouches AZO et des structures multicouches AZO/Cu/AZO ont été étudiées et discutées dans cette section à travers l'analyse de la transmittance, de l'énergie du gap et de la photoluminescence de tous les échantillons en fonction du type de substrat et de l'épaisseur de la couche intermédiaire de Cu.

IV.2.3.1 Transmittance et bande interdite

Pour étudier l'effet de l'épaisseur de Cu sur les propriétés optiques des structures multicouches d'AZO/Cu/AZO, la transmittance optique des films déposés sur les substrats de verre et de quartz a été mesurée par rapport à l'air. Les mesures ont été effectuées à température ambiante dans la gamme 300-1050 nm, en utilisant un spectrophotomètre UV-Vis NIR. Les résultats obtenus, présentés sur la figure (IV.4), mettent en évidence l'effet du type de substrat et de l'épaisseur de Cu sur la transmittance optique. Celle-ci présente, pour les deux types de substrats, des variations similaires en fonction de l'épaisseur de Cu dans les régions spectrales du visible (400–700 nm) et du proche infrarouge (NIR : 700–1050 nm). Les valeurs de transmittance les plus élevées obtenues, dans les deux régions spectrales respectives, pour le film monocouche d'AZO déposé sur les substrats de verre et de quartz sont respectivement de 83% et 85% et de 81% et 83%. Quel que soit le type de substrat, nous observons un décalage vers le rouge du maximum de transmittance dans la plage 550–650 nm à mesure que l'épaisseur de Cu augmente de 4 à 13 nm, soient des épaisseurs totales des structures multicouches de 134 à 143 nm respectivement (figure IV.4). Ce phénomène suggère l'existence d'interférences constructives pour la lumière transmise et destructives pour la lumière réfléchie, se déroulant au niveau de l'interface Cu-AZO à des longueurs d'onde correspondantes à ces maximums de la transmittance, favorisant ainsi la transmission totale à de telles longueurs d'onde. L'efficacité de ces interférences étant dépendante de l'épaisseur des différentes couches composant la

structure, l'augmentation de l'épaisseur induit alors un décalage du maximum de transmission vers les longueurs d'ondes supérieures. Dans le cas des structures multicouches AZO/Cu/AZO, la transmittance moyenne dans la région du visible diminue de 78,45% à 70%. Cela peut s'expliquer par le fait qu'à mesure que l'épaisseur de Cu augmente, l'absorption et la réflexion par la couche de Cu augmentent conduisant à une diminution de la transmittance. Cependant, le rythme de décroissance de la transmittance moyenne diminue au fur et à mesure de l'augmentation de l'épaisseur de Cu. En effet, dans une structure de film à trois couches AZO/Cu/AZO, la fine couche de Cu agit comme un miroir réfléchissant pour la lumière incidente et les couches d'AZO jouent le rôle de revêtement antireflet [29-31]. Cette compétition entre ces deux phénomènes optiques détermine le comportement de la transmittance optique qui se traduit par un ralentissement de la décroissance de la transmission à mesure que l'épaisseur de Cu augmente.

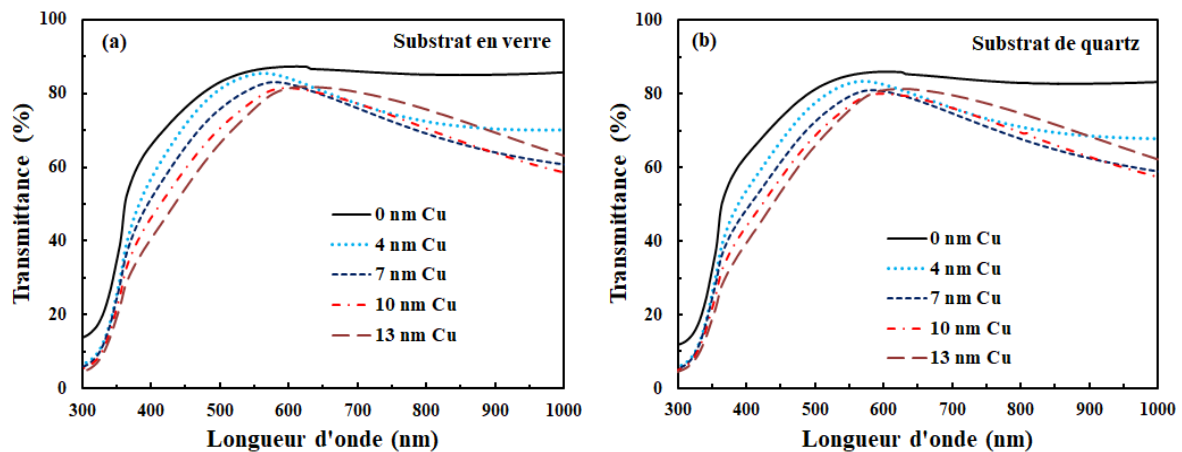


Figure IV.4 : Transmittance optique des monocouches d'AZO et des multicouches AZO/Cu/AZO déposées sur les substrats (a) de verre et (b) de quartz, pour différentes épaisseurs de Cu.

Toutefois, dans la région du NIR, la transmittance moyenne des monocouches d'AZO est beaucoup plus importante que celle des multicouches AZO/Cu/AZO. On distingue deux comportements différents dans cette région (NIR) : (i) une diminution initiale de la transmittance lorsque l'épaisseur de Cu passe de 4 à 10 nm, (ii) une augmentation pour des épaisseurs plus élevées. Cela peut être attribué au fait que la couche de Cu se transforme en miroir réfléchissant lorsque l'épaisseur de Cu atteint 13 nm. Ce phénomène est induit principalement par la réflexion des fréquences en dessous de la fréquence plasma caractéristique de Cu, mais au même temps les films à trois couches peuvent aussi supprimer la réflexion de la couche de Cu. A certaines épaisseurs des couches d'AZO et de Cu, les faisceaux lumineux réfléchis sur la surface avant et arrière de chacune des couches d'AZO

peuvent être de phases opposées et d'amplitudes presque égales, ce qui conduit à l'interférence destructive et la lumière réfléchi est amenée à diminuer. La longueur d'onde de la transmittance maximale de chaque structure multicouche dépend de l'épaisseur de cette structure. Ainsi, une transmittance relativement améliorée peut être obtenue comme l'ont conclu Song et al. [32]. De plus, cet effet peut également être attribué à une amélioration possible de la continuité et de la cristallinité du film de Cu plus épais, ce qui réduit la diffusion de la lumière dans le proche infrarouge [27]. Dans les régions du visible et du NIR, les transmittances moyennes sont légèrement plus élevées pour les monocouches d'AZO et les multicouches AZO/Cu/AZO déposées sur verre que celles des films préparés sur quartz. Cependant, il n'y a pas de décalage de la limite d'absorption UV dans les spectres de transmission de tous les films, indiquant que la bande interdite optique demeure invariante.

Etant donné que l'oxyde de zinc possède une bande interdite directe, l'énergie de la bande interdite (E_g) des échantillons préparés peut être déterminée en supposant une transition directe entre les bandes de valences et les bandes de conduction, en utilisant la technique basée sur la première dérivée de la transmittance (T) par rapport à l'énergie (E), dT/dE , en fonction de l'énergie (E) [33-35]. La figure (IV.5) montre le tracé de dT/dE en fonction de E pour les films monocouches d'AZO et multicouches AZO/Cu/AZO, pour toutes les épaisseurs de Cu.

On constate que la valeur de la bande interdite reste constante et égale à 3,45 eV, et ce quelles que soient l'épaisseur de Cu et la nature du substrat. On peut donc conclure que ni le type de substrat ni l'épaisseur de Cu n'affectent la valeur l'énergie de la bande interdite des échantillons préparés à température ambiante. Ces derniers résultats sont en bon accord avec ceux rapportés par Furuta et al. [36].

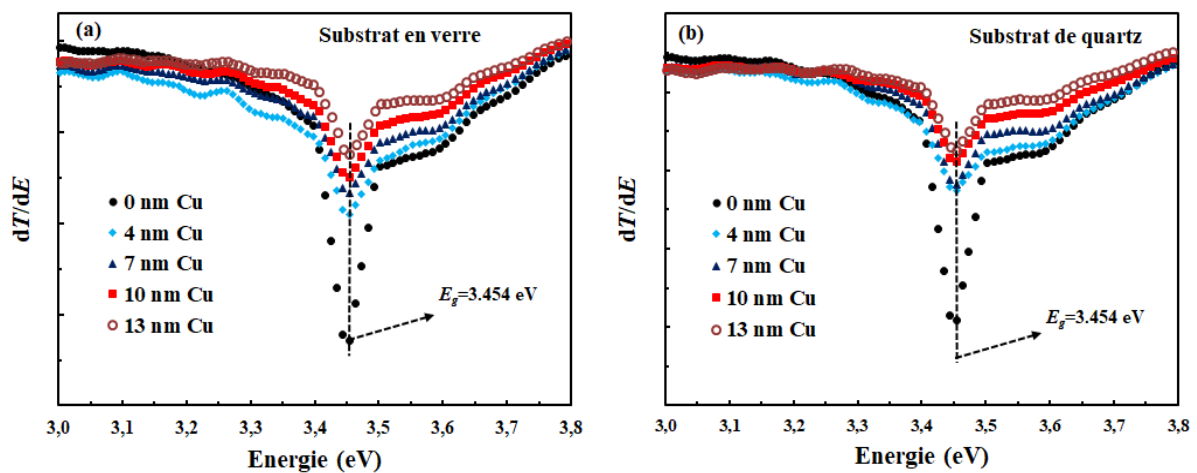


Figure IV.5 : Energie de la bande interdite, déterminée à partir du tracé dT/dE sur la base des spectres de transmittance des monocouches d'AZO et des multicouches AZO/Cu/AZO déposées sur les substrats (a) de verre et (b) de quartz, pour différentes épaisseurs de Cu.

IV.2.3.2 Photoluminescence

La figure (IV.6) illustre les spectres des mesures PL effectuées, à température ambiante avec une excitation de 350 nm, de tous les échantillons. Comme on peut le voir, tous les spectres présentent deux principales émissions UV, centrées à 378 nm (3,28 eV) et à 388 nm (3,19 eV) ainsi qu'un épaulement situé à 397 nm (3,12 eV). De plus, quelle que soit l'épaisseur de Cu, les films déposés sur quartz révèlent des émissions PL légèrement supérieures à celles des films déposées sur verre. Les émissions UV sont dues aux recombinaisons de bords de bandes (NBE) et notamment aux transitions à partir des états excitoniques légèrement inférieurs à ceux de la bande de conduction vers la bande de valence [37]. Des comportements similaires ont également été rapportés par Das et al. [38].

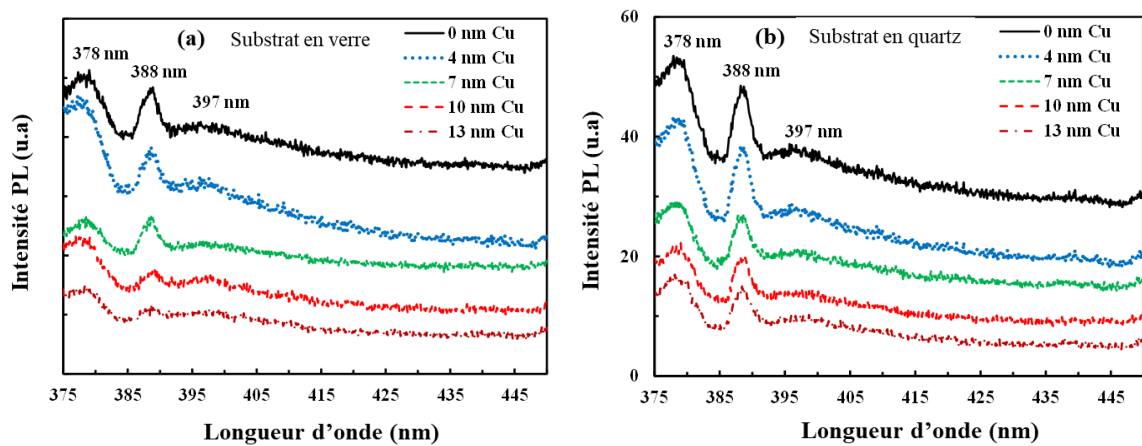


Figure IV.6 : Spectres de PL des monocouches d'AZO et des multicouches AZO/Cu/AZO déposées sur les substrats (a) de verre et (b) de quartz, pour différentes épaisseurs de Cu.

Cependant, pour les deux substrats, l'intensité d'émission diminue avec l'épaisseur de Cu. Cette variation indique que l'épaisseur de Cu affecte les dynamiques de charge à l'interface Cu/ZnO lors de l'excitation. Les dynamiques de charges dans les structures métal/diélectrique ont été étudiées dans la littérature. On peut citer par exemple les travaux de Sheini et al. [39] qui ont attribué la diminution de l'émission PL des nanocomposites Cu/ZnO à une diminution de la concentration des lacunes d'oxygène provoquée par la présence de nanoparticules de Cu sur le ZnO. Xing et al. [40] ont observé un processus de transfert de charge ultra-rapide entre le ZnO et les dopants Cu dans des nanofils de ZnO dopés au Cu. Ils ont suggéré que le processus de transfert de charge entre en concurrence avec l'émission de bord de bande du ZnO, entraînant l'atténuation de l'émission UV du ZnO. Sun et al. [41] ont rapporté que le transfert d'électrons de ZnO vers l'Or à l'interface ZnO/Au conduit à la suppression de la recombinaison électron-trou. Chang et al. [42] ont démontré que les nanoparticules de Cu enrobées par le ZnO agissent

comme des puits pour recevoir les électrons du ZnO sous excitation et augmentent par conséquent la cinétique de transfert de charge inter-faciale entre le noyau métallique et la coque semi-conductrice. La diffusion des électrons du ZnO vers Cu à l'interface peut conduire sous condition à la formation éventuelle d'une barrière de Schottky en raison d'un excès de charges négatives dans le Cu et d'un excès de charges positives dans le semi-conducteur, ce qui empêchera la recombinaison électron-trou. Enfin, la diminution de l'émission PL avec l'épaisseur de Cu peut être engendrée aussi par une éventuelle augmentation des transitions non radiatives dans l'AZO. Dans ce travail, l'augmentation du transfert de charge de l'AZO vers Cu peut être attribuée à l'augmentation de l'épaisseur du Cu. Ainsi, la densité électronique dans la couche de Cu et la densité des trous dans les couches d'AZO augmentent ce qui conduit à la diminution du taux de recombinaison électronique dans l'AZO et par conséquent à l'extinction de l'émission UV de l'AZO. Quel que soit le type de substrat, aucun décalage bleu ou rouge des maxima d'émission des échantillons analysés n'est observé avec l'augmentation de l'épaisseur de Cu. Ceci implique que la bande interdite optique n'est pas affectée par le type de substrat et par la couche intermédiaire de Cu, ce qui est en bon accord avec les valeurs de la bande interdite extraites des données de transmittance.

IV.2.4 Etude des propriétés électriques

Les propriétés électriques de tous les échantillons préparés ont été déterminées par les mesures par Effet Hall. Les variations de résistivité, de densité des porteurs de charge et de mobilité de tous les échantillons préparés sur les deux types de substrats, avec différentes épaisseurs de Cu, sont illustrées sur la figure (IV.7). Comparés aux films multicouches, les films monocouches d'AZO présentent des résistivités électriques élevées avec des valeurs de $1,73 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ sur le substrat de verre et de $1,68 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ sur le quartz. Cela peut être relié à la faible qualité cristalline des monocouches et à la petite taille des cristallites. La concentration des porteurs dans les monocouches d'AZO est plus faible que dans les structures multicouches, ce qui peut être attribué aux faibles valeurs des tailles des cristallites dans les monocouches d'AZO. Rayerfrancis et al. [5] ont rapporté que la concentration des porteurs diminue avec la diminution de la taille des cristallites. Comme on peut le voir sur la figure (IV.7), la résistivité des films multicouches AZO/Cu/AZO diminue avec l'épaisseur de Cu, quel que soit le substrat, tandis que la densité des porteurs augmente. En effet, lorsque l'épaisseur de Cu augmente de 4 à 13 nm, la résistivité diminue fortement de $1,25 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ à $2,05 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, soit d'un facteur de 6 pour les films déposés sur le verre et de $1,11 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ à $1,97 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, soit d'un facteur de 5,6 pour les films déposés sur le quartz. Aydin et al. [43] ont obtenu une résistivité optimale

de $6,1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ dans une structure AZO/Cu/AZO avec une épaisseur de Cu de 15 nm, ce qui est légèrement supérieur à celles obtenues dans ce présent travail, avec 13 nm d'épaisseur de Cu, pour les deux types de substrats.

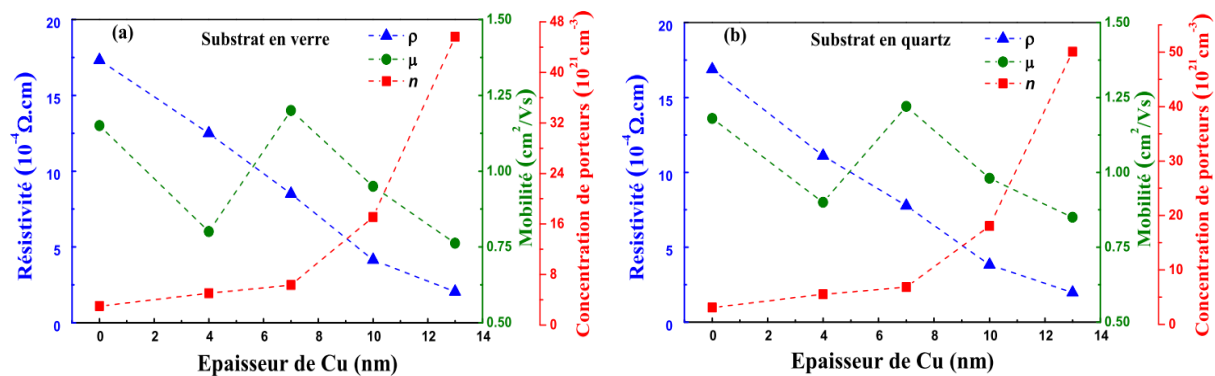


Figure IV.7 : Résistivité, densité et mobilité des porteurs des monocouches d'AZO et des multicouches AZO/Cu/AZO préparées sur les substrats (a) de verre et (b) de quartz, en fonction de l'épaisseur de Cu.

Cependant, la densité des porteurs augmente de $5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ à $4,5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ pour les films déposés sur le substrat de verre et de $5,5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ à $5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ sur le substrat de quartz, soit d'un facteur 9. On observe également que pour les deux substrats, la résistivité diminue presque linéairement avec l'épaisseur de Cu. Nous observons également que la valeur de la mobilité est très faible, de l'ordre de $1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, et ne varie pas beaucoup avec l'épaisseur de Cu, avec une valeur minimale à 13 nm. Cela peut être dû à la valeur élevée de la concentration des porteurs. L'amélioration de la cristallinité de l'AZO dans les structures AZO/Cu (7nm)/AZO et la diminution de la diffusion des électrons par les joints de grains, combiné avec les faibles valeurs de densité des porteurs aux faibles épaisseurs de Cu, contribuent à la légère élévation de la mobilité [5, 44] à 7 nm d'épaisseur de Cu. Dans le cas des films d'épaisseur inférieur à 7 nm, il est fort probable que la couche soit discontinue, engendrant des sites de diffusion, ce qui réduit le mouvement des électrons [21, 45]. Selon Zhang et al. [21], les surfaces rugueuses peuvent présenter plus de défauts et cela peut réduire la mobilité des porteurs. Yu et al. [46] indiquent que dans les films d'AZO déposés avec un plasma d'Argon pur, les lacunes d'oxygène constituent les défauts les plus stables dans ces films. Lorsque ces défauts sont ionisés, ils constituent des centres de diffusion des porteurs de charge, conduisant à des faibles mobilités.

On peut noter que jusqu'ici le substrat de quartz permet d'obtenir avec ces structures multicouches de meilleures densités de porteurs et mobilités et en conséquence de meilleures conductivités que ce que permet le substrat de verre, et la variation de ces paramètres en fonction de Cu présente presque la même tendance dans le cas des deux types de substrats.

Dans le cas des films transparents et conducteurs, il faut chercher le meilleur compromis entre la transparence et la conductivité. Pour quantifier cela, nous avons utilisé la figure de mérite (F_{OM}) de Haacke [47] définie par l'équation (I.2). Dans notre travail, nous avons utilisé la résistance par carrée R_S de la structure multicouche estimée à partir de la résistivité ρ par la relation $R_S = \rho/d$, et les valeurs de la figure de mérite obtenues sont présentées sur le tableau (IV.2). Une valeur proche de $2 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ est obtenue pour les films de 13 nm d'épaisseur de Cu. Ainsi, dans nos conditions de dépôt et quel que soit le type de substrat, la structure multicouche AZO/Cu (13nm)/AZO présente les meilleures performances optoélectroniques par rapport aux films monocouches d'AZO et aux autres structures multicouches.

Tableau IV.2 : Epaisseurs de AZO/Cu/AZO, résistivité, densité des porteurs, mobilité, transmittance moyenne et figure de mérite des films AZO/Cu/AZO préparés sur les substrats de verre et de quartz avec différentes épaisseurs de Cu.

Type de substrat	Epaisseur de Cu (nm)	Epaisseur de AZO/Cu/AZO (nm)	Résistivité ($10^{-4} \Omega\text{cm}$)	Densité des porteurs (10^{21}cm^{-3})	Mobilité Hall ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	Transmittance moyenne (%)	F_{OM} ($10^{-3} \Omega^{-1}$)
Verre	0	130	17,32	3,00	1,15	82,66	1,12
	4	134	12,5	5,04	0,80	78,45	0,94
	7	137	8,5	6,35	1,20	75,04	0,91
	10	140	4,15	17,10	0,95	72,11	1,28
	13	143	2,05	45,65	0,76	70,01	1,97
Quartz	0	130	16,88	3,10	1,18	80,94	0,93
	4	134	11,10	5,51	0,90	76,01	0,77
	7	137	7,77	6,85	1,22	73,66	0,83
	10	140	2,83	14,06	0,98	70,49	1,11
	13	143	1,97	50,07	0,85	69,50	1,91

Afin de mieux comparer notre travail et notre apport par rapport aux résultats de la littérature, nous avons fait une petite synthèse non exhaustive de certaines études rapportées dans la littérature. Cette synthèse est résumée dans le tableau (IV.3). Comme on peut le voir, la figure de mérite que nous avons obtenu avec la structure multicouche AZO/Cu/AZO d'épaisseur 65/13/65 nm est plus élevée par rapport aux résultats des différentes études listées sur le tableau (IV.3).

Tableau IV.3 : Comparaison de la valeur de F_{OM} de notre présente étude avec celles de la littérature.

Réfs.	Structure	Technique de dépôt	Epaisseur (nm)	Substrat	Figure de mérite $F_{OM} (\times 10^{-3} \Omega^{-1})$
[20]	AZO/Cu/AZO	Pulvérisation DC	20/7/20	verre	< 1
[19]	ZnO/Cu/ZnO	ALD	25/14/25	quartz	0,23
[48]	AZO/Ag/AZO	Pulvérisation DC	135/8/135	verre	0,69
[49]	GZO/Ni/GZO	Pulvérisation RF/DC	50/2/50	Poly C	0,8
[50]	AZO/ZrCu/AZO	PLD	50/2/50	verre	< 0,2
[51]	AZO/Cu/Mo/AZO	Pulvérisation RF/DC	50/3/6/50	verre	0,97
[52]	AZ5/Cu/AZO	Pulvérisation RF/DC	15/15/15	verre	1,2
présente étude	AZO/Cu/AZO	Pulvérisation RF	65/13/65	verre	1,97

IV.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats obtenus dans l'étude et caractérisation de structures multicouches AZO/Cu/AZO. Nous nous sommes principalement focalisé sur l'influence de la nature du substrat utilisé (Verre, Quartz) et l'épaisseur de la couche de cuivre (0, 4, 7, 10 et 13 nm) sur les propriétés microstructurales, morphologiques, optiques et électriques.

Grace à la collaboration avec le LSPM, université Sorbonne Paris Nord, des films monocouches d'AZO et des structures multicouches AZO/Cu/AZO ont été préparés à température ambiante par pulvérisation RF magnétron sur deux types de substrats (verre et quartz amorphe). L'épaisseur du cuivre a été variée entre 4 et 13 nm. Les analyses DRX ont montré que tous les films préparés présentent une structure wurtzite hexagonale de ZnO avec une orientation préférentielle le long de l'axe *c*. La meilleure cristallinité a été obtenue pour l'épaisseur de Cu de 7 nm déposé sur le quartz. Les images AFM ont révélées que la rugosité de surface des films multicouches est plus faible que celles des films monocouches. Tous les échantillons ont présenté une transmittance moyenne comprise entre 69 et 83% dans le domaine du visible qui diminue en augmentant l'épaisseur de Cu. Cependant, nous avons démontré que le type de substrat et l'épaisseur de Cu n'influencent pas l'énergie de la bande interdite qui est de 3,45 eV. L'analyse des spectres PL a montré que, quelle que soit l'épaisseur de Cu, tous les échantillons présentent deux principales émissions UV centrées à 378 nm et 388 nm et une émission mineure à 397 nm, avec des intensités légèrement plus élevées sur le substrat de quartz. En outre, l'intensité de ces émissions diminue avec l'augmentation de l'épaisseur de Cu, quel que soit la nature du substrat. Les mesures par Effet Hall ont révélé que, quel que soit le type de substrat, la résistivité diminue et la densité des porteurs augmente avec l'épaisseur de Cu, alors que la mobilité électronique ne change pas beaucoup. Les échantillons préparés sur le quartz présentent des résistivités plus faibles et des densités de porteurs plus élevées. Ainsi, dans cette étude, nous avons mis en évidence l'impact de l'épaisseur du cuivre dans la structure AZO/Cu/AZO. En effet, les meilleures figures de mérite ont été obtenues sur les films déposés sur le verre avec 13 nm d'épaisseur de Cu, avec un facteur de mérite de $2 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$. Ces performances permettent de promouvoir de telles structures en tant que candidats potentiels pour les dispositifs optoélectroniques dans la région du visible et de NIR.

CHAPITRE V :
EFFET DE LA TEMPERATURE DE RECUIT SUR
LES PROPRIETES DES MULTICOUCHES
AZO/Cu/AZO

CHAPITRE V :

EFFET DE LA TEMPERATURE DE RECUIT SUR LES PROPRIETES DES MULTICOUCHES AZO/Cu/AZO

V.1. Introduction

Des monocouches d'AZO et des structures multicouches AZO/Cu/AZO préparées à température ambiante ont été étudiées dans le chapitre précédent, où l'influence de l'épaisseur de Cu et de la nature du substrat sur leurs caractéristiques a été mise en évidence. Nous avons montré que les films préparés sur le substrat de verre donnent les meilleures figures de mérite, avec un optimum obtenu pour 13 nm d'épaisseur de Cu. En plus de ces deux paramètres, il est connu que le recuit thermique affecte généralement les propriétés des films minces en modifiant leurs structures cristallines et leurs caractéristiques optiques et électriques. La compréhension des mécanismes physiques qui se manifestent dans les structures multicouches soumises aux traitements thermiques dans l'air est une étape importante vers l'optimisation des procédés et des structures à réaliser mais aussi dans la compréhension profonde de l'impact de ce type de recuit sur les propriétés physique de ces films. La température de recuit peut être limitée selon les applications visées, mais généralement elle ne doit pas dépasser 500 °C lorsqu'il s'agit du substrat de verre.

Ce chapitre est donc consacré à l'étude de l'effet de la température de recuit dans l'air à 400 et 500°C sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques des monocouches d'AZO et des structures multicouches AZO/Cu/AZO préparées sur le substrat de verre, en faisant varier l'épaisseur de Cu de 4 à 13 nm.

V.2. Résultats et discussions

V.2.1 Propriétés structurales

Tous les films, objet de l'étude du chapitre précédent, ont subi des traitements thermiques, et ont fait l'objet de caractérisations structurales par les mesures DRX pour la détermination de leur structure cristalline. Les résultats obtenus sont présentées sur les figures (V.1 (a-e)). Toutes les structures multicouches AZO/Cu/AZO, avec ou sans recuit, présentent des pics (002) plus intenses que ceux des monocouches d'AZO. Après le recuit à 400 °C, l'intensité du pic (002) de la monocouche d'AZO augmente, mettant en évidence l'amélioration de sa cristallinité tout en conservant une orientation préférentielle le long de l'axe *c*. Cependant, à 500 °C, le pic (002)

décroit légèrement alors que le pic (100) apparaît plus intense que le pic (002), révélant ainsi un changement d'orientation préférentielle suivant les plans (100). Ceci peut être attribué aux grands apports d'énergies nécessaires à la formation des cristallites d'AZO dans d'autres orientations que l'orientation (002) lors de l'augmentation de la température de recuit.

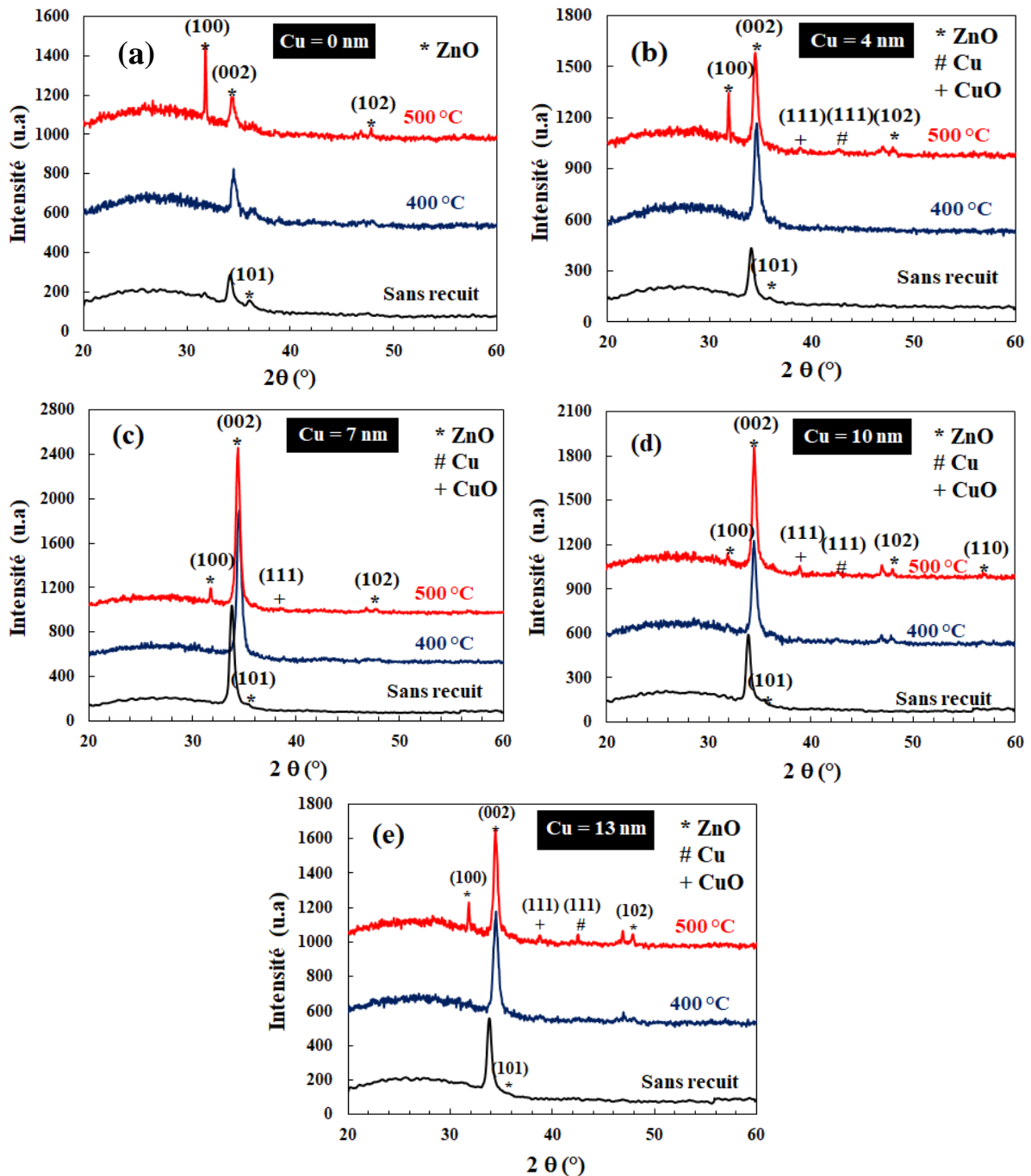


Figure V.1 : Spectres DRX des multicouches AZO/Cu/AZO en fonction de la température de recuit et pour différentes épaisseurs de Cu (a) 0 nm (b) 4 nm (c) 7 nm (d) 10 nm (e) 13 nm.

Ainsi, lorsque la température augmente, l'énergie de surface augmente à son tour, favorisant la croissance de l'AZO dans l'orientation (100) qui nécessite une plus grande énergie de surface. De plus, l'apparition de plusieurs pics de diffraction du ZnO à cette température de

recuit montre la nature polycristalline des films obtenus. Dans le cas des multicouches AZO/Cu/AZO, pour toutes les épaisseurs de Cu, une élévation de la température de recuit conduit à l'augmentation de l'intensité du pic (002), atteignant son maximum d'intensité pour 7 nm d'épaisseur de Cu. Un comportement similaire est observé avec les multicouches sans recuit. En outre, le pic (100) qui apparaît dans tous les échantillons à 500 °C montre une décroissance de son intensité avec l'épaisseur de Cu, indiquant ainsi que cette température semble favoriser la croissance suivant la direction (100) alors que la présence de la couche de Cu quant à elle, semble favoriser la croissance suivant la direction (002).

Nous avons étudié les effets de la température de recuit et de l'épaisseur de Cu sur les paramètres structuraux tels que la position du pic de diffraction (002), le paramètre de maille (c), la taille moyenne des cristallites (D) formant les plans cristallographiques (002) et la contrainte résiduelle (σ) dans le plan du film. Ces paramètres peuvent être déterminés à partir des données DRX, de la loi de Bragg [1], de l'équation de Scherrer [2] et en utilisant le modèle d'analyse de déformation biaxiale [3, 4]. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (V.1).

Tableau V.1 : Position (2θ) du pic (002), paramètre de maille (c), taille de cristallite (D) et contrainte résiduelle (σ) des films AZO/Cu/AZO pour différentes températures de recuits et différentes épaisseurs de Cu.

Température de recuit (°C)	Épaisseur de Cu (nm)	$2\theta_{(002)}$ (°)	$c_{(002)}$ (Å)	$D_{(002)}$ (nm)	$\sigma_{(002)}$ (GPa)
Sans recuit	0	34.16	5.2454	8.4	-1.736
	4	34.25	5.2320	10.7	-1.136
	7	34.25	5.2320	13.2	-1.136
	10	34.35	5.2172	10.8	-0.474
	13	34.28	5.2275	10.8	-0.935
400	0	34.52	5.1923	24.4	0.640
	4	34.60	5.1806	25.8	1.163
	7	34.52	5.1923	29.3	0.640
	10	34.44	5.2040	26.5	0.116
	13	34.48	5.1981	21.6	0.380
500	0	34.48	5.1981	31.4	0.380
	4	34.48	5.1981	31.3	0.380
	7	34.40	5.2099	32.2	-0.147
	10	34.44	5.2040	32.6	0.116
	13	34.44	5.2040	34.2	0.116

On remarque que la taille moyenne des cristallites augmente avec la température de recuit pour tous les échantillons analysés, ce qui indique une amélioration de la qualité cristalline des films. La taille maximale de ces cristallites est de 13,2 nm à température ambiante, 29,3 nm à 400 °C et 34,2 nm à 500 °C, obtenues respectivement avec les épaisseurs de Cu de 7, 7 et 13 nm. En effet, l'énergie thermique lors du recuit permet aux atomes de diffuser et de se réorganiser, améliorant davantage la cristallisation des films à travers l'augmentation de la taille

des cristallites [5]. Généralement, l'amélioration de la cristallinité et l'augmentation de la taille des cristallites peut conduire à une nette diminution des joints de grains [6]. Des pics (101) et (102) de très faible intensité sont visibles sur les spectres de tous les échantillons et deviennent légèrement plus intenses après un recuit à 500 °C (figure V.2), indiquant une structure davantage polycristalline à cette température de recuit. De même, des pics de diffraction (111) correspondant aux fines couches intermédiaires de Cu et à leur phase oxyde (CuO) apparaissent sur les spectres de toutes les multicouches après le recuit à 500 °C, révélant une cristallisation du cuivre et de l'oxyde de cuivre. En effet lors du recuit, l'augmentation de l'énergie thermique des atomes de Cu peut entraîner leur diffusion et faciliter la cristallisation [5]. L'apparition du pic (111) du CuO après recuit peut être attribuée à la diffusion de l'oxygène des couches d'AZO vers la couche intermédiaire de Cu.

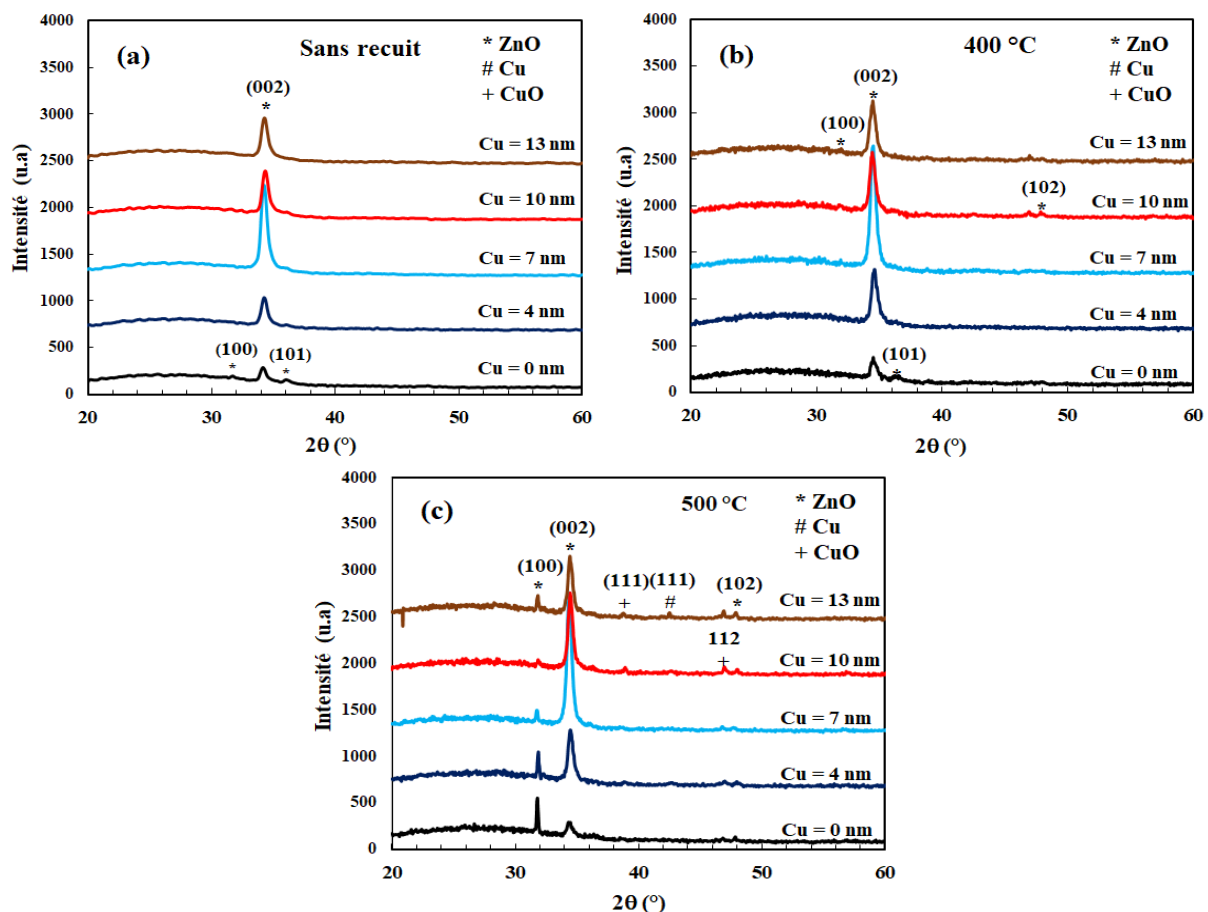


Figure V.2 : Spectres DRX des multicouches AZO/Cu/AZO en fonction de l'épaisseur de Cu et pour différentes température de recuit (a) sans recuit (b) 400 °C et (c) 500 °C.

Chu et al. [7] ont identifié la formation de CuO dans leur films multicouches d'AZO (15nm)/ Cu (15nm) /AZO (15nm) après un recuit à 400 °C dans une atmosphère d'oxygène. Il a été également rapporté par les mêmes auteurs que le pic (111) de Cu a été identifié après un recuit à 100 °C. D'autres travaux ont également rapportés l'oxydation du Cu en CuO lors du

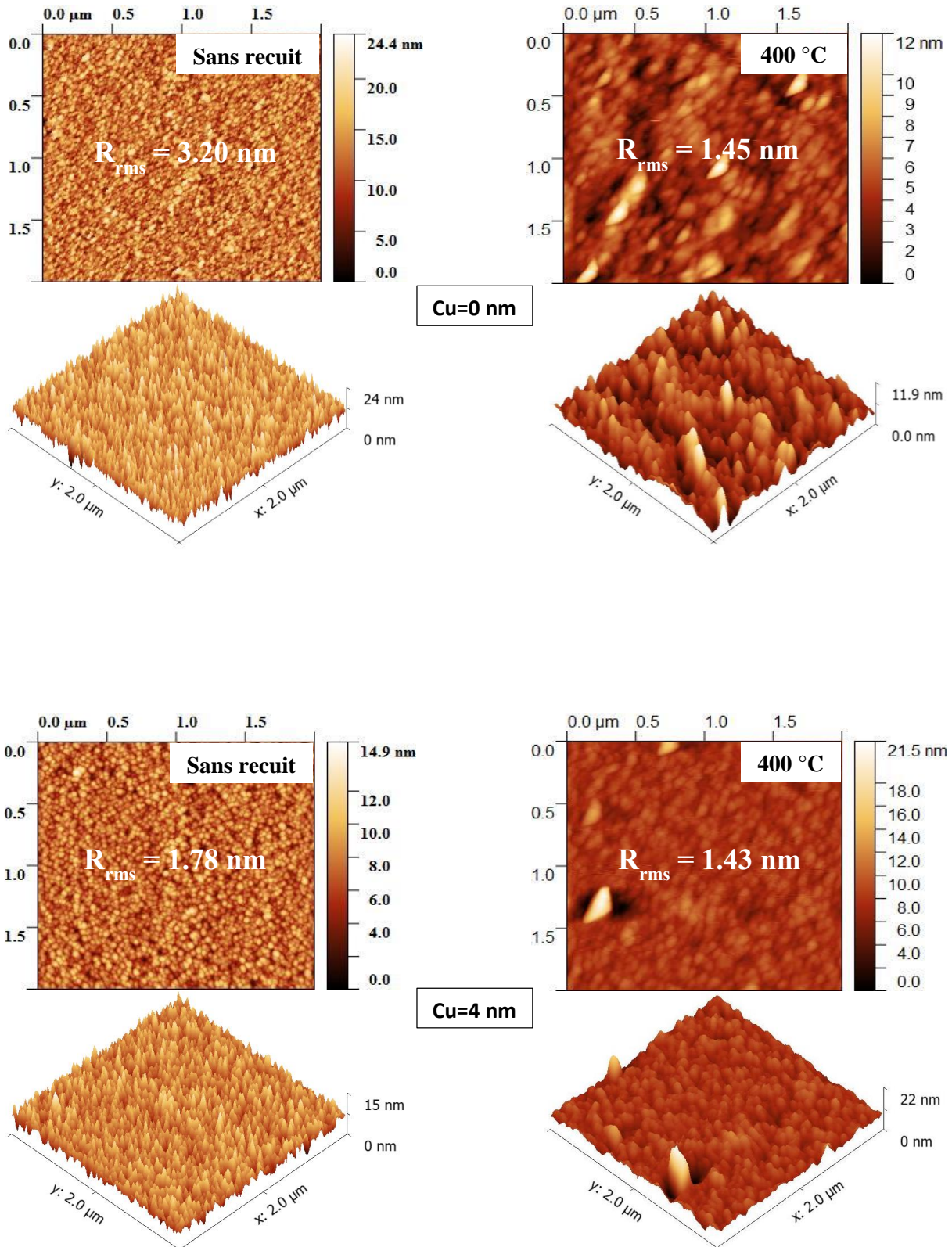
recuit dans une atmosphère d'oxygène [8, 9]. Par ailleurs, la formation de CuO pourra éventuellement faire détériorer les propriétés électriques des films.

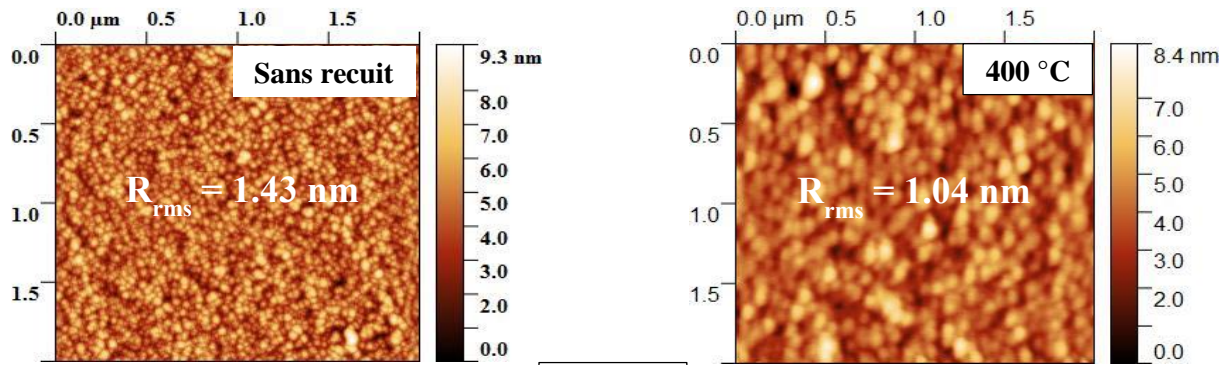
L'évolution des contraintes résiduelles en fonction de la température de recuit montre que ces dernières sont de natures compressives avant recuit et se transforment en contraintes en tension après recuit. De plus, en passant de 400 à 500 °C, les valeurs des contraintes en tension de tous les échantillons diminuent. Ceci peut être dû au réarrangement des atomes lors du recuit conduisant à la relaxation des contraintes initiales. Les valeurs minimales des contraintes qui sont respectivement de -0,474, 0,116 et 0,116 GPa pour les films sans recuit, recuit à 400 °C et à 500 °C, sont toutes obtenues avec une épaisseur de Cu de 10 nm. En outre, la position du pic (002) se déplace, après recuit à 500 °C, vers les grands angles, se rapprochant de la valeur du cristal massif du ZnO (34,42°) [10] et les valeurs des paramètres de maille ont baissés se rapprochant de la valeur standard de référence du cristal massif de ZnO. Une telle variation est significative d'une amélioration de la qualité cristalline des films après recuit. Ainsi, l'effet conjugué de la température de recuit et de l'épaisseur de Cu sur la croissance des cristallites, l'orientation cristalline et la cristallinité des structures multicouches AZO/Cu/AZO a bien été observé.

V.2.2 Propriétés morphologiques

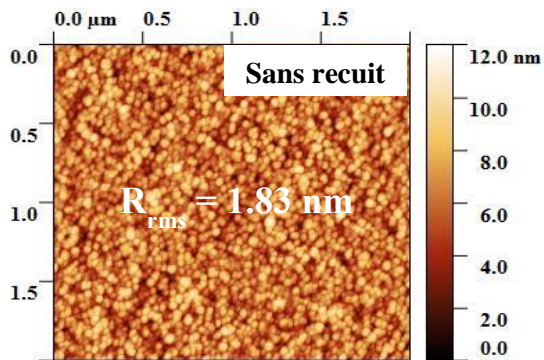
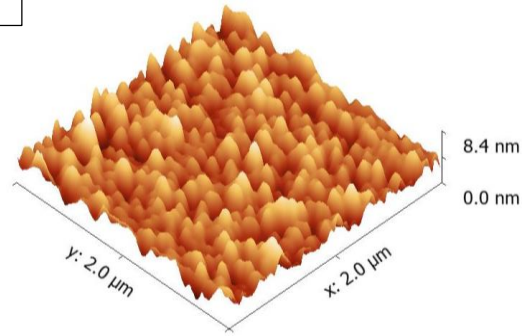
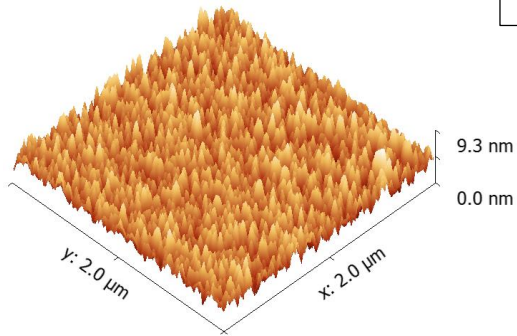
La figure (V.3) illustre les images topographiques AFM (2D et 3D), scannées sur $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ de surface, des échantillons sans recuit et de ceux recuits à 400 °C avec différentes épaisseurs de Cu. La température maximale de recuit est limitée à 400 °C en raison de la détérioration de l'état de surface des échantillons recuits à 500 °C qui donnent des images AFM non exploitables. Tous les échantillons analysés présentent une dense distribution de particules en surface. Cependant, la surface des films sans recuit présentent une morphologie régulière des particules en surface tandis que ceux recuits à 400 °C présentent des particules de tailles et de formes irrégulières avec une distribution non uniforme des grains. De plus, des particules de plus grandes tailles et de différentes formes sont observées sur la surface des échantillons recuits à 400 °C, avec une faible rugosité de surface R_{rms} , tandis que les particules en surface des échantillons sans recuit présentent une forme circulaire. Cependant, à 400 °C, les formes des particules se sont allongées pour devenir légèrement ovales. Une telle variation des tailles et des formes des particules en surface avec la température peut être associée au mélange des orientations cristallines (002) et (102) et à la variation des paramètres de réseau comme le montre l'analyse DRX [11]. Dejam et al. [12] ont rapporté des comportements similaires sur la variation de la forme des particules avec la température de recuit. L'augmentation de la taille

des particules en surface à 400 °C peut être attribuée à l'amélioration de la taille des cristallites conduisant à l'augmentation de la taille des grains. Ces résultats confirment que la qualité cristalline des échantillons recuits à 400 °C est bien meilleure que celle des échantillons sans recuit [12].

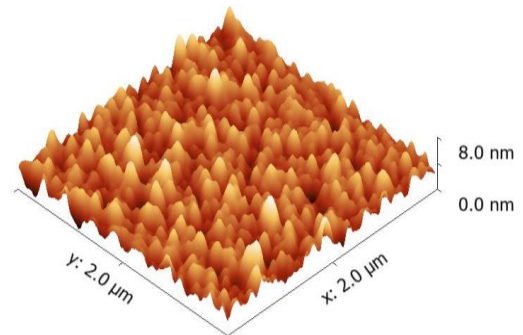
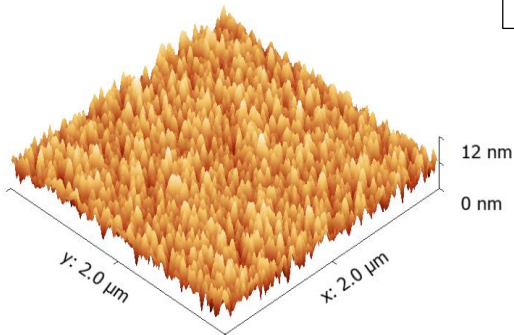




Cu=7 nm



Cu=10 nm



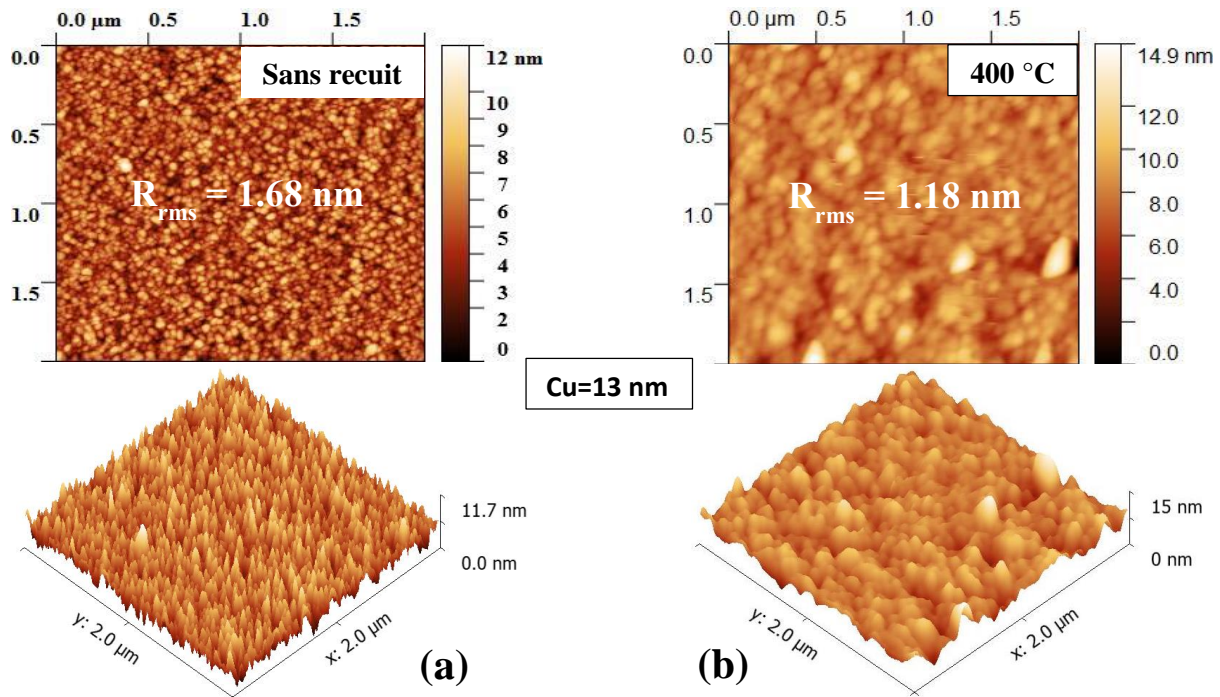


Figure V.3 : Topographie de surface par AFM 2D et 3D des monocouches d'AZO et des multicouches AZO/Cu/AZO (a) avant recuit et (b) après recuit à 400 °C, pour différentes épaisseurs de Cu.

D'autre part, l'augmentation de la diffusion en surface causée par une température de recuit élevée, peut conduire à un grossissement rapide des grains de surface [13]. Lin et al. [14] ont rapporté que le recuit des films minces peut provoquer une perturbation des joints de grains, entraînant le collage des grains et l'augmentation de leur taille. Les structures multicouches avec des épaisseurs de Cu de 7 et 10 nm présentent les plus grandes tailles de particules en surface, indépendamment de la température de recuit. Ceci peut être attribué à la meilleure qualité cristalline de ces structures multicouches et à leurs grandes tailles de cristallites obtenues avec de telles épaisseurs de Cu.

En outre, la diminution des valeurs de rugosité R_{rms} des échantillons, après recuits à 400 °C, peut être associée à l'amélioration de leur cristallinités et de leurs orientations préférentielles dans la direction (002). Les valeurs de rugosité des échantillons sans recuit sont comprises entre 1,43 et 3,20 nm, dont la plus faible valeur est obtenue avec une épaisseur de Cu de 7 nm. Tandis que celles des échantillons recuits sont comprises entre 0,93 et 1,45 nm, dont la plus faible valeur est obtenue avec l'épaisseur de Cu de 10 nm. On observe que les valeurs de l'épaisseur de Cu conduisant aux faibles valeurs de rugosité, correspondent aussi à celles conduisant à une plus grande taille de cristallite. En outre, à 400 °C les atomes ont une énergie de diffusion suffisante pour occuper les sites appropriés dans le réseau cristallin et dans les grains, ainsi les films présentent de lisses surfaces et de plus grandes tailles de grains [15]. Quelles que soient

la température et l'épaisseur de Cu, la rugosité de surface du film monocouche d'AZO est supérieure à celle du film multicouche AZO/Cu/AZO, ce qui est en accord avec le résultat rapportée par Dimopoulos et al. [16]. L'étroite dépendance de la rugosité avec la température de recuit et l'épaisseur de Cu est bien présentée dans la figure (V.3). Ainsi, la topographie de surface et la microstructure des films préparés sont considérablement influencées par le processus de recuit dans l'air.

V.2.3 Propriétés optiques

Les propriétés optiques de tous les films, avant et après recuit, ont été étudiés et discutés dans cette section à travers l'analyse de la transmittance, de l'énergie du gap et de la photoluminescence.

V.2.3.1 Transmittance et bande interdite

Afin d'étudier l'effet de la température de recuit et de l'épaisseur de Cu sur les propriétés optiques des échantillons préparés, leurs transmittances optiques ont été mesurées à température ambiante par rapport à l'air, dans la gamme des longueurs d'onde 300-1050 nm. Les figures (V.4 (a-c)) et (V.5 (a-e)) montrent les résultats obtenus sur les transmittances et les bandes interdites.

La variation de la transmittance avec l'épaisseur de Cu après recuit suit la même tendance qu'avant recuit, en diminuant avec l'augmentation de l'épaisseur. Cette diminution est le résultat de l'absorption dans les couches de Cu [17, 18]. Dans le cas des structures multicouches, plusieurs travaux ont montré que la transmission optique est directement dépendante du nombre de couches et de leurs épaisseurs [19-21]. En comparant les valeurs des transmittances des échantillons, dans la région spectrale du visible (400–700 nm), avant et après recuit, on remarque que la monocouche d'AZO présente une transmittance légèrement croissante avec la température de recuit. Les valeurs moyennes de cette transmittance sont respectivement de 82,66%, 84,38% et 84,57% avant recuit, à 400 °C et à 500 °C, tout en demeurant supérieures à celles des structures multicouches AZO/Cu/AZO. Ces résultats sont confirmés par plusieurs auteurs [19, 16]. Cependant, toutes les structures multicouches AZO/Cu/AZO expriment une baisse de leurs transmittances optiques après recuit à 400 °C, puis remontent à 500 °C, comme le montre la figure (V.6). À 500 °C, les échantillons présentent de meilleurs transmittances. Un comportement similaire est rapporté par Chu et al. [7] sur des structures multicouches d'AZO(15nm)/Cu(15nm)/AZO(15nm) déposées dans des conditions

expérimentales de puissance différentes des nôtres et qui ont subi des recuits jusqu'à 400 °C sous atmosphère d'oxygène.

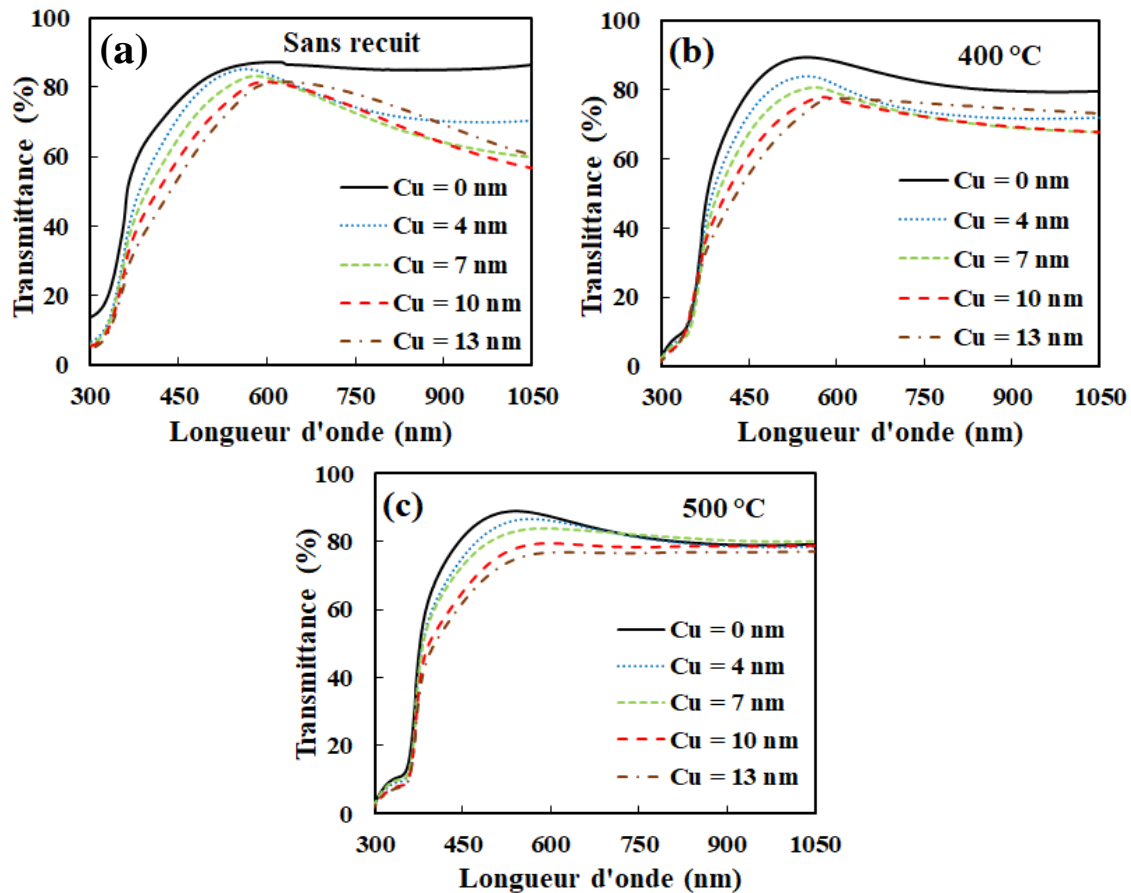


Figure V.4 : Transmittance optique des structures AZO/Cu/AZO en fonction de l'épaisseur de Cu, pour différentes températures de recuit (a) sans recuit (b) à 400 °C et (c) à 500 °C.

Les valeurs de la transmittance à 500 °C, sont de 84,54, 81,54, 79,63, 73,82 et 71,11% correspondant respectivement aux épaisseurs de Cu de 0, 4, 7, 10 et 13 nm. La couche conductrice de Cu agit comme un miroir réfléchissant et les deux couches d'AZO comme des couches antireflets, faisant décroître la réflectance de la surface de Cu et améliorant ainsi la transmittance dans le visible [22]. Cependant à 400°C, la diffusion des atomes de Cu vers les couches d'AZO peut faire décroître l'effet anti-réflexion des couches d'AZO à cause de la forte absorption optique des atomes de Cu, et mener à une diminution de la transmittance par rapport aux échantillons sans recuit [23]. D'autre part, la baisse de la transmittance à 400 °C peut aussi résulter de l'absorption de la lumière associée aux transitions électroniques inter-bande [24]. Plusieurs travaux [23-26] ont reportés des comportements similaires de l'évolution de la transmittance avec la température de recuit de différentes structures multicouches telles que ZnO/Au/ZnO et ZnO/Cu/ZnO. La transmittance élevée à 500 °C peut être due d'une part à l'amélioration de l'oxydation du ZnO qui se manifeste par une diminution de la densité des

défauts comme de zinc interstitiel et les lacunes d'Oxygène [7, 9]. Elle peut également être due à une diminution de l'absorption optique par les couches supérieures d'AZO au niveau des joints de grains, en raison de la grande taille des cristallites obtenue à cette température, mise en évidence par l'analyse de DRX [27].

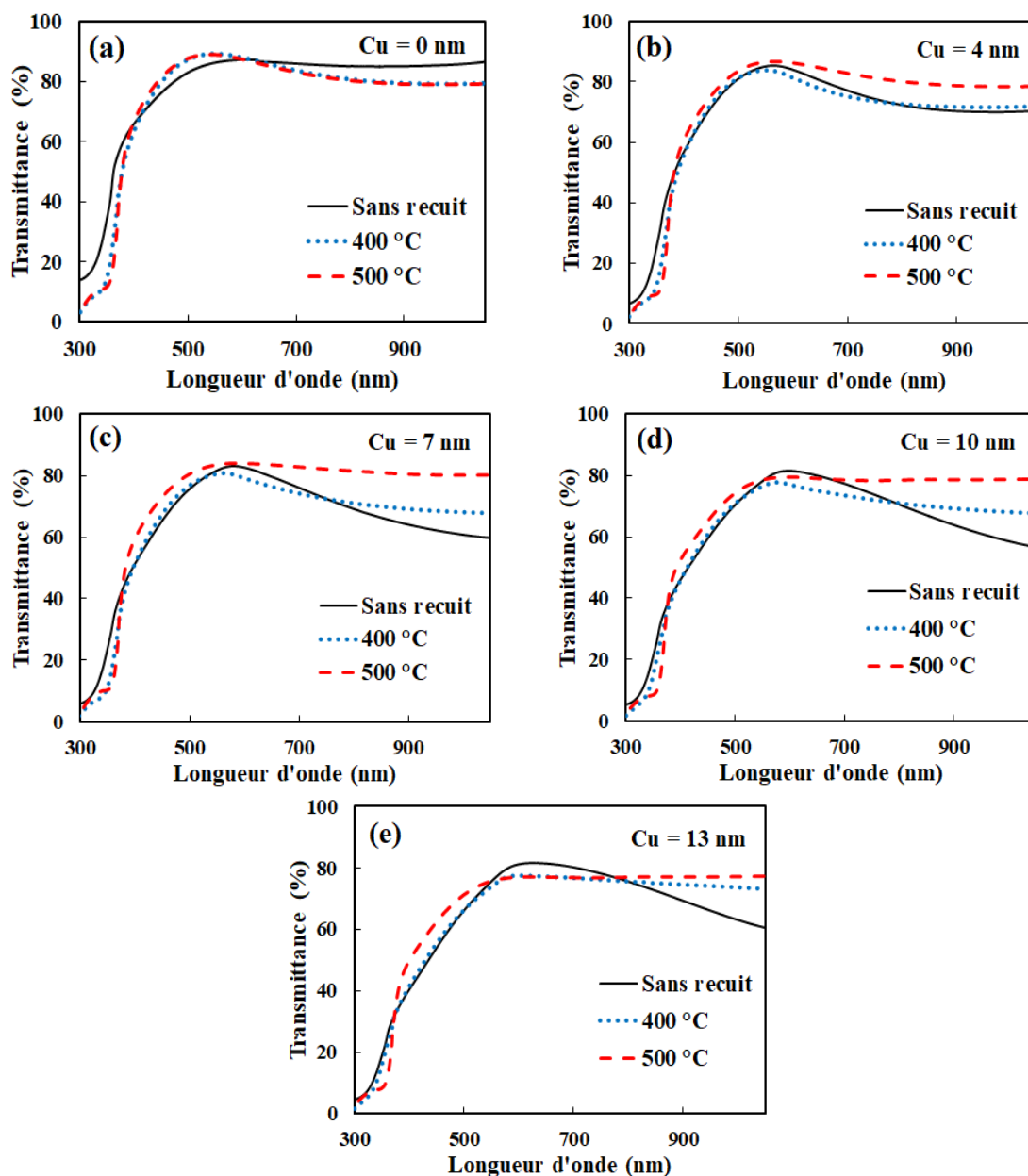


Figure V.5 : Transmittance optique des films AZO/Cu/AZO en fonction de la température de recuit pour différentes épaisseurs de Cu (a) 0 nm (b) 4 nm (c) 7 nm (d) 10 nm (e) 13 nm.

Il a été rapporté dans la littérature que dans les films TCO, la transmittance dépend fortement de la structure des grains qui influence l'absorption de la lumière par les joints de grains [28]. D'autre part, l'apparition à 500 °C de faibles pics de diffraction du CuO aux côtés de ceux du Cu, indiquant l'existence du phénomène d'oxydation du cuivre, laisse supposer une contribution dans la réduction de l'absorption par la couche métallique du cuivre transformé

partiellement en oxyde semi-conducteur [25], et qui finis par devenir transparent dans une partie de la région du visible et du NIR conduisant à une transmittance moyenne plus élevée à 500° C. Les transmittances dans la région du NIR des structures multicouches AZO/Cu/AZO présentent une tendance à converger vers la valeur de la transmittance de la monocouche d’AZO à mesure que la température de recuit augmente. Ceci traduit une neutralisation de l’effet du Cu sur la transmittance dans la région NIR, comme le montre la figure (V.4 (c)), alors qu’avant recuit, la transmittance dans le NIR de la monocouche d’AZO est beaucoup plus élevée que celle des structures multicouches.

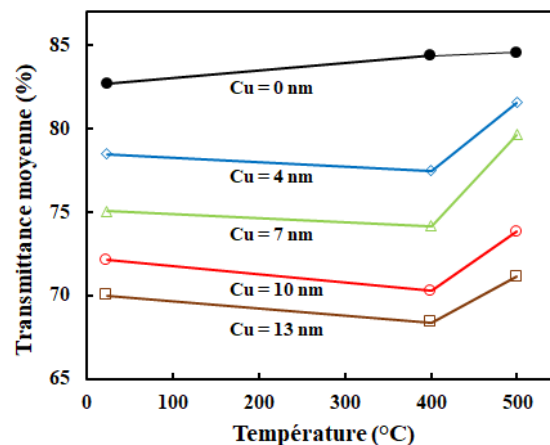


Figure V.6 : *Variation de la transmittance moyenne des structures AZO/Cu/AZO en fonction de la température de recuit pour différentes épaisseurs de Cu.*

Ces résultats sont en concordance avec les résultats de DRX mettant en évidence la formation de la phase de CuO à 500 °C provoquant la réduction de l’absorption dans la région NIR. En effet, la disparition partielle du Cu en faveur du CuO réduit le nombre d’électrons libres dans la couche de Cu capables d’induire de l’absorption par leurs oscillations à la fréquence plasma caractéristique du Cu. De plus, une amélioration possible de la continuité et de la cristallinité des parties métalliques résiduelles de Cu peut contribuer à réduire la diffusion de la lumière dans le proche infrarouge [16]. Lors du recuit, la transmittance des structures multicouches AZO/Cu/AZO est donc fortement influencée par la structure cristalline, la composition chimique et la densité des défauts dans ces films [9].

Un décalage de la limite d’absorption UV vers les grandes longueurs d’onde avec la température de recuit a été observé dans les spectres de transmission des échantillons, pour toutes les épaisseurs de Cu, indiquant une diminution de l’énergie de la bande interdite. L’énergie de la bande interdite directe (E_g) de l’AZO, déterminée comme dans le cas des chapitre (III) et (IV) en utilisant la premier dérivée de la transmittance (dT/dE) en fonction de

l'énergie (E) [29], est présenté sur la figure (V.7) en fonction de la température de recuit et de l'épaisseur de Cu.

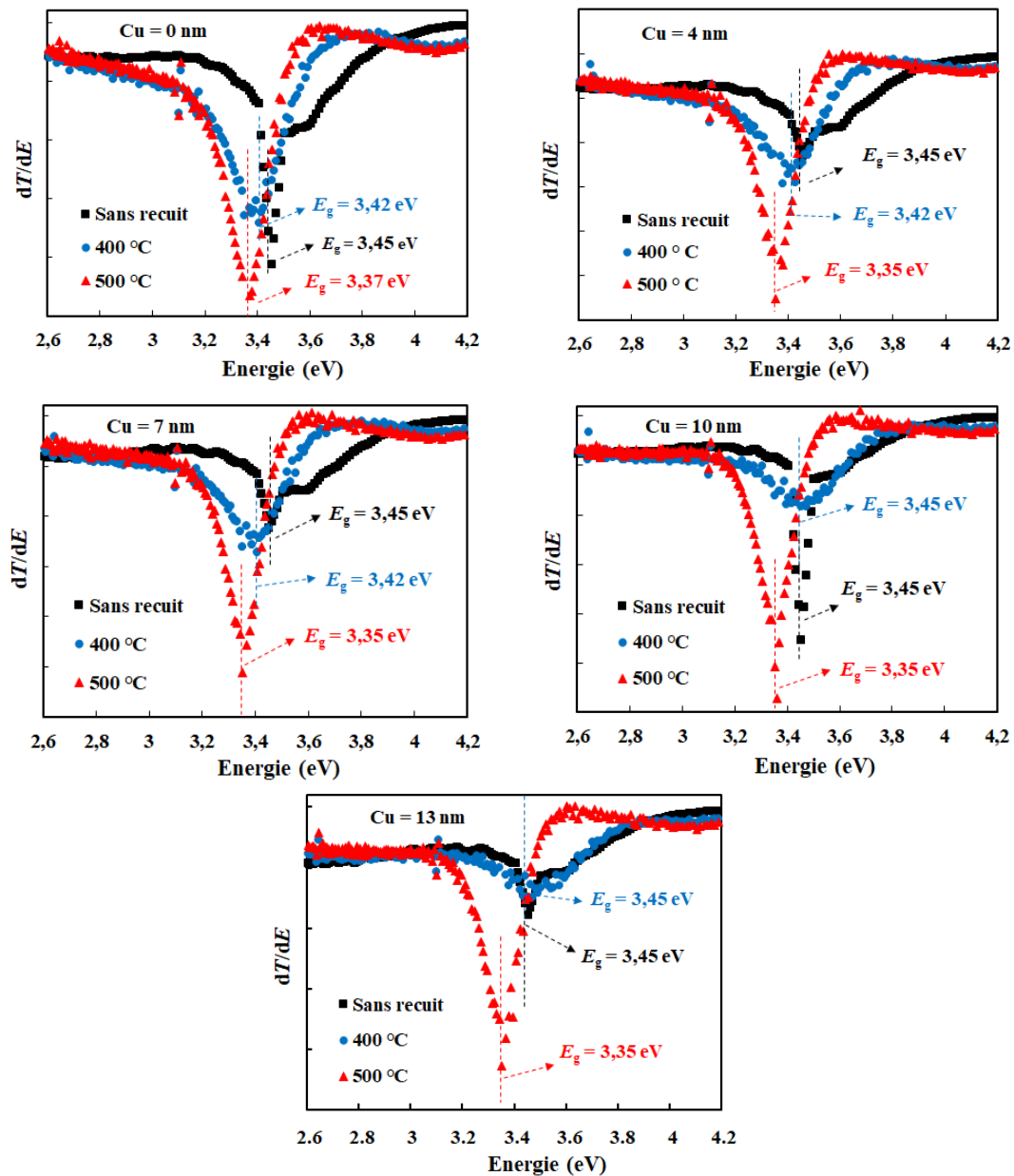


Figure V.7 : *Energie de la bande interdite déterminée à partir des tracées dT/dE des structures AZO/Cu/AZO en fonction de la température de recuit, pour différentes épaisseurs de Cu.*

Il en résulte de des tracés dT/dE que la valeur de l'énergie de la bande interdite (E_g) diminue en fonction de la température de recuit. Dans le cas des monocouches d'AZO, l'énergie de la bande interdite passe de 3,45 eV avant recuit à 3,37 eV après recuit à 500 °C, quelle que soit l'épaisseur de Cu, tandis que pour les structures multicouches AZO/Cu/AZO, elle passe de 3,45 à 3,35 eV. Cette décroissance peut être attribuée à la diminution de la densité des porteurs avec la température de recuit induisant un rétrécissement de la bande interdite selon le modèle

de Burstein-Moss [30]. Cependant, les valeurs de E_g à 400 °C ne varient pas beaucoup par rapport à celles des échantillons sans recuit. Ces résultats indiquent que la dépendance de l'énergie de la bande interdite vis-à-vis de la température de recuit est plus significative avec le recuit à 500 °C.

V.2.3.2 Photoluminescence

La figure (V.8) illustre les spectres de photoluminescence, de tous les échantillons, mesurés à température ambiante avec une longueur d'onde d'excitation de 350 nm, pour différentes températures de recuit et épaisseurs de Cu.

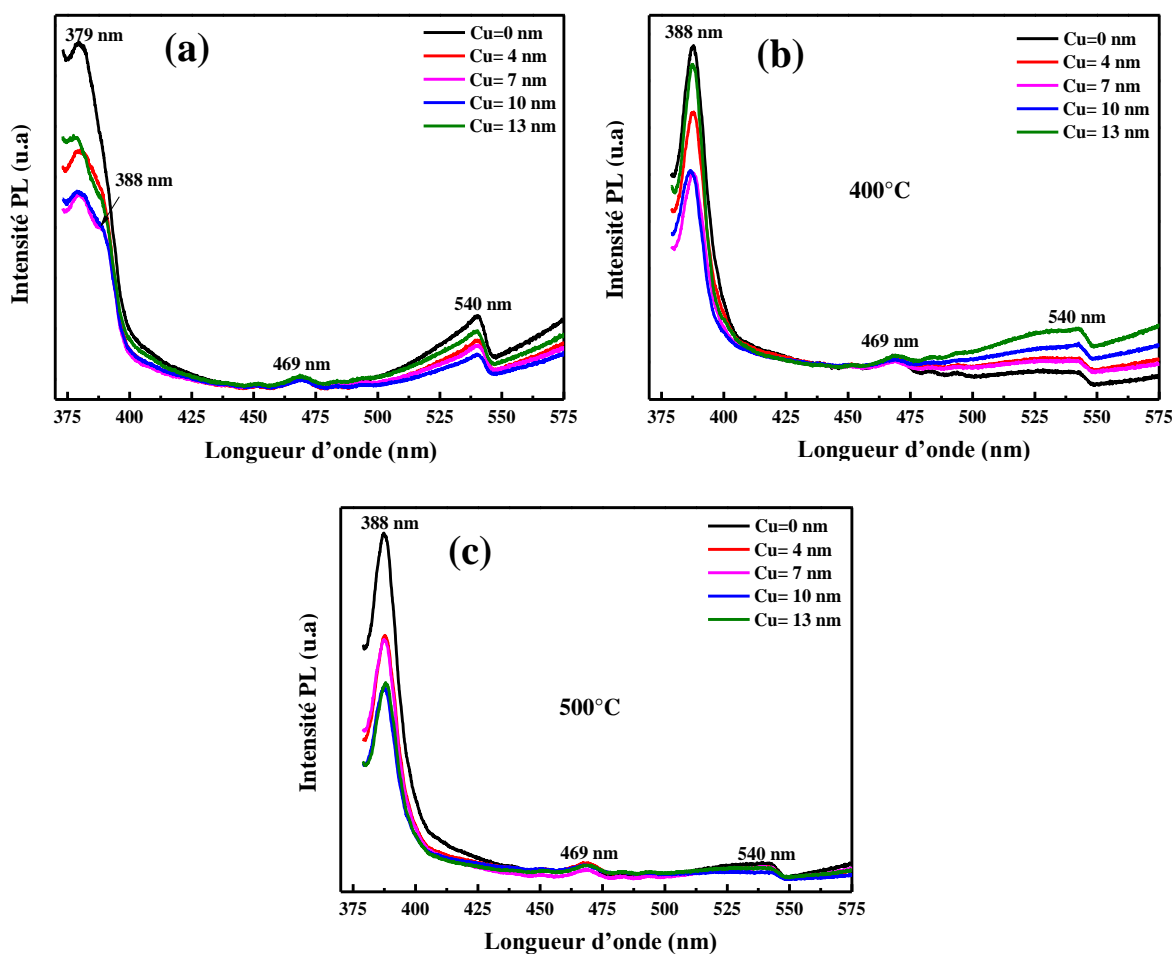


Figure V.8 : Spectres de PL à température ambiante des structures multicouches AZO/Cu/AZO en fonction de l'épaisseur de Cu, pour différentes températures de recuit (a) sans recuit (b) 400 °C et (c) 500 °C.

Tous les spectres montrent une intense et nette émission UV et deux faibles bandes visibles à 469 et 540 nm. La bande UV de bord de bande (NBE) est le résultat de la recombinaison des électrons des niveaux excitoniques vers la bande de valence. L'émission dans le bleu à 469 est due à la recombinaison des électrons de la bande de conduction avec des

trous piégés dans des lacunes de zinc ionisées [31] tandis que l'émission dans le vert à 540 nm, dont l'intensité est relativement prononcée dans les films sans recuit, est généralement attribuée à la recombinaison des électrons des lacunes d'oxygène ionisées avec des trous de la bande de valence [32].

Comme on peut le voir sur la figure (V.8), les spectres présentent des positions et des bandes d'émission similaires, mais affichent des différences d'intensités de pics avec l'épaisseur de Cu, pour les températures considérées. Pour les films sans recuit et ceux de 400 °C, l'augmentation de l'épaisseur de Cu conduit à une diminution de l'intensité d'émission UV hormis pour l'épaisseur de 13 nm, tandis qu'à 500 °C l'émission UV diminue avec l'épaisseur de Cu. L'amélioration de la bande UV pour 13 nm d'épaisseur de Cu à 400 °C peut être due à la diminution de la taille des cristallites, comme observé dans la section DRX.

D'après la figure (V.8 (c)), les très faibles intensités des bandes visibles ne sont pas affectées par l'épaisseur de Cu à 500 °C, suggérant une très faible densité de défauts à cette température de recuit, ce qui s'est traduit également par l'augmentation de la taille des cristallites [33]. Ce résultat est cohérent avec ceux rapportés par Jayakumar et al. [34]. Cependant, à 400 °C (figure V.8 (b)), cette émission augmente avec l'épaisseur de Cu, alors qu'avant le recuit elle diminue généralement avec l'épaisseur de Cu. La densité des lacunes d'oxygène est donc sensible à l'épaisseur de Cu pour des températures de recuit inférieures à 500 °C.

La figure (V.9 (a-e)) présente l'évolution des spectres de PL avec la température de recuit, pour chaque épaisseur de Cu. On observe que l'émission UV avant le recuit peut être considérée comme une superposition de deux bandes à 379 et 388 nm, tandis que celles à 400 et 500 °C sont constituées d'une seule bande centrée à 388 nm. Ce résultat indique que le recuit conduit à l'extinction de la bande UV centrée à 379 nm. Le décalage vers le rouge de l'émission UV après le recuit est dû à la diminution de l'énergie de la bande interdite comme démontrée ci-dessus. L'émission UV, pour chaque épaisseur de Cu, augmente avec la température de recuit sauf pour l'épaisseur de 13 nm de Cu où l'intensité UV maximale est observée à 400 °C. L'augmentation de l'intensité UV avec le recuit est attribuée au fait que la recombinaison radiative est améliorée en raison de la migration des défauts ponctuels vers les joints de grains et les surfaces du film, en plus de la passivation des états de défaut et de l'annihilation des centres de défaut lors du recuit [35].

Comme on peut le voir sur la figure (V.9), l'émission verte n'est pas sensible aux épaisseurs de Cu à 500 °C. Cette étude a mis en évidence l'effet de la température de recuit sur les propriétés de PL des films préparés.

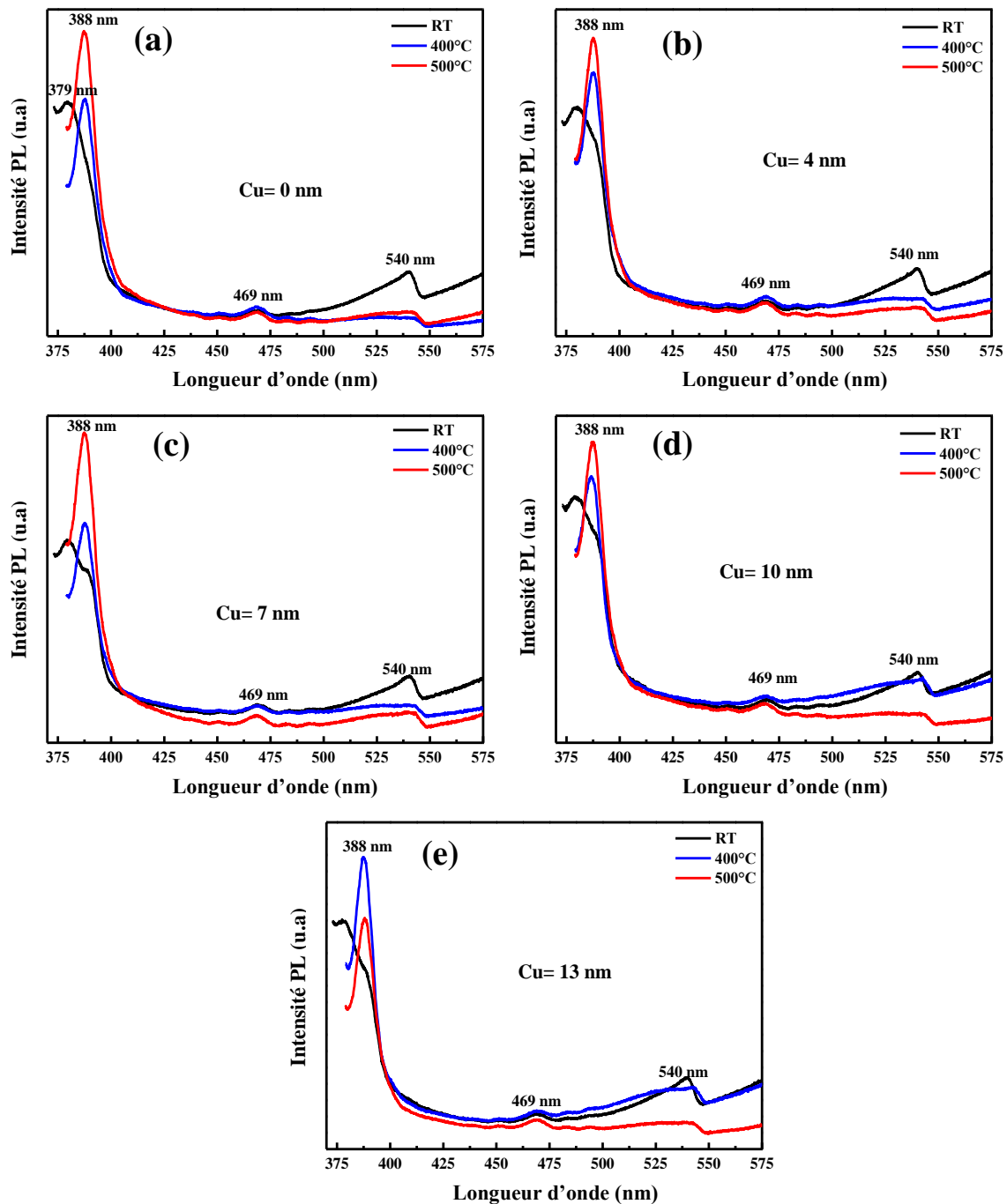


Figure V.9 : Spectres de PL à température ambiante des structures multicouches AZO/Cu/AZO en fonction de la température de recuit, pour différentes épaisseurs de Cu : a) 0 nm (b) 4 nm (c) 7 nm (d) 10 nm et (e) 13 nm.

V.2.4 Propriétés électriques

Des mesures par effet Hall sur les monocouches d’AZO et les structures multicouches AZO/Cu/AZO ont été effectuées afin d’étudier l’évolution de leurs propriétés électriques avec la température de recuit et l’épaisseur de Cu. Lors des mesures à Effet Hall, la température maximale de recuit est limitée à 400 °C, étant donné que les mesures effectuées sur les échantillons recuits à 500 °C n’ont pas donné de réponses exploitables. La résistivité électrique, la densité des porteurs et la mobilité Hall des échantillons avant et après recuit à 400 °C sont illustrés sur la figure (V.10) et leurs valeurs numériques sur le Tableau (V.2).

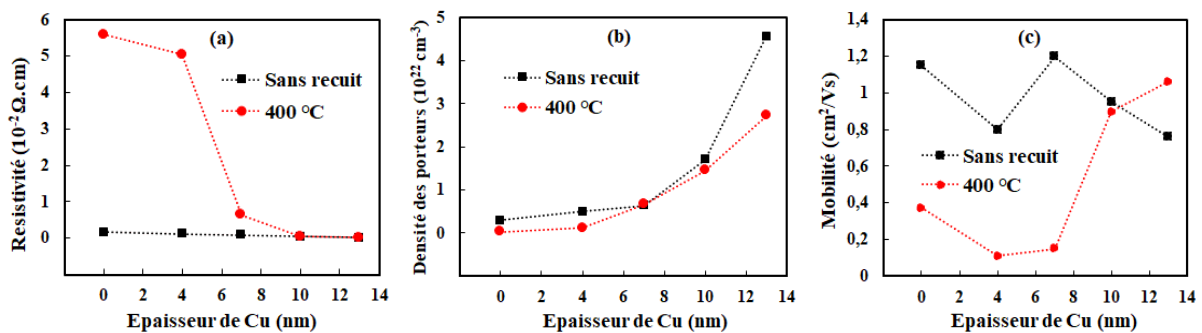


Figure V.10 : (a) résistivité, (b) densité des porteurs et (c) mobilité des monocouches d’AZO et des multicouches AZO/Cu/AZO en fonction de l’épaisseur de Cu, pour différentes températures de recuit.

A partir de la figure (V.10 (a)), on observe que la résistivité augmente après le recuit, tout en diminuant avec l’épaisseur de Cu pour les températures considérées. Cependant, la densité des porteurs (figure V.10 (b)) diminue après le recuit, tout en augmentant avec l’épaisseur de Cu. Cependant, cette augmentation est moins rapide à 400°C qu’avant recuit. La résistivité électrique à 400 °C diminue rapidement lorsque l’épaisseur de Cu passe de 0 à 7 nm, et en douceur au-delà. La résistivité de la monocouche d’AZO a subi une augmentation importante après recuit la faisant passer de $1,73 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ à $5,6 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$, tandis que la résistivité des multicouches pour 10 et 13 nm d’épaisseur de Cu n’ont presque pas changés avec le recuit. Le rétrécissement rapide de l’écart entre les résistivités des échantillons recuits et ceux sans recuit, à mesure que l’épaisseur de Cu augmente, est due à l’apport de plus en plus important de la couche métallique en électrons libres dans la structure multicouche [16, 36, 37], et à la prépondérance de cette couche dans la détermination de la conductivité de la structure totale.

Une telle stabilité de la résistivité vis-à-vis de la température de recuit aux épaisseurs élevées de Cu indique que les couches minces supérieures d’AZO de 65 nm composant les structures multicouches et enveloppant ces couches de Cu sont capables de protéger en partie le cuivre d’une éventuelle oxydation après un recuit dans l’air à 400°C [16]. Ceci contribue à

la préservation de l'essentiel des caractéristiques électriques des couches de Cu aux épaisseurs élevées et des structures multicouches correspondantes. Ainsi, malgré les modifications des caractéristiques électriques des couches d'AZO après recuit, le poids de celles-ci n'est pas prépondérant devant celui des couches épaisses de Cu dans la détermination de la résistivité totale des structures multicouches.

Pour des épaisseurs de Cu inférieures à 13 nm, la mobilité des porteurs diminue après recuit, tandis qu'à 13 nm elle augmente. Guillén et al. [38] et Chu et al. [7] ont rapporté une diminution de la mobilité en fonction de la température de recuit dans des atmosphères d'air et d'oxygène.

On constate que les meilleures propriétés électriques des monocouches d'AZO et des structures multicouches AZO/Cu/AZO sont obtenues sur les échantillons sans recuit. En effet, lorsqu'on effectue un recuit sous atmosphère d'air, les atomes d'oxygène et d'azote peuvent être incorporés dans les films, particulièrement au niveau des joints de grains, et formant des composés de AlO_x ou AlN_x [39, 40]. Cela conduit à la réduction des défauts de type donneurs, tels que l'Al interstitiel (Al_i), le zinc interstitiel Zn_i et les lacunes d'oxygènes (V_o) [16, 40, 41], faisant augmenter la résistivité des couches d'AZO et diminuer leur densité de porteurs. Ce mécanisme est régulièrement rapportée dans la littérature [16, 38, 42, 43]. Les auteurs ont indiqué que les processus d'oxydation/nitruration sont les principales causes de l'augmentation de la résistivité et de la diminution de la densité des porteurs lors du recuit de l'AZO dans l'air, et que les espèces adsorbées présentes aux joints de grains forment des complexes qui conduisent à l'élévation de la barrière de potentiel, ce qui entrave le mouvement des porteurs, réduisant ainsi leur mobilité [44].

Il a également été rapporté par Lin et al. [5] que le Cu possède un grand coefficient de diffusion, impliquant la diffusion rapide des atomes de Cu vers les couches d'AZO durant le recuit, ce qui peut constituer des défauts supplémentaires à travers lesquels les porteurs peuvent être diffusés par des centres de diffusion ionisés, entraînant une détérioration de la mobilité [45]. Tong et al. [44] et Ahn et al. [40], ont par exemple rapporté une augmentation de la résistivité et une diminution de la densité et de la mobilité des porteurs dans les couches minces d'AZO après des recuits dans, respectivement, une atmosphère d'air à 300 °C et d'oxygène à 400°C. Ainsi, la valeur de la température de recuit conduisant à une augmentation de la résistivité peut varier en fonction des paramètres de dépôt et du temps de chauffage [38, 42-46]. Chu et al. [7] ont également rapporté une détérioration des propriétés électriques des multicouches AZO/Cu/AZO après un recuit sous atmosphère d'oxygène.

En calculant la figure de mérite (F_{OM}) [47], les valeurs obtenues sont présentées sur le tableau (V.2). Nous observons une diminution de la figure de mérite de tous les échantillons après recuit à 400 °C.

Tableau V.2 : Résistivité, densité des porteurs, mobilité, transmittance moyenne et figure de mérite des films AZO/Cu/AZO en fonction de la température de recuit et de l'épaisseur des structures AZO/Cu/AZO.

Température de recuit (°C)	Épaisseur de AZO/Cu/AZO (nm)	Résistivité ($10^{-4} \Omega\text{cm}$)	Densité des porteurs (10^{21}cm^{-3})	Mobilité Hall ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	Transmittance moyenne (%)	F_{OM} ($10^{-3} \Omega^{-1}$)
Sans recuit	65/0/65	17.32	3.00	1.15	82.66	1.12
	65/4/65	12.50	5.04	0.80	78.45	0.94
	65/7/65	8.50	6.35	1.20	75.04	0.91
	65/10/65	4.15	17.10	0.95	72.11	1.28
	65/13/65	2.05	45.65	0.76	70.01	1.97
400	65/0/65	559	0.30	0.37	84.37	0.042
	65/4/65	504	1.14	0.11	77.46	0.020
	65/7/65	63.7	6.70	0.15	74.16	0.110
	65/10/65	4.81	14.5	0.89	70.24	0.850
	65/13/65	2.16	27.2	1.06	68.38	1.480
500	65/0/65	630	0.09	1.03	84.54	0.038
	65/4/65	-	-	-	81.54	-
	65/7/65	-	-	-	79.63	-
	65/10/65	-	-	-	73.82	-
	65/13/65	-	-	-	71.11	-

En effet, la meilleure valeur de la figure de mérite à 400 °C est de $1,48 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ obtenue avec la structure multicouche d'AZO/Cu (13nm)/AZO avec une résistivité de $2,16 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ et une transmittance moyenne dans la région visible de 68,38%, tandis que la meilleur valeur de la figure de mérite avant recuit est de $1,97 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ obtenue avec la même structure avec une résistivité de $2,05 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ et une transmittance moyenne de 70%. On peut finalement conclure que le recuit dans l'air a fait détériorer les propriétés électriques et les performances TCO des monocouches d'AZO et des structures multicouches AZO/Cu/AZO.

V.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons opérés des traitements thermiques sur les monocouches d'AZO et les structures multicouches AZO/Cu/AZO, déjà préparés et étudiés au chapitre IV, et nous avons décrits et discutés les principaux résultats obtenus sur l'effet de la température de recuit (400 et 500 °C) sur les propriétés physiques de ces films en utilisant différentes techniques de caractérisation.

Les analyses de DRX ont révélé qu'après recuit, tous les films ont montré une amélioration de la cristallisation de la phase wurtzite hexagonale, se traduisant par une augmentation de la taille des cristallites avec les plus grandes tailles obtenues à 500 °C. Cependant, à 500 °C, la monocouche d'AZO présente exceptionnellement une orientation

préférentielle selon le plan (100), tandis que tous les autres échantillons ont présenté une orientation préférentielle selon le plan (002), quelle que soit la température de recuit. De même, des pics de diffraction correspondants au plan (111) de Cu et au plan (111) de CuO ont été observés à 500 °C sur les diagrammes de toutes les structures multicouches, ce qui a démontré la cristallisation des couches métalliques de Cu et leur oxydation partielle. L'analyse des contraintes résiduelles a montré que ces dernières sont passées de contrainte en compressions avant recuit aux contraintes en tension après recuit.

Les résultats de transmittance ont montré que la monocouche d'AZO présente une transmittance légèrement croissante avec la température de recuit dans la région du visible (400–700 nm), avec des valeurs supérieures à celles des structures multicouches AZO/Cu/AZO. Les transmittances moyennes des structures multicouches ont montré une détérioration après le recuit à 400 °C, puis une amélioration après le recuit à 500 °C donnant les plus fortes transmittances à cette température. La transmittance dans le NIR des structures multicouches AZO/Cu/AZO à 500 °C ne dépend pas beaucoup de l'épaisseur de Cu. Nous avons démontré que l'énergie de la bande interdite (E_g) diminue en fonction de la température de recuit.

L'analyse de PL a montré que tous les spectres sont composés d'une intense émission UV et de deux faibles émissions visibles centrées à 469 et 540 nm. L'augmentation de la température de recuit a induit une augmentation de l'intensité d'émission UV et à une diminution de l'émission visible. L'augmentation de l'épaisseur de Cu a provoqué une dégradation de d'émission UV pour les températures considérées.

Les mesures par Effet Hall ont révélé que la résistivité a augmenté après le recuit, tandis que la densité des porteurs a diminué. Le calcul de la figure de mérite a montré une diminution de celle-ci pour tous les échantillons après recuit à 400 °C. Ainsi, cette étude nous a permis de mettre en évidence l'impact de la température de recuit dans l'air dans la monocouche d'AZO et les structures multicouches AZO/Cu/AZO. En effet, nous avons montré que le recuit dans l'air conduit à la dégradation des propriétés électriques des monocouches d'AZO et des structures multicouches AZO/Cu/AZO, et la structure multicouche AZO/Cu(13nm)/AZO d'avant recuit demeure celle qui offre les meilleures performances TCO.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

La manipulation de la lumière, aussi bien sa transmission et son extraction que son émission, est un élément clé dans le développement de matériaux pour la photonique et l'optoélectronique. Les travaux de recherche présentés dans cette thèse s'inscrivent dans le contexte d'une quête continue de développer de nouveaux matériaux, efficaces et à moindre coût, nécessaires pour ces domaines très porteurs et en plein essor. Ainsi, l'étude des propriétés optiques et électriques des films de ZnO et de AZO, mais aussi le développement de nouvelles structures AZO/Cu/AZO qui constitue une voie alternative prometteuse pour remplacer l'oxyde d'étain et d'indium comme électrode transparente et conductrice (TCO) a été le sujet central de cette thèse.

Dans le premier chapitre, une première partie a été consacrée à l'état de l'art et à des généralités sur l'oxyde de zinc. Une synthèse de ces principales propriétés cristallines, optiques ou encore électriques nous a permis de présenter les avantages de ce matériau semi-conducteur de type *n*. Une attention particulière a été réservée à ses propriétés de luminescences et optoélectroniques. Nous avons également présenté les différents processus de recombinaisons radiatives dans le ZnO et décrit ses spectres de photoluminescence ainsi que le rôle des défauts dans la luminescence visible. Nous avons également décrit les structures multicouches AZO/Cu/AZO comme alternative pour améliorer les propriétés des monocouches de ZnO ou AZO.

Dans le deuxième chapitre nous avons présenté les différentes techniques de préparation de couches minces à savoir les techniques par voie chimique et les techniques par voie physiques. Parmi ces techniques, nous avons détaillé le dépôt par la pulvérisation cathodique magnétron, que nous avons utilisé pour la réalisation des différents échantillons. Nous avons également présenté la procédure expérimentale et les paramètres de dépôt utilisés pour la préparation des couches minces de ZnO, d'AZO et des structures multicouches AZO/Cu/AZO. Ensuite, nous avons décrit les différentes techniques de caractérisation utilisées comme la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage, la microscopie à force atomique, la spectrométrie UV-visible, la spectroscopie de photoluminescence et l'effet Hall pour analyser, respectivement, les propriétés microstructurales, morphologiques, topographiques, optiques, de photoluminescence et électriques des échantillons préparés.

Le troisième chapitre a été consacré à l'étude des effets du type de substrat et de l'épaisseur de dépôt sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et en particulier de luminescence, des films minces de ZnO élaborés. Les résultats obtenus ont montré que tous les films minces de ZnO présentent une structure wurtzite hexagonale avec une orientation préférentielle le long de l'axe c . Il a également été constaté que l'épaisseur du film et la nature du substrat ont affecté de manière significative la cristallinité des films, les intensités du pic (002) ainsi que la taille des cristallites. Les analyses par MEB et AFM ont révélé que la morphologie, la forme des grains et la rugosité de surface des films de ZnO sont dépendants de l'épaisseur du film et du type de substrat. Les échantillons préparés sur les substrats de quartz ont présenté les plus faibles rugosités de surface, pour toutes les épaisseurs déposées (150 et 300 nm). Les mesures UV-vis ont mis en évidence le fait que parmi tous les films préparés, ceux déposés sur le quartz présentent, pour les deux épaisseurs de dépôt, les transmittances moyennes les plus élevées dans la région visible. Cependant, l'augmentation de l'épaisseur du film a conduit à un décalage vers le rouge de la bande interdite du ZnO pour les deux substrats. Les spectres PL des films de ZnO de 150 nm d'épaisseur, préparés sur les substrats transparents, ont montré une intense émission UV et deux faibles bandes centrées sur les régions du bleu et du rouge. Tandis que le film préparé sur le substrat de SiO₂/Si a donné les plus faibles émissions dans l'UV et le visible. L'augmentation de l'épaisseur des films préparés sur les substrats transparents, de 150 à 300 nm, a provoqué une forte diminution de l'intensité d'émission UV, et l'émergence d'une large et intense bande dans le violet. Cette étude a révélé que dans le cas de substrats transparents, les faibles épaisseurs de ZnO favorisent l'émission dans UV alors que les fortes épaisseurs favorisent l'émission dans le visible. Elle a aussi permis de conclure que le quartz peut être utilisé comme substrat potentiel pour le dépôt de couches minces dans des applications nécessitant des propriétés de luminescences améliorées.

Le quatrième chapitre a été dédié à l'étude de l'influence de la nature du substrat et de l'épaisseur de la couche métallique de Cu sur les propriétés des structures multicouches AZO/Cu/AZO. L'analyse DRX a montré que tous les films préparés présentent une structure wurtzite hexagonale de ZnO avec une orientation préférentielle du plan (002). Les tailles des cristallites les plus élevées ont été obtenues avec 7 nm d'épaisseur de Cu pour les deux types de substrats. Cependant, une meilleure cristallinité a été obtenue avec le substrat de quartz. Les images AFM ont révélées que la rugosité de surface des multicouches AZO/Cu/AZO est plus faible que celle de la monocouche d'AZO. Les résultats de transmittance ont montré que tous les films préparés présentent une transmittance moyenne comprise entre 69 et 83% dans le

domaine du visible, tout en diminuant avec l'augmentation de l'épaisseur de Cu. L'énergie de la bande interdite obtenue est de l'ordre de 3.45 quel que soit le type de substrat utilisé et ne dépend pas non plus de l'épaisseur de Cu. Les mesures de PL ont montrés que tous les échantillons analysés présentent deux principales émissions UV centrées à 378 nm et 388 nm et une émission mineure à 397 nm. Cependant, les intensités de PL se sont avérées légèrement plus élevées sur le substrat de quartz et ont montré une diminution avec l'augmentation de l'épaisseur de Cu, dans le cas des deux substrats. Les mesures à Effet Hall ont révélé que les échantillons préparés sur le quartz présentent de plus faibles résistivités et de plus fortes densités de porteurs, avec une diminution de la résistivité et une augmentation de la densité des porteurs en fonction de l'épaisseur de Cu, pour les deux types de substrat. Cette étude a permis de conclure que la structure multicouche AZO/Cu/AZO préparée sur le verre avec 13 nm d'épaisseur de Cu présente les meilleures performances avec une figure de mérite de $1,97 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ pour une résistivité de $2,05 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ et une transmittance moyenne dans le visible de 70% mesurée par rapport à l'air.

Dans le cinquième chapitre, nous avons effectué des traitements thermiques à l'air sur les monocouches d'AZO et les multicouches AZO/Cu/AZO. Les propriétés structurales, optiques et électriques des échantillons recuits à 400 et 500 °C ont été comparées à celles des échantillons sans recuit (décrits dans le chapitre IV). Les analyses DRX ont révélé qu'après recuit, tous les films ont démontré une amélioration des propriétés structurales avec une augmentation de la taille des cristallites. Nous avons également constaté sur les diagrammes DRX une apparition des phases cristalline de Cu et de CuO à 500 °C. Les résultats de transmittance dans le visible ont montré que celle des structures multicouches AZO/Cu/AZO se dégrade à 400 °C puis s'améliore à 500°C pour atteindre les valeurs maximales de 81,54 ; 79,63 ; 73,82 et 71,11 % avec respectivement 4, 7, 10 et 13 nm d'épaisseur de Cu. L'énergie de la bande interdite (E_g) a présenté une diminution avec la température de recuit. L'analyse de PL a montré que l'augmentation de la température de recuit a conduit à une augmentation de l'émission UV et à une diminution de l'émission visible. Les mesures par effet Hall ont révélé que la résistivité a augmenté après le recuit sauf pour les épaisseurs élevées de Cu (10 et 13 nm). Enfin, la figure de mérite a présenté une diminution avec la température de recuit, quelle que soit l'épaisseur de Cu. Cette étude nous a permis de conclure que le recuit dans l'air conduit à la dégradation des propriétés électriques des multicouches AZO/Cu/AZO.

Ce travail de recherche a finalement permis de mettre en évidence l'effet du type de substrat, de l'épaisseur ainsi que du recuit sur les propriétés structurales, électriques et optiques

des films de AZO en monocouche et des structures multicouches AZO/Cu/AZO. Ainsi, d'après nos résultats, les structures (AZO/Cu/AZO) peuvent être utilisées comme électrode transparente et conductrice pour remplacer l'ITO. Toutefois, à l'issue de ces travaux de thèse et compte tenu des résultats obtenus, différentes perspectives peuvent être mise en place. D'une part, il serait intéressant d'étudier l'effet du recuit sur les propriétés de luminescence du ZnO. D'autre part, il serait très intéressant de varier l'épaisseur des films d'AZO pour l'épaisseur optimale de Cu. L'utilisation d'autres métaux comme l'argent (Ag) et l'Or (Au), pour leurs excellentes propriétés électriques et plasmoniques notamment comme nanoparticules, peut être envisagée dans les structures multicouches AZO-métal-AZO. Enfin, il serait extrêmement intéressant de réaliser les monocouches et les multicouches qui présentent les propriétés optoélectroniques optimales sur des substrats flexibles (polymères), en vue de développer une nouvelle génération de TCO pour l'optoélectronique et la photonique flexibles.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références du chapitre I

- [1] Ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoç, A comprehensive review of ZnO materials and devices, *J. Appl. Phys.* **98** (2005) 041301.
- [2] Z.R. Vakulov, E.G. Zambourg, D.A. Khakhulin, O.A. Agreev, Thermal stability of ZnO thin films fabricated by pulsed laser deposition, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **66** (2017) 21–25.
- [3] J.J. Reinoso, C.M.A. Docia, V.Z. Ramirez, J.F.F. Lozano, Hierarchical nano ZnO-micro TiO₂ composites: High UV protection yield lowering photodegradation in sunscreens, *Ceram. Int.* **44** (2018) 2827–2834.
- [4] S. Keethana, A. Kumar, Potential risks and benefits of zinc oxide nanoparticles: a systematic review, *Crit. Rev. Toxicol.* **50** (2020) 47–71.
- [5] C. Klingshirn et al, *Zinc Oxide: From Fundamental Properties Towards Novel Applications*, Springer H. London, New york, (2010).
- [6] T. Hanada, *Basic properties of ZnO, GaN, and related materials, Oxide and Nitride Semiconductors*. Springer, Berlin, Heidelberg (2009) 1–19.
- [7] R. Siddheswaran, R. Medlín, C.E. Jeyanthi, S.G. Raj, R.V. Mangalaraja, Structural, morphological, optical and magnetic properties of RF sputtered Co doped ZnO diluted magnetic semiconductor for spintronic applications, *Appl. Phys. A* **125** (2019) 592.
- [8] 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, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **118** (2020) 105217.
- [9] R.C Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, Chemical Rubber Co., Cleveland, OH (1971) 528–529.
- [10] M. Caglar, Y. Caglar, S. Ilican, The determination of the thickness and optical constants of the ZnO crystalline thin film by using envelope method, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **8** (2006) 1410.
- [11] <https://www.epfl.ch/schools/sb/sph/wp-content/uploads/SpectOpt.pdf>

- [12] D. Mendil, F. Challali, T. Touam, R. Boufnik, M. Benaicha, A. Chelouche, S. Ouhenia, D. Djouadi, Substrate type influence on rf sputtered AZO thin film physical properties, 4th International Symposium on Materials and sustainable Development, 12–14 november, Boumerdes – Algeria (2019).
- [13] K. Alberi, M.B. Nardelli, A. Zakutayev et al., The 2019 materials by design roadmap, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **52** (2019) 013001.
- [14] H. R. Philipp, H. Ehrenreich, Optical Properties of Semiconductors, *Phys. Rev.* **129** (1963) 1550.
- [15] R.A. Smith, « Semiconductors », Cambridge University Press, London (1978) 291.
- [16] S. Raimi, The theory of plasma oscillations in metals, *Rep. Prog. Phys.* **20** (1957).
- [17] B. Wang, L. Gallais, A theoretical investigation of the laser damage threshold of metal multi-dielectric mirrors for high power ultrashort applications, *Opt. Express* **21** (2013) 14698–14711.
- [18] G.K. Dalapati, S. Masudy-Panah, S.T. Chua, M. Sharma, T.I. Wong, H.R. Tan, D. Chi, Color tunable low cost transparent heat reflector using copper and titanium oxide for energy saving application, *Sci. Rep.* **6** (2016) 1–14.
- [19] D.S. Ghosh, L. Martinez, S. Giurgola et al, Widely transparent electrodes based on ultrathin metals,” *Opt. Lett.* **34** (2009) 325–327.
- [20] D. Vogel, P. Krüger, J. Pollmann, Ab initio electronic-structure calculations for II–VI semiconductors using self-interaction-corrected pseudopotentials, *Phys. Rev. B*, **52** (1995) 14316–14319.
- [21] D.C. Reynolds, D.C. Look, B. Jogai, C.W. Litton, G. Cantwell, W.C. Harsch, Valence-band ordering in ZnO, *Phys. Rev. B*, **60** (1999) 2340–2344.
- [22] J.H Lin, W.R Liu, Y.C Lin, H.J Su, H.R Chen, C.Y. Tsai, WF Hsieh, Room temperature excitonic dynamics of non-polar a-plane ZnO epilayers, *AIP Adv.* **6** (2016) 095222.
- [23] P.A. Rodnyi, I.V. Khodyuk, Optical and luminescence properties of zinc oxide, *Opt. Spectrosc.* **111** (2011) 776–785.
- [24] M.D. McCluskey, S.J. Jokela, Defects in ZnO, *J. Appl. Phys.* **106** (2009) 10.
- [25] L.S.M. Judith, L.M.M. Driscoll, ZnO – nanostructures, defects, and devices, *Mater. Today*, **10** (2007) 40–48.
- [26] S. Vyas, A Short Review on Properties and Applications of Zinc Oxide Based Thin Films and Devices, *Johnson Matthey Technol. Rev.* **64** (2020) 202–218.
- [27] J. M. Hvam, Exciton interaction in photoluminescence from ZnO. *Phys. Status Solidi B*, **63** (1974) 511–517.

- [28] M.H. Kim, Origin of efficiency droop in GaN-based light-emitting diodes, *Appl. Phys. Lett.* **91** (2007) 183507–183509.
- [29] K. Reimann, M. Steube, D. Fröhlich, S.J. Clarke, Exciton binding energies and band gaps in GaN bulk crystals, *J. Cryst. Growth*, **189** (1998) 652–655.
- [30] P. Marotel, Spectroscopie optique de l'oxyde de zinc, Thèse de doctorat, Université de Grenoble, (2011).
- [31] S.A. Chevtchenko, J.C. Moore, Ü.Özgül, X.Gu, A.A. Baski, H.Morkoç, B.Nemeth, J.E. Nause, Comparative study of the (0001) and (0001⁻) surfaces of ZnO, *Appl. Phys. Lett.*, **89** (2006) 182111.
- [32] A.H. Kitai, Solid state luminescence. Chapman & hall edition, (1993).
- [33] S. Vempati, J. Mitra, P. Dawson, One-step synthesis of ZnO nanosheets: a blue white fluorophore, *Nanoscale Res. Lett.*, **7** (2012) 470.
- [34] F. Kayaci, S. Vempati, I. Donmez, N. Biyikli, T. Uyar, Role of zinc interstitials and oxygen vacancies of ZnO in photocatalysis: a bottom-up approach to control defect density, *Nanoscale*, **6** (2014) 10224–10234.
- [35] Y.W. Heo, D.P. Norton, S.J. Pearton, Origin of green luminescence in ZnO thin film grown by molecular-beam epitaxy, *J. Appl. Phys.* **98** (2005) 073502.
- [36] K. Bandopadhyay, J. Mitra, Zn interstitials and O vacancies responsible for n-type ZnO: what do the emission spectra reveal?, *RSC Adv.* **5** (2015) 23540–23547.
- [37] M. Willander, O. Nur, J.R. Sadaf, M.I. Qadir, S. Zaman, A. Zainelabdin, N. Bano, I. Hussain, Luminescence from Zinc Oxide Nanostructures and Polymers and their Hybrid Devices, *Materials* **3** (2010) 2643–2667.
- [38] C. Guillaume, Croissance, photoluminescence et électroluminescence de films de ZnO dopé terres rares, *Physique [physics]*. Normandie Université, (2019).
- [39] S. Naghdi, K.Y. Rhee, D. Hui, S.J. Park, A Review of Conductive Metal Nanomaterials as Conductive, Transparent, and Flexible Coatings, Thin Films, and Conductive Fillers: Different Deposition Methods and Applications, *Coatings*, **8** (2018) 278.
- [40] P. Meng, S. Gu, J. Wang, J. Hu, J. He, Improving electrical properties of multiple dopant ZnO varistor by doping with indium and gallium, *Ceram. Int.* **44** (2018) 1168–1171.
- [41] R. Kumar, N. Khare, Temperature dependence of conduction mechanism of ZnO and Co-doped ZnO thin films, *Thin Solid Films*, **516** (2008) 1302–1307.
- [42] K. Ellmer, A. Klein, B. Rech, *Transparent Conductive Zinc Oxide Basics and Applications in Thin Film Solar Cells*, Springer, (2008).

- [43] V. Musat, B. Teixeira, E. Fortunato, R.C.C. Monteiro, P. Vilarinho, Effects of doping concentration and annealing temperature on properties of highly-oriented Al-doped ZnO films, *Surf. Coat. Technol.* **180** (2004) 659–662.
- [44] https://www.tibtech.com/conductivite.php?lang=fr_FR
- [45] J. Garnier, Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray cvd assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques, Arts et Métiers ParisTech, (2009).
- [46] http://ressources.univ-lemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/physique/02b/cours_elec/semicon.pdf
- [47] <https://www.autoled.fr/informations-techniques-autoled/>
- [48] K. Ellmer, Resistivity of polycrystalline zinc oxide films: current status and physical limit, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34** (2001) 3097.
- [49] R. Al-Asmar, G. Ferblantier, F. Mailly, P.G 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.
- [50] E. Burstein, Anomalous Optical Absorption Limit in InSb, *Phys. Rev.* **93** (1954) 632.
- [51] T. Coutts et al, “Characterization of transparent conducting oxides, *MRS Bull.*, (2000).
- [52] J. Dekkers, Transparent conducting oxides on polymeric substrates by Pulsed Laser Deposition, University of Twente, Enschede, The Netherlands, (2007).
- [53] B. Thangaraju, Structural and electrical studies on highly conducting spray deposited fluorine and antimony doped SnO₂ thin films from SnCl₂ precursor, *Thin Solid Films*, **402** (2002) 71.
- [54] M. Chen, Z.L. Pei, X. Wang, Y.H. Yu, X.H. Liu, C. Sun, L.S. Wen, Intrinsic limit of electrical properties of transparent conductive oxide films, *J. Phys D* **33** (2000) 2538.
- [55] G. Haacke, New figure of merit for transparent conductors, *J. Appl. Phys.* **47** (1976) 4086–4089.
- [56] K. Ellmer, R. Mientus, S. Seeger, *Metallic oxides (ITO, ZnO, SnO₂, TiO₂) Transparent Conductive Materials: Materials, Synthesis, Characterization, Applications* (2018) 31–80.
- [57] J. Vasudevan, S. J. Jeyakumar, B. Arunkumar, M. Jothibas, A. Muthuvel, S. Vijayalakshmi, Optical and magnetic investigation of Cu doped ZnO nanoparticles synthesized by solid state method, *Mater. Today*, **48** (2022) 438–442.

- [58] B. Salameh, A.M. Alsmadi, M. Shatnawi, Effects of Co concentration and annealing on the magnetic properties of Co-doped ZnO films: Role of oxygen vacancies on the ferromagnetic ordering, *J. Alloys Compd.*, **835** (2020) 155287.
- [59] M. Gabás, A.L. Cánovas, J.L.C. Krämer et al., Differences in n-type doping efficiency between Al- and Ga-ZnO films, *J. Appl. Phys.* **113** (2013) 163709.
- [60] B.G. Shohanya, A.K. Zak, Doped ZnO nanostructures with selected elements - Structural, morphology and optical properties: A review, *Ceram. Int.* **46** (2020) 5507–5520.
- [61] R.A. Afre, N. Sharma, M. Sharon, M. Sharon, Transparent Conducting Oxide Films for Various Applications: A Review, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **53** (2018) 79–89.
- [62] 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.
- [63] Y. Zhu, Y. Wu, F. Cao et al. Ga-concentration-dependent optical and electrical properties of Ga-doped ZnO thin films prepared by low-temperature atomic layer deposition. *J Mater Sci: Mater Electron*, **33** (2022) 5696–5706.
- [64] Z. Ye, H. He, L. Jiang, Co-doping: an effective strategy for achieving stable p-type ZnO thin films, *Nano Energy*, **52** (2018) 527–540.
- [65] A. Janotti, C. G. Van de Walle, Native point defects in ZnO, *Phys. Rev. B*, **76** (2007) 165202.
- [66] Y. Zhao, H. Yang, Y. Xiao, P. Yang, A pathway for ZnO p-type transformation and its performance in solar cells, *Sol. Energy*, **231** (2022) 889–896.
- [67] Q. Li, M. Ying, Z. Liu, L. Yang, Q. Chen, The low temperature growth of stable p-type ZnO films in HiPIMS, *Plasma Sci. Technol.* **23** (2021) 095503.
- [68] <https://energieplus-lesite.be/theories/photovoltaique6/effets-photoelectrique-et-electroluminescent/>
- [69] J. Borah, B.K. Sarma, Design strategy and interface chemistry of ageing stable AZO films as high quality transparent conducting oxide, *J. Colloid Interface Sci.* **582** (2021) 1041–1057.
- [70] J. Jang, Y. Kang, D. Cha, J. Bae, S. Lee, Thin-Film Optical Devices Based on Transparent Conducting Oxides: Physical Mechanisms and Applications, *Crystals* **9** (2019) 192.

- [71] O.S. Sobrado, M.J. Mendes, T. Mateus, J. Costa, D. Nunes, H. Aguas, E. Fortunato, R. Martins, Photonic-structured TCO front contacts yielding optical and electrically enhanced thin-film solar cells, *Sol. Energy*, **196** (2020) 92–98.
- [72] S. Zaabat, F. Challali, M. Chakaroun, B. Boudined, A. Boudriouab, Investigation and comparison of electrical and optical properties of RF sputtered Cu doped ZnO and ZnO/Cu/ZnO multilayer films, *J. New Technol. Mater.* **9** (2019) 45–50.
- [73] E. Aydin, N.D. Sankir, AZO/metal/AZO transparent conductive oxide thin films for spray pyrolyzed copper indium sulfide based solar cells, *Thin Solid Films* **653** (2018) 29–36.
- [74] K. Gao, H. Shen, Q. Wei, Y. Liu, I. Ahmad, Reduced thermal effect of AZO/Cu/AZO infrared filter film for solar cell, *Opt. Mater.* **110** (2020) 110534.
- [75] C.P Huang, J.Q Li, Q.J Wang, X.G Yin, Y.Y Zhu, Light reflection from a metal surface with subwavelength cavities, *Appl. Phys. Lett.* **93** (2008) 081917.
- [76] J.C.C. Fan, F.J. Bachner, G.H. Foley, P.M. Zavracky, Transparent heat-mirror films of TiO₂/Ag/TiO₂ for solar energy collection and radiation insulation, *Appl. Phys. Lett.* **25** (1974) 693–695.
- [77] J.H. Kwon, S. Choi, Y. Jeon, H. Kim, K.S. Chang, K.C. Choi, Functional design of dielectric–metal–dielectric-based thin-film encapsulation with heat transfer and flexibility for flexible displays, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** (2017) 27062–27072.
- [78] Y. Li, M. Wu, Y. Sun, S. Yu, High-performance flexible transparent conductive thin films on PET substrates with a CuM/AZO structure, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **30** (2019) 13271–13279.
- [79] W.H. Kim, W.J. Maeng, M.K. Kim, H. Kim, Low pressure chemical vapor deposition of aluminum-doped zinc oxide for transparent conducting electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **158** (2011) 495–499.
- [80] C. Weichan, L. Shuhua, Z. Xiao, W. Xianhui, Y. Xiaohong, Effect of Mo addition on microstructure and vacuum arc characteristics of CuCr50 alloy, *Vacuum*, **85** (2011) 943–948.
- [81] D.K. Sharma, S. Shukla, K.K. Sharma, V. Kumar, A review on ZnO: Fundamental properties and applications, *Mater. Today Proc.* **49** (2022) 3028–3035.
- [82] M.A. Borysiewicz, ZnO as a Functional Material, a review, *Crystals* **9** (2019) 505.
- [83] Z. Li, W. Liu, R. Wang, F. Chen, J. Chen, Y. Zhu, Z. Shi, C. Xu, Interface design for electrically pumped ultraviolet nanolaser from single ZnO-nanorod, *Nano Energy*, **93** (2022) 106832.

- [84] T. Pauporté, O. Lupan, J. Zhang, T. Tugsuz, I. Ciofini, F. Labat, B. Viana, View Author Information, Low-temperature preparation of Ag-doped ZnO nanowire arrays, DFT study, and application to light-emitting diode, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7** (2015) 11871–11880.
- [85] J. Yao, G. Lin, Z. Du, J. Liang, H. He, X. Shen, Y. Fu, Enhanced Photoelectric Properties of n-ZnO NWs/p-Si Heterojunction LEDs by Inserting an Insulating MgO Layer Using Sol–Gel Method, *Electron. Mater. Lett.* **17** (2021) 355–361.
- [86] C. Zhang, X. Zhu, F. Gao, L. Yang, W. Liu, Stable white emission and color-tunable electroluminescence achieved from n-ZnO/p-GaN nano-heterojunction decorated with CsPbBr₃ and CsPbI₃ quantum dots, *J. Lumin.* **244** (2022) 118691.
- [87] S.M. Mohammad, Z. Hassan, N.M. Abd-Alghafour, A.M.A. Ali, N.M. Ahmed, R. Abdalrheem, F.K. Yam, N. Afzal, Ultraviolet electroluminescence from flowers-like n-ZnO nanorods/p-GaN light-emitting diode fabricated by modified chemical bath deposition, *J. Lumin.* **226** (2020) 117510.
- [88] M. Liu, M. Jiang, Y. Liu, K. Tang, D.N. Shi, C. Kan, Wavelength-Tunable Green Light Sources Based on ZnO:Ga Nanowire/p-InGaN Heterojunctions, *ACS Appl. Nano Mater.* **4** (2021) 11168–11179.
- [89] S.D. Baek, Y.C. Kim, J.M. Myoung, Sb-doped p-ZnO quantum dots: Templates for ZnO nanorods homojunction white light-emitting diodes by low-temperature solution process, *Appl. Surf. Sci.* **480** (2019) 122–130.
- [90] H.Q. Le, S.J. Chua, Gallium and indium co-doping of epitaxial zinc oxide thin films grown in water at 90 °C, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44** (2011) 125104.
- [91] S.J. Pearton, F. Ren, Advances in ZnO-based materials for light emitting diodes, *Curr. Opin. Chem. Eng.* **3** (2014) 51–55.
- [92] E. Akman, Enhanced photovoltaic performance and stability of dye-sensitized solar cells by utilizing manganese-doped ZnO photoanode with europium compact layer, *J. Mol. Liq.* **317** (2020) 114223
- [93] S. Fay, J. Steinhauser, S. Nicolay, C. Ballif, Polycrystalline ZnO: B grown by LPCVD as TCO for thin film silicon solar cells, *Thin Solid Films*, **518** (2010) 2961–2966.
- [94] M-C Kao, H-Z Chen, S-L Young, C-C Lin, C-Y Kung, Structure and photovoltaic properties of ZnO nanowire for dye-sensitized solar cells. *Nanoscale Res. Lett.* **7** (2012) 1–6.
- [95] Y. Tian, Y. Zhang, Y. Lin et al., Solution-processed efficient CdTe nanocrystal/CBD-CdS hetero-junction solar cells with ZnO interlayer, *J Nanopart Res.* **15** (2013) 2053.

- [96] L. Gong, Z. Ye, J. Lu, L. Zhu, J. Huang, X. Gu, B. Zhao, Highly transparent conductive and near-infrared reflective ZnO:Al thin films, *Vacuum* **84** (2010) 947–952.
- [97] A. Rayerfrancis, P.B. Bhargav, N. Ahmed, S. Bhattacharya, B. Chandra, S. Dhara, Sputtered AZO Thin Films for TCO and Back Reflector Applications in Improving the Efficiency of Thin Film a-Si:H Solar Cells, *Silicon* **9** (2017) 31–38
- [98] K. Sun, D. Zhang, H. Yin, L. Cheng, H. Yuan, C. Yang, Preparation of AZO/Cu/AZO films with low infrared emissivity, high conductivity and high transmittance by adjusting the AZO layer, *Appl. Surf. Sci.* **578** (2022) 152051.
- [99] D. Miao, S. Jiang, S. Shang, Z. Chen, Highly transparent and infrared reflective AZO/Ag/AZO multilayer film prepared on PET substrate by RF magnetron sputtering, *Vacuum* **106** (2014) 1–4.
- [100] Z. Mirzaeifard, Z. Shariatinia, M. Jourshabani, S.M.R. Darvishi, ZnO Photocatalyst Revisited: Effective Photocatalytic Degradation of Emerging Contaminants Using S-Doped ZnO Nanoparticles under Visible Light Radiation, *Ind. Eng. Chem. Res.* **59** (2020) 15894–15911.
- [101] O.E. Baibara, M.V. Radchenko, V.A. Karpyna, A.I. Ievtushenko, A Review of the some aspects for the development of ZnO based photocatalysts for a variety of applications, *Phys. Chem. Solid State*, **22** (2021) 585–594.
- [102] R. Singh, S. Dutta, The role of pH and nitrate concentration in the wet chemical growth of nano-rods shaped ZnO photocatalyst, *Nano-Struct. Nano-Objects*, **18** (2019) 100250.
- [103] S. Vignesh, S. Suganthi, J.K. Sundar, V. Raj, P.R.I. Devi, Highly efficient visible light photocatalytic and antibacterial performance of PVP capped Cd:Ag: ZnO photocatalyst nanocomposites, *Appl. Surf. Sci.* **479** (2019) 914–929.
- [104] Y. Kang, F. Yu, L. Zhang, W. Wang, L. Chen, Y. Li, Review of ZnO-based nanomaterials in gas sensors, *Solid State Ion.* **360** (2021) 115544.
- [105] P.H. Phuoc, N.N. Viet, L.V. Thong, C.M. Hung, N.D. Hoa, N.V. Duy, H.S. Hong, N.V. Hieu, Comparative study on the gas-sensing performance of ZnO/SnO₂ external and ZnO–SnO₂ internal heterojunctions for ppb H₂S and NO₂ gases detection, *Sens. Actuators B Chem.* **334** (2021) 129606.
- [106] S-H Kwon, T-H Kim, S-M Kim, S. Oh, K-K Kim, Ultraviolet light-emitting diode-assisted highly sensitive room temperature NO₂ gas sensors based on low-temperature solution-processed ZnO/TiO₂ nanorods decorated with plasmonic Au nanoparticles, *Nanoscale*, **13** (2021) 12177–12184.

- [107] H. Wang, Y. Luo, B. Liu, L. Gao, G. Duan, CuO nanoparticle loaded ZnO hierarchical heterostructure to boost H₂S sensing with fast recovery, *Sens. Actuators B Chem.* **338** (2021) 129806.
- [108] S. Adesoye, K. Dellinger, ZnO and TiO₂ nanostructures for surface-enhanced Raman scattering-based bio-sensing: A review, *Sens. Bio-Sens. Res.* **37** (2022) 100499.
- [109] B. Ortiz-Casas, A. Galdámez-Martínez, J. Gutiérrez-Flores et al., Bio-acceptable 0D and 1D ZnO nanostructures for cancer diagnostics and treatment, *Mater. Today*, **50** (2021) 533-569.
- [110] M.L.M. Napi, A.F.A. Noorden, M.L.P. Tan, H. Jamaluddin, F.A. Hamid, M.K. Ahmad, U. Hashim, M.R. Ahmad, S.M. Sultan, Review—Three Dimensional Zinc Oxide Nanostructures as an Active Site Platform for Biosensor: Recent Trend in Healthcare Diagnosis, *J. Electrochem. Soc.* **167** (2020) 137501.
- [111] A. Barman, S. Bhattacharya, R. Majumder, A review on application of ZnO nano particles as biosensors, *J. Phys.: Conf. Ser.* **1797** (2021) 012044.
- [112] W. Ouyang, F. Teng, J.-H. He, X. Fang, Enhancing the Photoelectric Performance of Photodetectors Based on Metal Oxide Semiconductors by Charge-Carrier Engineering, *Adv. Funct. Mater.* **29** (2019) 1807672.
- [113] M.H. Tran, T. Park, J. Hur, Solution-processed ZnO:graphene quantum dot/Poly-TPD heterojunction for high-performance UV photodetectors, *Appl. Surf. Sci.* **539** (2021) 148222.

Références du chapitre II

- [1] D.S. Campbell, L.I. Maissel, R. Glang, Application of thin films, part IV, in Handbook of Thin-Film Technology, McGraw-Hill, New York, (1970).
- [2] K. Seshan, ed. Handbook of thin film deposition, William Andrew, (2012).
- [3] O.O. Abegunde, E.T. Akinlabi, O.P. Oladijo, S. Akinlabi, A.U. Ude, Overview of thin film deposition techniques, AIMS Mater. Sci. **6** (2019) 174–199.
- [4] N. Kaiser, Review of the fundamentals of thin-film growth, Appl. Opt. **41** (2002) 3053–3060.
- [5] https://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/semitech_en/kap_3/backbone/r3_6_1.html
- [6] E. Bauer, Phänomenologische theorie der kristallabscheidung an oberflächen. i. Z. Kristallogr. Cryst. Mater. **110** (1958) 372–394.
- [7] K.A. Lozovoy, A.G. Korotaev, A.P. Kokhanenko, V.V. Dirko, V.A. Voitsekhovskii, Kinetics of epitaxial formation of nanostructures by Frank–van der Merwe, Volmer–Weber and Stranski–Krastanow growth modes, Surf. Coat. **384** (2020) 125289.
- [8] F.K. Konan, B. Hartiti, H.T. Nkuissi, A. Boko, Optical-Structural Characteristic of i-ZnO thin films Deposited by chemical Route, J. Mater. Environ. Sci. **10** (2019) 1003–1010.
- [9] L. Xu, Y. Guo, Q. Liao, J. Zhang, D. Xu, Morphological control of ZnO nanostructures by electrodeposition, J. Phys. Chem. B, 109 (2005) 13519–13522.
- [10] N.T. Son, J.S. Noh, S. Park, Role of ZnO thin film in the vertically aligned growth of ZnO nanorods by chemical bath deposition. Appl. Surf. Sci. **379** (2016) 440–445.
- [11] D. Barreca, D. Bekermann, E. Comini, A. Devi, R.A. Fischer, A. Gasparotto, E. Tondello, 1D ZnO nano-assemblies by Plasma-CVD as chemical sensors for flammable and toxic gases, Sens. Actuators B Chem. **149** (2010) 1–7.
- [12] B.D. Yao, Y.F. Chan, N. Wang, Formation of ZnO nanostructures by a simple way of thermal evaporation, Appl. Phys. Lett. **81** (2002) 757–759.
- [13] R.R. Kumar, M.R. Sekhar, R. Laha, S.K. Pandey, Comparative studies of ZnO thin films grown by electron beam evaporation, pulsed laser and RF sputtering technique for optoelectronics applications, Appl. Phys. A, 126 (2020) 1–10.
- [14] Y. Zhang, Y. Yang, Y. Zhai, P. Zhang, Effect of negative substrate bias on the microstructure and mechanical properties of Ti–Si–N films deposited by a hybrid filtered cathodic arc and ion beam sputtering technique, Appl. Surf. Sci. **258** (2012) 6897–6901.

- [15] S. Golovynskyi, A. Ievtushenko, S. Mamykin, M. Dusheiko, I. Golovynska, O. Bykov, J. Qu, High transparent and conductive undoped ZnO thin films deposited by reactive ion-beam sputtering, *Vacuum*, **153** (2018) 204–210.
- [16] A. Barhoumi, G. Leroy, B. Duponchel, J. Gest, L. Yang, N. Waldhoff, S. Guermazi, Aluminum doped ZnO thin films deposited by direct current sputtering: structural and optical properties, *Superlattices Microstruct.* **82** (2015) 483–498.
- [17] P.K. Bhujbal, H.M. Pathan, Temperature dependent studies on radio frequency sputtered Al doped ZnO thin film, *Eng.* **10** (2020) 58–67.
- [18] H. Akazawa, Highly conductive, undoped ZnO thin films deposited by electron-cyclotron-resonance plasma sputtering on silica glass substrate. *Thin Solid Films*, **518** (2009) 22–26.
- [19] R. Tuyaerts, J. P. Raskin, J. Proost, Opto-electrical properties and internal stress in Al: ZnO thin films deposited by direct current reactive sputtering. *Thin Solid Films*, **695** (2020) 137760.
- [20] B. Barman, S.K. Swami, V. Dutta, Fabrication of highly conducting ZnO/Ag/ZnO and AZO/Ag/AZO transparent conducting oxide layers using RF magnetron sputtering at room temperature, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **129** (2021) 105801.
- [21] L. Qian, Y. Minju, L. Zhongwei, Y. Lizhen, C. Qiang, The low temperature growth of stable p-type ZnO films in HiPIMS, *Plasma Sci. Technol.* **23** (2021) 095503.
- [22] N. Abdellaoui, Rare earth luminescent thin film coupled with metallic nanostructure synthesized by PLD : study of the growth, the structure and the luminescence properties for down shifting application, thèse de doctorat (2015).
- [23] K. Kandpal, N. Gupta, Study of structural and electrical properties of ZnO thin film for Thin Film Transistor (TFT) applications, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **28** (2017) 16013–16020.
- [24] A. Iqbal, F. Mohd-Yasin, Reactive sputtering of aluminum nitride (002) thin films for piezoelectric applications: A review, *Sensors*, **18** (2018) 1797.
- [25] S.R. Dhage, A.C. Badgujar, Transparent conducting Al: ZnO thin films on large area by efficient cylindrical rotating DC magnetron sputtering, *J. Alloys Compd.* **763** (2018) 504–511.
- [26] M. Mickan, U. Helmersson, D. Horwat, Effect of substrate temperature on the deposition of Al-doped ZnO thin films using high power impulse magnetron sputtering, *Surf. Coat.* **347** (2018) 245–251.

- [27] A. Iqbal, K. Chaik, G. Walker, A. Iacopi, F. Mohd-Yasin, S. Dimitrijević, RF sputtering of polycrystalline (100), (002), and (101) oriented AlN on an epitaxial 3C-SiC (100) on Si(100) substrate, *J. Vac. Sci. Technol. A* **32** (2014) 401.
- [28] V.W. Gaede, “Tiefdruck Messungen” (low-pressure measurements) *Zeitschr. F. Techn. Physik*, vacuum gauge review paper, **12** (1934) 664.
- [29] J. E. Brittain, The magnetron and the beginnings of the microwave age. *Phys. Today*, **38** (1985) 60–67.
- [30] W. Berkhardt, R. Reineke, U.S. Patent No. 2,157,478. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office, (1939).
- [31] F. M. Penning, Coating by cathode disintegration. US Patent, **2** (146, 025) (1939).
- [32] F. M. Penning, Die Glimmentladung bei niedrigem Druck zwischen koaxialen Zylindern in einem axialen Magnetfeld, *physica*, **3** (1936) 873–894.
- [33] F. M. Penning, K. Nienhuis, Construction and applications of a new design of the Philips vacuum gauge, *Philips Techn. Rev. Netherlands*, **11** (1949).
- [34] J.A. Thornton, A.S. Penfold, Cylindrical magnetron sputtering, *Thin film processes*, **4** (1978) 75–113.
- [35] S. Schiller, U. Heisig, K. Goedicke, On the use of ring gap discharges for high-rate vacuum coating, *J. Vac. Sci. Technol.* **14** (1977) 815–818.
- [36] U. Seyfert, U. Heisig, G. Teschner, J. Strümpfel, 40 years of industrial magnetron sputtering in Europe, *Society of Vacuum Coaters 58th Annual Technical Conference*. (2015) 22–26.
- [37] L. Hughes, R. Lucariello, P. Blum, Production sputter metallization of exterior plastic automotive parts, *20th Annual Technical Conference of the Society of Vacuum Coaters* (1977) 15.
- [38] R. J. Hill, S. Nadel, M. Andreasen, History of large area coatings, in *50 Years of Vacuum Coating Technology and the growth of the Society of Vacuum Coaters*, DM Mattox and VH Mattox, editors, (2007) 21.
- [39] A. Anders, Discharge physics of high power impulse magnetron sputtering, *Surf. Coat. Technol.* **205** (2011) 1–9.
- [40] B. Tlili, Caractérisation de films durs multicouches élaborés par pulvérisation magnétron. Influence des conditions d'élaboration sur leurs propriétés, *Thèse de Doctorat* (2010).
- [41] <https://www.dentonvacuum.com/products/discovery/>
- [42] <https://www.adnano-tek.com/magnetron-sputtering-deposition-msd.html>

- [43] E. Despiau-Pujo, Plasmas Radiofréquence Basse Pression : Des sources aux Procédés, Journée du Réseau Plasma Froids, La Rochelle, France (2014).
- [44] A. Mazzi, Modeling and production of metal nanoparticles through laser ablation and applications to photocatalytic water oxidation, Thèse de Doctorat (2017)
- [45] P. Sigmund, Theory of sputtering. I. Sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets, *Phys. Rev.* **184** (1969) 383.
- [46] I. Langmuir, Collected works of Irving Langmuir (G. Suits ed.), Pergamon Press, Inc., New York, (1961).
- [47] J.J. Bessot, Dépôts par pulvérisation cathodique, *Trait. des métaux*, **1** (1985) 1–24.
- [48] S.M. Ahmed, P. Szymanski, M.A. El-Sayed, Y. Badr, L.M. El-Nadi, The photoluminescence properties of undoped & Eu-doped ZnO thin films grown by RF sputtering on sapphire and silicon substrates, *Appl. Surf. Sci.* **359** (2015) 356–363.
- [49] J. A. Thornton, High Rate Thick Film Growth, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **7** (1977) 239–260.
- [50] O. Abbas, Etude de la diffusion réactive entre Mn et Ge à l'échelle nanométrique pour des applications en spintronique, Thèse de Doctorat (2013).
- [51] A. Rahal, Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires, Thèse de Doctorat (2013).
- [52] 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.
- [53] C. Le Gressus, Microscopie électronique à balayage, *Techniques de l'Ingénieur* (1995).
- [54] https://www.gn-meba.org/tutorial/tutorial_meb.htm
- [55] G. Pletikapić, N.I DeNardis, Application of surface analytical methods for hazardous situation in the Adriatic Sea: Monitoring of organic matter dynamics and oil pollution, *Nat. Hazards Earth Syst. Sci.* **17** (2017) 31–44.
- [56] S.K. Arumugasamy, G. Chellasamy, S. Govindaraju, K. Yun, Chapter 30 - Recent developments in using atomic force microscopy in microbiology research: An update, *Recent Developments in Applied Microbiology and Biochemistry*, **2** (2021) 317–323.
- [57] E.P. DeGarmo, J.T. Black, R.A. Kohser, *Materials and Processes in Manufacturing*, John sWiley & Sons, (2011).
- [58] D. Nečas, P. Klapetek, Gwyddion: open-source software for SPM data analysis, *Cent. Eur. J. Phys.* **10** (2012) 181–188.

- [59] A. Yangui, Etude des propriétés optiques et structurales des matériaux hybrides organiques-inorganiques à base de Plomb : émission de lumière blanche, Thèse de Doctorat, (2016).
- [60] J. I. Pankove, Optical Processes in Semiconductors, Dover, New York, NY, USA, (1971).
- [61] B. Ullrich, C. Zhang, E. F. Schubert, J. E. Cunningham, and K. V. Klitzing, Transmission spectroscopy on sawtooth-doping superlattices, *Phys. Rev. B*, **39** (1989) 3776–3779.
- [62] B. K. Ridley, Quantum Processes in Semiconductors, Clarendon Press, Oxford University Press, New York, NY, USA, (1999).
- [63] H. Che, J. Huso, J.L. Morrison, D. Thapa, M. Huso, W.J. Yeh, M.C. Tarun, M.D. McCluskey, L. Bergman, Optical Properties of ZnO-Alloyed Nanocrystalline Films, *J. Nanomater*, **2012** (2012) 963485.
- [64] K. Samanta, Synthesis and characterization of 3d-transition metal ions doped zinc oxide based dilute magnetic semiconductor thin films, Thèse de Doctorat (2014).
- [65] D. Heiman, Photoluminescence spectroscopy, (2004).
- [66] E.H. Hall, On a new action of the magnet on electric currents, *Am. J. Math.* **2** (1879) 287–292.
- [67] <https://physicscalc.com/physics/hall-coefficient-calculator/#:~:text=What%20is%20the%20formula%20for,B%20is%20the%20magnetic%20field>.
- [68] <https://www.epfl.ch/schools/sb/sph/wp-content/uploads/PhysCouchesMince.pdf>

Références du chapitre III

- [1] S. Ghosh, D. Basak, A simple process step for tuning the optical emission and ultraviolet photosensing properties of sol–gel ZnO film, *RSC Adv.* **7** (2017) 694–703.
- [2] Z.L. Wang, Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications, *J. Phys.: Condens. Matter* **16** (2004) 829–858.
- [3] B.D. Cullity, *Elements of X-ray Diffractions*, Addison-Wesley, Reading, MA, (1978).
- [4] 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. Crystallogr.* **11** (1978) 102–113.
- [5] 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) 254–7262.
- [6] 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.
- [7] J. Singh, S. Ranwa, J. Akhtar, M. Kumar, Growth of residual stress-free ZnO films on SiO₂/Si substrate at room temperature for MEMS devices, *AIP Adv.* **5** (2015) 067140.
- [8] 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, *J. Alloy. Comp.* **735** (2018) 2236–2246.
- [9] 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.
- [10] M.G. Faraj, K. Ibrahim, Optical and structural properties of thermally evaporated zinc oxide thin films on polyethylene terephthalate substrates, *Int. J. Polym. Sci.* **2011** (2009) 302843.
- [11] J. Tauc, Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si, *Mater. Res. Bull.* **3** (1968) 37–46.
- [12] 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 TiO₂ thin films, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **67** (2014) 30302.
- [13] 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.

- [14] 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.
- [15] J. Pilz, A. Perrotta, P. Christian, M. Tazreiter, R. Resel, G. Leising, T. Griesser, A.M. Coclite, Tuning of material properties of ZnO thin films grown by plasma-enhanced atomic layer deposition at room temperature, *J. Vac. Sci. Technol. A* **36** (2018) 01A109.
- [16] 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.
- [17] I.C.B. Rodriguez, B. El Filali, A.D. Cano, T. Torchynska, Impact of substrate types on structure and emission of ZnO nanocrystalline films, *J. Electron. Mater.* **47** (2018) 4249–4253.
- [18] P.K. Samanta, P.R. Chaudhuri, Substrate effect on morphology and photoluminescence from ZnO monopods and bipods, *Front. Optoelectron.* **4** (2011) 130.
- [19] F. Husairi, A. Azlinda, M. Rusop, S. Abdullah, Photoluminescence properties of Zinc Oxide nanostructures on different substrates obtained by an immersion method, *Microelectron. Eng.* **108** (2013) 145–149.
- [20] Q. Wang, D. Zhang, H. Ma, X. Zhang, X. Zhang, Photoluminescence of ZnO films prepared by rf sputtering on different substrates, *Appl. Surf. Sci.* **220** (2003) 12–18.
- [21] A.B. Yadav, A. Pandey, S. Jit, Effects of annealing temperature on the structural, optical, and electrical properties of ZnO thin films grown on n-Si<100> substrates by the sol–gel spin coating method, *Acta Metall. Sin-Engl.* **27** (2014) 682–688.
- [22] B. Abdallah, A.K. Jazmati, R. Refaai, Oxygen effect on structural and optical properties of ZnO thin films deposited by RF magnetron sputtering, *Mater. Res.* **20** (2017) 607–612.
- [23] S. Mandal, R.K. Singh, A. Dhar, S.K. Ray, Optical and structural characteristics of ZnO thin films grown by rf magnetron sputtering, *Mater. Res. Bull.* **43** (2008) 224–250.
- [24] 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.
- [25] R. Haarindraprasad, U. Hashim, S.C. Gopinath, M. Kashif, P. Veeradasan, S. Balakrishnan, K. Foo, P. Poopalan, Low temperature annealed zinc oxide nanostructured thin film-based transducers: characterization for sensing applications, *PLoS One* **10** (2015) 0132755.

- [26] G.D.H. Zeng, Y. Li, S. Yang, X. Xu, W. Cai, Blue Luminescence of ZnO nanoparticles based on non-equilibrium processes: defect origins and emission controls, *Adv. Funct. Mater.* **20** (2010) 561–572.
- [27] G. Marinov, N. Malinowski, M. Vasileva, V. Strijkova, V. Madjarova, T. Babeva, Influence of deposition parameters on the optical and morphological properties of zno thin films deposited by the electrospray method, *J. Phys. Technol.* **1** (2017) 74–79.
- [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] L. Ouarez, A. Chelouche, T. Touam, R. Mahiou, D. Djouadi, A. Potdevin, Au-doped ZnO sol-gel thin films: An experimental investigation on physical and photoluminescence properties, *J. Lumin.* **203** (2018) 222–229.
- [30] G. Krishna Reddy, A. Jagannatha Reddy, R. Hari Krishna, B. Nagabhushana, G.R. Gopal, Luminescence and spectroscopic investigations on Gd³⁺ doped ZnO nanophosphor, *J. Asian Ceram. Soc.* **5** (2017) 350–356.
- [31] T. Tatsumi, M. Fujita, N. Kawamoto, M. Sasajima, Y. Horikoshi, Intrinsic defects in ZnO films grown by molecular beam epitaxy, *Jpn. J Appl. Phys.* **43** (2004) 2602.
- [32] D. Das, P. Mondal, Photoluminescence phenomena prevailing in c-axis oriented intrinsic ZnO thin films prepared by RF magnetron sputtering, *RSC Adv.* **4** (2014) 35735–35743.
- [33] 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.
- [34] N. Akin, Y. Ozen, H.I. Efkere, M. Cakmak, S. Ozcelik, Surface structure and photoluminescence properties of AZO thin films on polymer substrates, *Surf. Interface Anal.* **47** (2015) 93–98.
- [35] A.K. Jazmati, B. Abdallah, Optical and structural study of ZnO thin films deposited by RF magnetron sputtering at different thicknesses: a comparison with single crystal, *Mater. Res.* **21** (2018) 20170821.
- [36] 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.

Références du chapitre IV

- [1] D. Alonzo-Alvarez, L. F. Llin, A. Mellorsoits, D. J. Paul, and N. J. Ekins-Daukes, ITO and AZO films for low emissivity coating in hybrid photovoltaic-thermal applications, *Sol. Energy*, **155** (2017) 82-92.
- [2] Q. Shi, K.S. Zhou, M.J. Dai, et al., Room temperature preparation of high performance AZO films by MF sputtering, *Ceram. Int.* **39** (2013) 1135–1141.
- [3] M. Asemi, M. Ahmadi, M. Ghanaatshoar, Preparation of highly conducting Al doped ZnO target by vacuum heat treatment for thin film solar cell applications, *Ceram. Int.* **44** (2018) 12862–12868.
- [4] K. Ellmer, A. Klein, B. Rech, *Transparent Conductive Zinc Oxide Basics and Applications in Thin Film Solar Cells*, Springer, (2008)
- [5] A. Rayerfrancis, P.B. Bhargav, N. Ahmed, S. Bhattacharya, B. Chandra & S. Dhara, Sputtered AZO Thin Films for TCO and Back Reflector Applications in Improving the Efficiency of Thin Film a-Si:H Solar Cells, *Silicon* **9** (2017) 31–38.
- [6] 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, *J. Alloys Compd.* **735** (2018) 2236–2246.
- [7] 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.
- [8] R.A. Afre, N. Sharma, M. Sharon and M. Sharon, Transparent conducting oxide films for various applications: a review, *Rev. Adv. Sci.* **53** (2018) 79-89.
- [9] Y. Lu, S. Wang, M. Yang, X. Xu, Q. Li, Comparative study of AZO and ITO thin film sputtered at different temperatures and their application in Cu₂ZnSnS₄ solar cells, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **29** (2018) 17525–17532.
- [10] H.B. Zhou, H.Y. Zhang, L.W. Han, et al., Effects of sputtering power on the properties of Al-doped ZnO films deposited on amorphous silicon films substrate, *Superlattices Microstruct.* **64** (2013) 563–568.
- [11] R.G. Waykar, A.S. Pawbake, R.R. Kulkarni, et al., Influence of RF power on structural, morphology, electrical, composition and optical properties of Al-doped ZnO films deposited by RF magnetron sputtering, *J. Mater. Sci. Mater. El.* **27** (2016) 1134–1143.

- [12] W. Cao, Y. Zheng, Z. Li, E. Wrzesniewski, W.T. Hammond, J. Xue, Flexible organic solar cells using an oxide/metal/oxide trilayer as transparent electrode, *Org. Electron.* **13** (2012) 2221–2228.
- [13] S. Yu, L. Li, X. Lyu, W. Zhang, Preparation and investigation of nano-thick FTO/Ag/FTO multilayer transparent electrodes with high figure of merit, *Sci. Rep.* **6** (2016) 20399.
- [14] S. Thonglem, U. Intatha, K. Pengpat, G. Rujijanagul, T. Tunkasiri, S. Eitsayeam, Electrical and optical properties of ITO/Au/ITO multilayer films for high performance TCO films, *Ferroelectrics* **457** (2013) 117–123.
- [15] P.C. Kao, C-J. Hsu, Z-H. Chen, S-H. Chena, Highly transparent and conductive MoO₃/Ag/MoO₃ multilayer films via air annealing of the MoO₃ layer for ITO-free organic solar cells, *J. Alloys Compd.* **15** (2022) 164387.
- [16] Y. Zhang, Z. Liu, C. Ji, X. Chen, G. Hou, Y. Li, X. Zhou, X. Cui, X. Yang, C. Ren, D. Liu, L.J. Guo, Y. Zhao, and X. Zhang, Low-Temperature Oxide/Metal/Oxide Multilayer Films as Highly Transparent Conductive Electrodes for Optoelectronic Devices, *ACS Appl. Energy Mater.* **4** (2021) 6553–6561.
- [17] 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.
- [18] D. Miao, S. Jiang, S. Shang, H. Zhao and Z. Chen, Transparent conductive and infrared reflective AZO/Cu/AZO multilayer film prepared by RF magnetron sputtering, *J. Mater. Sci: Mater Electron* **25** (2014) 5248–5254.
- [19] T. Wang, H.P. Ma, J.-G. Yang, J.-T. Zhu, H. Zhang, J. Feng, S.-J. Ding, H.-L. Lu, D.W. Zhang, Investigation of the optical and electrical properties of ZnO/Cu/ZnO multilayers grown by atomic layer deposition, *J. Alloys Compd.* **744** (2018) 381–385.
- [20] Y.P. Wang, J.G. Lu, X. Bie, Z.Z. Ye, X. Li, D. Song, X.Y. Zhao, and W.Y. Ye, Transparent conductive and near-infrared reflective Cu-based Al-doped ZnO multilayer films grown by magnetron sputtering at room temperature, *Appl. Surf. Sci.* **257** (2011) 5966–5971.
- [21] W. Zhang, J. Xiong, L. Liu, X. Zhang, H. Gu, Influence of annealing temperature on structural optical and electrical properties of AZO/Pd/AZO films, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **153** (2016) 52–60.
- [22] B.D. Cullity, *Elements of X-ray Diffractions*, Addison-Wesley, Reading, MA, (1978).

- [23] 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.
- [24] M.K. Puchert, P.Y. Timbrell, R.N. Lamb, Post-deposition annealing of radio frequency magnetron sputtered ZnO films, *J. Vac. Sci. Technol.* **14** (1996) 2220–2230.
- [25] 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.
- [26] J. Singh, S. Ranwa, J. Akhtar, M. Kumar, Growth of residual stress-free ZnO films on SiO₂/Si substrate at room temperature for MEMS devices, *AIP Adv.* **5** (2015) 067140.
- [27] T. Dimopoulos, G.Z. Radnoczi, Z.E. Horváth, H. Brückl, Increased thermal stability of Al-doped ZnO-based transparent conducting electrodes employing ultra-thin Au and Cu layers, *Thin Solid Films* **520** (2012) 5222–5226.
- [28] P.T. Hsieh, H.S. Chin, P.K. Chang, C.M. Wan, Y.C. Chen, M.P. Houn, Effects of the annealing environment on green luminescence of ZnO thin films, *Physica B* **405** (2010) 2526–2529.
- [29] T.C. Lin, W-C. Huang, F-C. Tsai, The structural and electro-optical characteristics of AZO/Cr:Cu/AZO transparent conductive film, *Thin Solid Films* **589** (2015) 446–450.
- [30] Y.C. Lin, K.H. Lu, J.J. Chen, Characterizing the electrical and optical properties of AZO/ AgPd/AZO multilayer film using RF magnetron sputtering, *Chin. J. Phys.* **54** (2016) 475–482.
- [31] D.R. Sahu, S.Y. Lin, J.L. Huang, Investigation of conductive and transparent Al-doped ZnO/Ag/Al-doped ZnO multilayer coatings by electron beam evaporation, *Thin Solid Films* **516** (2008) 4728–4732.
- [32] S. Song, T. Yang, M. Lv, Y. Li, Y. Xin, L. Jiang, Z. Wu, S. Han, Effect of Cu layer thickness on the structural, optical and electrical properties of AZO/Cu/AZO tri-layer films, *Vacuum* **85** (2010) 39–44.
- [33] 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 TiO₂ thin films, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **67** (2014) 30302.
- [34] 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.

- [35] 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.
- [36] C. Li, M. Furuta, T. Matsuda, T. Hiramatsu, H. Furuta, T. Hirao, Effects of substrate on the structural, electrical and optical properties of Al-doped ZnO films prepared by radio frequency magnetron sputtering, *Thin Solid Films* **517** (2009) 3265–3268.
- [37] 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, *J. Lumin.* **219** (2020) 116891.
- [38] M. Das, S. Sarmah, D. Barman, B. Sarma, D. Sarkar, Distinct band UV–Visible photo sensing property of ZnO-Porous silicon (PS): p-Si hybrid MSM heterostructure, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **118** (2020) 105188.
- [39] F.J. Sheini, J. Singh, O. Srivasatva, D.S. Joag, M.A. More, Electrochemical synthesis of Cu/ZnO nanocomposite films and their efficient field emission behaviour, *Appl. Surf. Sci.* **256** (2010) 2110–2114.
- [40] G. Xing, G. Xing, M. Li, E.J. Sie, D. Wang, A. Sulistio, Q.-l Ye, C.H.A. Huan, T. Wu, T.C. Sum, Charge transfer dynamics in Cu-doped ZnO nanowires, *Appl. Phys. Lett.* **98** (2011) 102105.
- [41] Y. Sun, L. Chen, Y. Bao, Y. Zhang, J. Wang, M. Fu, J. Wu, D. Ye, The applications of morphology controlled ZnO in catalysis, *Catalysts* **6** (2016) 188.
- [42] S.H. Chang, P.-Y. Yang, C.-M. Lai, S.-C. Lu, G.-A. Li, W.-C. Chang, H.-Y. Tuan, Synthesis of Cu/ZnO core/shell nanocomposites and their use as efficient photocatalysts, *Cryst. Eng. Comm.* **18** (2016) 616–621.
- [43] E. Aydin, N.D. Sankir, AZO/metal/AZO transparent conductive oxide thin films for spray pyrolyzed copper indium sulfide based solar cells, *Thin Solid Films* **653** (2018) 29–36.
- [44] A.J. Leenheer, J.D. Perkins, M.F.A.M. Van Hest, J.J. Berry, R.P. O’Hayre, D.S. Ginley, General mobility and carrier concentration relationship in transparent amorphous indium zinc oxide films, *Phys. Rev. B* **77** (2008) 115–215.
- [45] S. Yu, L. Zhao, R. Liu, C. Zhang, H. Zheng, Y. Sun, L. Lia, Performance enhancement of Cu-based AZO multilayer thin films via graphene fence engineering for organic solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **183** (2018) 66–72.

- [46] S. Yu, Y. Liu, H. Zheng, L. Li, Y. Sun, Improved performance of transparent-conducting AZO/Cu/AZO multilayer thin films by inserting a metal Ti layer for flexible electronics, *Opt. Lett.* **42** (2017) 3020–3023.
- [47] G. Haacke, New figure of merit for transparent conductors, *J. Appl. Phys.* **47** (1976) 4086–4089.
- [48] S. Sutthana, N. Hongsoth, S. Choopun, AZO/Ag/AZO multilayer films prepared by DC magnetron sputtering for dye-sensitized solar cell application, *Curr. Appl. Phys.* **10** (2010) 813–816.
- [49] S. Heo, J. Jeon, T. Gong, H.J. Moon, S. Kim, B. Cha, J. Kim, U. Jung, S. Park, D. Kim, Influence of a Ni interlayer on the optical and electrical properties of trilayer GZO/Ni/GZO films, *Ceram. Int.* **41** (2015) 9668–9670.
- [50] J. Cheng, G. Cao, H. Zong, C. Kang, E. Jia, B. Zhang, M. Li, Highly transparent conductive AZO/Zr50Cu50/AZO films in wide range of visible and near infrared wavelength grown by pulsed laser deposition, *Results Phys.* **7** (2017) 910–913.
- [51] Y. Guo, Y. Guo, W. Cheng, J. Jiang, S. Zuo, F. Shi, J. Chu, The effect of Cu/Mo bi-layer film on the structural, morphological and electro-optical characteristics of AZO/metal/AZO transparent conductive film, *Vacuum* **131** (2016) 164–169.
- [52] C.H. Chu, H-W. Wu, J-L Huang, Study of Cu-based Al-doped multilayer thin films with different annealing conditions, *Ceram. Int.* **42** (2016) 5754–5761.

Références du chapitre V

- [1] B.D. Cullity, J.W. Weymouth, Elements of X-ray Diffraction, Am. J. Phys. **25** (1957) 394-395.
- [2] 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.
- [3] M.K. Puchert, P.Y. Timbrell, R.N. Lamb, Post-deposition annealing of radio frequency magnetron sputtered ZnO films, J. Vac. Sci. Technol. **14** (1996) 2220–2230.
- [4] 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.
- [5] T.C. Lin, S.C. Chang, C.F. Chiu, Annealing effect of ITO and ITO/Cu transparent conductive films in low-pressure hydrogen atmosphere, Mater. Sci. Eng. B **129** (2006) 39–42.
- [6] H.W. Wu, R.Y. Yang, C.M. Hsiung, C.H. Chu, Characterization of aluminum-doped zinc oxide thin films by RF magnetron sputtering at different substrate temperature and sputtering power, J. Mater. Sci.: Mater. Electron. **24** (2013) 166–171.
- [7] C.H. Chu, H-W Wu, J-L Huang, Study of Cu-based Al-doped ZnO multilayer thin films with different annealing conditions, Ceram. Int. **42** (2016) 5754–5761.
- [8] N. Serin, T. Serin, Ş. Horzum and Y. Çelik, Annealing effects on the properties of copper oxide thin films prepared by chemical deposition, Semicond. Sci. Technol. **20** (2005) 398.
- [9] A. Hojabri, F.Hajakbari, N.Soltanpoor, M.S. Hedayati, Annealing temperature effect on the properties of untreated and treated copper films with oxygen plasma, J. Theor. Appl. Phys. **8** (2014) 132.
- [10] J. Singh, S. Ranwa, J. Akhtar, M. Kumar, Growth of residual stress-free ZnO films on SiO₂/Si substrate at room temperature for MEMS devices, AIP Adv. **5** (2015) 067140.
- [11] 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, Mater. Sci. Semicond. Process. **118** (2020) 105217.
- [12] L. Dejam, S. M. Elahi, H. H. Nazari, H. Elahi, S. Solaymani, A. Ghaderi, Structural and optical characterization of ZnO and AZO thin films: the influence of post-annealing, J Mater Sci: Mater Electron, **27** (2016) 685–696.

- [13] J.M. Yuk, J.W. Shin, J.Y. Lee, D.I. Son, J.H. Jung, T.W. Kim, J.Y. Kim, W.K. Choi, Effect of thermal annealing on the formation of preferential c-axis orientation and an interfacial layer for ZnO thin films grown on an n-Si (001) substrate. *J. Korean Phys. Soc.* **50** (2007) 608-611.
- [14] Y. Lin, J. Xie, H. Wang, Y. Li, C. Chavez, S. Lee, S.R. Foltyn, S.A. Crooker, A.K. Burrell, T.M. McCleskey, Q.X. Jia, Green luminescent zinc oxide films prepared by polymer-assisted deposition with rapid thermal process. *Thin Solid Films* **492** (2005) 101–104.
- [15] C.H. Chu, H-W Wu, J-L Huang, Study of Cu-based Al-doped ZnO multilayer thin films with different annealing conditions, *Ceram. Int.* **42** (2016) 5754–5761.
- [16] T. Dimopoulos, G.Z. Radnoczi, Z.E. Horváth, H. Brückl, Increased thermal stability of Al-doped ZnO-based transparent conducting electrodes employing ultra-thin Au and Cu layers, *Thin Solid Films* **520** (2012) 5222–5226.
- [17] D.R. Sahu, J.L. Huang, Dependence of film thickness on the electrical and optical properties of ZnO–Cu–ZnO multilayers, *Appl. Surf. Sci.* **253** (2006) 915–918.
- [18] D. Miao, S. Jiang, S. Shang et al., Transparent conductive and infrared reflective AZO/Cu/AZO multilayer film prepared by RF magnetron sputtering, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron* **25** (2014) 5248–5254.
- [19] J. Jin, C. Hui, C. Liu, W. Shi, Effect of Ag nanostructures and annealing process on the localized surface plasmon resonance properties of Ag-based AZO films, *Appl. Phys. A* **123** (2017) 1–9.
- [20] K. Gao, H. Shen, Q. Wei, Y. Liu, I. Ahmad, Reduced thermal effect of AZO/Cu/AZO infrared filter film for solar cell, *Opt. Mater.* **110** (2020) 110534.
- [21] D. Ebner, M. Bauch, and T. Dimopoulos, High performance and low cost transparent electrodes based on ultrathin Cu layer, *Opt. Express*, **25** (2017) A252.
- [22] D.R. Sahu, S.Y. Lin, J.L. Huang, Investigation of conductive and transparent Al-doped ZnO/Ag/Al-doped ZnO multilayer coatings by electron beam evaporation, *Thin Solid Films*, **516** (2008) 4728–4732.
- [23] H.M. Lee, Y.J. Lee, I.S. Kim, M.S. Kang, S.B. Heo, Y.S. Kim, D. Kim, Annealing effect of ZnO/Au/ZnO transparent conductive films, *Vacuum* **86** (2012) 1494–1498.
- [24] K.C. Park, D.Y. Ma, K.H. Kim, The physical properties of Al doped zinc oxide films prepared by RF magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, **305** (1997) 201–209.
- [25] M. Li, Y. Wang, Y. Wang, X. Wei, AZO/Ag/AZO transparent flexible electrodes on mica substrates for high temperature application, *Ceram. Int.* **43** (2017) 15442–15446.

- [26] D.R. Sahu, J.L. Huang, The properties of ZnO/Cu/ZnO multilayer films before and after annealing in the different atmosphere, *Thin Solid Films*, **516** (2007) 208–211.
- [27] H.R. Fallah, M. Ghasemi, A. Hassanzadeh, H. Steki, The effect of annealing on structural, electrical and optical properties of nanostructured ITO films prepared by e-beam evaporation, *Materials Research Bulletin*, **42** (2007) 487–496.
- [28] B.R. Krishna, T.K. Subramanyam, B.S. Naidu, S. Uthanna, Effect of substrate temperature on the electrical and optical properties of dc reactive magnetron sputtered indium oxide films, *Opt. Mater.* **15** (2000) 217.
- [29] 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 TiO₂ thin films, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **67** (2014) 30302.
- [30] T.S. Moss, The interpretation of the properties of indium antimonide, *Proceedings of the Physical Society. Section B*, **67** (1954) 775.
- [31] M. Mohamedi, F. Challali, T. Touam, D. Mendil, S. Ouhenia, A. Souici, D. Djouadi, A. Chelouche, Role of substrate and annealing on microstructural, optoelectronic and luminescence properties of RF magnetron sputtered AZO thin films in confocal configuration, *J. Lumin.* **244** (2022) 118739.
- [32] O. Marin, G. Grinblat, M. Tirado, D. Comedi, Nonmonotonic excitation power dependence of the UV photoluminescence rate from large ZnO nanoparticle assemblies, *Nano-Struct. Nano-Objects* **26** (2021) 100734.
- [33] Z. Samavati, A. Samavati, A.F. Ismail, N. Yahya, M. Othman, M. Rahman, M. Bakar, I. Amiri, The impact of ZnO configuration as an external layer on the sensitivity of a bi-layer coated polymer optical fiber probe, *RSC Adv.* **10** (2020) 12864–12875.
- [34] O. Jayakumar, V. Sudarsan, C. Sudakar, R. Naik, R. Vatsa, A. Tyagi, Green emission from ZnO nanorods: Role of defects and morphology, *Scr. Mater.* **62** (2010) 662–665.
- [35] P. Murkute, H. Ghadi, S. Sreedhara, S. Chakrabarti, Detailed investigation of photoluminescence, structural, and elemental properties of ZnO thin films under various annealing ambient, *Superlattices Microstruct.* **136** (2019) 106310.
- [36] S. Song, T. Yang, M. Lv, Y. Li, Y. Xin, L. Jiang, Z. Wu, S. Han, Effect of Cu layer thickness on the structural, optical and electrical properties of AZO/Cu/AZO tri-layer films, *Vacuum* **85** (2010) 39–44.

- [37] Y. Liua, Y. Qiao, C. Nie, L. Xiong, Q. Zeng, B. Wang, H. Lv, H. Yu, G. Yang, High photoelectric performance of Cu-based AZO multilayer films deposited via TiO₂ barrier layer and oxygen-containing atmosphere, *Ceram. Int.* **45** (2019) 24303–24308.
- [38] C. Guillén, J. Herrero, Optical, electrical and structural characteristics of Al:ZnO thin films with various thicknesses deposited by DC sputtering at room temperature and annealed in air or vacuum, *Vacuum* **84** (2010) 924.
- [39] S. Lin, J.L. Huang, P. Sajgaik, The properties of heavily Al-doped ZnO films before and after annealing in the different atmosphere, *Surf. Coat. Technol.* **185** (2004) 254.
- [40] B.D. Ahn, S.H. Oh, C.H. Lee, G.H. Kim, H.J. Kim, S.Y. Lee, Influence of thermal annealing ambient on Ga-doped ZnO thin films, *J. Cryst. Growth* **309** (2007) 128.
- [41] D.H. Zhang, D.E. Brodie, Effects of annealing ZnO films prepared by ion-beam-assisted reactive deposition, *Thin Solid Films* **238** (1994) 95–100.
- [42] J. Montero, C. Guillén, J. Herrero, AZO/ATO double-layered transparent conducting electrode: A thermal stability study, *Thin Solid Films* **519** (2011) 7564.
- [43] A. Asvarov, A. Abduev, A. Akhmedov, A. Abdullaev, Effects of a high humidity environment and air anneal treatments on the electrical resistivity of transparent conducting ZnO-based thin films, *Phys. Status Solidi C* **7** (2010) 1553.
- [44] H. Tong, Z. Deng, Z. Liu, C. Huang, J. Huang, H. Lan, C. Wang, Y. Cao, Effects of post-annealing on structural, optical and electrical properties of Al-doped ZnO thin films, *Appl. Surf. Sci.* **257** (2011) 4906.
- [45] S. Yu, Y. Liu, H. Zheng, L. Li, Y. Sun, Improved performance of transparent-conducting AZO/Cu/AZO multilayer thin films by inserting a metal Ti layer for flexible electronics, *Opt. Lett.* **42** (2017) 3020–3023
- [46] 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.
- [47] G. Haacke, New figure of merit for transparent conductors, *J. Appl. Phys.* **47** (1976) 4086–4089.

LISTE DES PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS

Publications Internationales :

- 1- **D. Mendil**, F Challali, T Touam, S Ouhenia, M Boudaa, A Souici, D Djouadi, A Chelouche, Growth of AZO/Cu/AZO multilayer structures by confocal RF magnetron sputtering and their microstructural and optoelectronic properties before and after annealing, *Materials Science and Engineering: B* 284 (2022) 115889.
- 2- M. Mohamedi, F. Challali, T. Touam, **D. Mendil**, S. Ouhenia, A.H. Souici, D. Djouadi, Role of substrate and annealing on microstructural, optoelectronic and luminescence properties of RF magnetron sputtered AZO thin films in confocal configuration, *Journal of Luminescence* 244 (2022) 118739.
- 3- **D. Mendil** , F. Challali, T. Touam, V. Bockelée, S. Ouhenia, A. Souici, D. Djouadi, A. Chelouche, Preparation of RF sputtered AZO/Cu/AZO multilayer films and the investigation of Cu thickness and substrate effects on their microstructural and optoelectronic properties, *Journal of Alloys and Compounds*, 860 (2021) 158470.
- 4- 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, *Materials Science in Semiconductor Processing* 118 (2020) 105217.
- 5- A. Bouhadiche, S. Benghorieb, T. Touam, **D. Mendil**, A. Chelouche, Kinetic Monte Carlo simulation of self-organized growth of silver nanoparticles in a TiO₂ matrix, *Journal of Crystal Growth*, 556 (2021) 125992.
- 6- **D Mendil**, F Challali, T Touam, A Chelouche, AH 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”, *Journal of Luminescence* 215 (2019) 116631.

Articles de conférences :

- 1- **D. Mendil**, F. Challali, T. Touam, A. Chelouche, and D. Djouadi, ZnO Thin Films Grown by Plasma Sputtering Process for Optoelectronic Applications: Effect of

Substrate Type, Proceedings of the 4th International Symposium on Materials and Sustainable Development. ISMSD 2019. Springer, (2020) 193–202.

Communications Internationales :

- 1- **D. Mendil**, M. Atoui, F. Challali, R. Mayouche, A. Chelouche and T. Touam, Optoelectronic properties of AZO/Cu/AZO structures grown by confocal magnetron sputtering, 1st international conference on chemical matters and environment preservation IC-CMEP'22 March 09-10, 2022, Ouargla, Algeria.
- 2- M. Mohamedi, F. Challali, T. Touam, **D. Mendil** and A. Chelouche, Deposition time effects on physical and photoluminescence properties of azo thin films grown by rf sputtering in confocal configuration, 1st international conference on chemical matters and environment preservation IC-CMEP'22 March 09-10, 2022, Ouargla, Algeria.
- 3- **D. Mendil**, F. Challali, T. Touam, A. Chelouche, D. Djouadi, ZnO thin films grown by plasma sputtering process for optoelectronic applications: effect of substrate type, 4th International Symposium on Materials and sustainable Development, 12-14 november 2019, Boumerdes - Algeria.
- 4- **D. Mendil**, F. Challali, T. Touam, R. Boufnik, M. Benaicha, A. Chelouche, S. Ouhenia, D. Djouadi, substrate type influence on rf sputtered azo thin film physical properties, 4th International Symposium on Materials and sustainable Development, 12-14 november 2019, Boumerdes - Algeria.

Communications Nationales :

- 1- T. Touam, **D. Mendil**, Développement de Prototypes en Structure Multicouche Métal-Oxyde pour TCO et Vitrage Intelligent, Salon de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique, USTHB, Alger, 28-29 Juin 2022.