

République Algérienne Démocratique et Populaire
*Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique*
Université Frères Mentouri Constantine
*Faculté des Sciences Exactes
Département de Physique*

N° d'ordre :

Série :

Thèse

**Présentée pour obtenir le Diplôme de
Doctorat en Sciences en Physique
Spécialité : Sciences des Matériaux**

THEME

**Etude structurale et optique de films minces ZnO élaborés
par voie physique et/ou chimique**

Par :

Mr TAABOUCHE Adel

Soutenue le: 08 /06 /2015

Devant le Jury :

Président:	M.S. Aida	Prof. Université Frères Mentouri Constantine
Rapporteur:	A. Bouabellou	Prof. Université Frères Mentouri Constantine
Examineurs:	M. Bouafia	Prof. Université de Sétif
	S. Zerkout	Prof. Université de Skikda

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du **Laboratoire Couches Minces et Interfaces (LCMI)** de l'Université Frères Mentouri Constantine en collaboration avec le **Centre de Développement des Techniques Avancées - Alger (CDTA)**.

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

Je tiens particulièrement à exprimer toute ma gratitude à mon directeur de thèse, Monsieur le Professeur **A. Bouabellou**, Directeur du Laboratoire LCMI de l'Université Frères Mentouri Constantine, pour m'avoir accepté au sein de son équipe de recherche. Je lui suis profondément reconnaissant pour sa patience, son dévouement exemplaire, le temps qu'il m'a consacré, ses compétences qu'il a su m'inculquer et pour ses précieux conseils.

Je remercie Monsieur **M.S. Aida**, Professeur à l'Université Frères Mentouri Constantine, pour avoir accepté de présider ce jury.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Messieurs **M. Bouafia**, Professeur à l'Université de Sétif, et **S. Zerkout**, Professeur à l'Université de Skikda, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je tiens à rendre hommage à la mémoire du feu Monsieur **Tahar Kerdja** du **CDTA**. Sa disparition est une perte immense. Je me sens très honoré d'avoir connu une personnalité aussi peu ordinaire. Je suis reconnaissant de toute sa contribution au développement de cette thèse.

Mes remerciements vont également à Messieurs **C. Benazzouz** et **A. Hammoudi** du **CRNA (Centre de Recherche Nucléaire d'Alger)** pour la caractérisation par **RBS**, **M. Bouafia** et **S. Amara** du Département d'Optique et de Mécanique de Précision - Université de Sétif pour les observations **AFM**, et **A. Djelloul**, Professeur à l'Université de Khenchela, pour les dépôts par spray.

Je remercie en particulier mes collègues **Fouad Kermiche**, **Charafeddine Sedrati**, **Faouzi Hanini**, **Fayçal Ynineb**, **Mourad Khechba**, **Djamel Daoudi**, **Abdelmalek Mouatsi** et **Sarah Menakh** qui ont partagé avec moi tant de moments, heureux ou ardu, et qui m'ont aidé et soutenu tout au long de ce travail.

Je ne saurai oublier de remercier tous les membres des équipes de l'Unité de Recherche en Technologie Industrielle (**URTI Annaba**) pour leur soutien moral.

Enfin, je dédie cette modeste réalisation à tous les membres de ma famille, mes chers parents, mes chers frères (Bouزيد, Abdelali, Badreddine, Yacine et Samir), et ma sœur Amina, pour leur support, leur présence ainsi que leur soutien.

Sommaire	Page
Introduction générale.....	01
<u>Chapitre I : Généralités sur l'oxyde de zinc</u>	
I.1. Introduction	03
I.2. Applications du ZnO	04
1. Capteurs de gaz	04
2. Cellules solaires	06
3. Diodes électroluminescentes	06
4. Photocatalyseurs	06
5. Guide d'onde optique	07
Ferro-magnétisme à température ambiante	09
Dispositifs à ondes acoustiques de surface ("Surface Acoustic Wave" SAW)	10
Applications en spintronique	11
I.3. Propriétés de l'oxyde de zinc	12
I.3.1. Propriétés structurales	12
I.3.2. Propriétés optiques	17
I.3.3. Propriétés électriques	18
I.3.4. Propriétés électromécaniques du cristal de ZnO	19
I.4. Dopage de ZnO	20
I.5. Semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS)	20
I.5.1. Familles des semi-conducteurs magnétiques	20
I.5.1.1. Semi-conducteurs avec éléments magnétiques formant un réseau périodique	20
I.5.1.2. Semi-conducteurs avec éléments magnétiques substituant aléatoirement les cations (DMS)	21
I.5.1.3. Avantages des DMSs à base de semi-conducteurs III-V et II-VI	23
I.5.2. Propriétés du semi-conducteur magnétique dilué ZnO dopé au cobalt: $Zn_{1-x}Co_xO$..	23
<u>Chapitre II: Techniques d'élaboration et de caractérisation</u>	
II.1. Techniques d'élaboration	29
II.1.1. Dépôt par ablation laser pulsé (PLD)	30
II.1.1.a. Principe de l'ablation laser	31
II.1.1.b. Conditions expérimentales de dépôt	34

II.1.1.c. Préparation des substrats	35
II.1.1.d. Préparation des cibles	35
II.1.2. Méthode spray pyrolyse	36
II.1.2.a. Principe général du procédé spray	38
II.1.2.b. Mécanisme de déposition	38
II.1.2.c. Préparation des solutions	39
II.2. Techniques de caractérisation	40
II.2.1. Diffraction des rayons X	40
II.2.2. Microscopie à force atomique	44
II.2.3. Spectrométrie des ions rétrodiffusés de Rutherford (RBS)	46
II.2.4. Spectroscopie des lignes noires : coupleur à prisme (m-lines)	50
II.2.5. Spectroscopie UV-Visible	52
II.2.6. Mesures de l'effet Hall	55

Chapitre III: Résultats et discussion

III.1. Couches ZnO déposées par l'ablation laser pulsé (PLD)

III.1.1. Analyse par diffraction des rayons X	59
III.1.2. Analyse par microscopie à force atomique (AFM)	65
III.1.3. Analyse par Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS)	68
III.1.4. Caractérisation par Spectroscopie des lignes noires (m-lines)	72
III.1.5. Caractérisation par spectroscopie UV-visible	76
III.1.6. Mesures par effet Hall (propriétés électriques)	81

III.2. Couches ZnO déposées par spray pyrolyse ultrasonique

III.2.1. Analyse par diffraction des rayons X	85
III.2.2. Analyse par microscopie à force atomique (AFM)	86
III.2.3. Caractérisation par Spectroscopie des lignes noires (m-lines)	87
III.2.3. Caractérisation par spectroscopie UV-visible	89
III.2.4. Mesurés par effet Hall (propriétés électriques)	90

Comparaison des résultats expérimentaux obtenus sur des films élaborés par les deux méthodes d'élaboration

Conclusion Générale	94
Références	97
Liste des publications et communications	103

Introduction générale

Introduction Générale

L'oxyde de zinc (ZnO) est un composé semi-conducteur à large et direct gap (3.37 eV) de la famille des oxydes transparents conducteurs (TCO) de type II-VI avec une conductivité naturelle de type n. L'oxyde de zinc est un matériau non-toxique et l'abondance sur la terre de ses composants font de lui un candidat très intéressant pour une variété d'applications pratiques. Actuellement, l'oxyde de zinc est l'un des matériaux les plus étudiés grâce à son vaste potentiel d'applications technologiques sous forme de couches minces. ZnO est un matériau dont l'utilisation s'est accrue à présent dans plusieurs domaines pratiques tels que les guides d'ondes et les transducteurs piézoélectriques, mais aussi dans différents autres domaines tels que les capteurs de gaz, les catalyseurs, les électrodes transparentes conductrices, les photopiles solaires, les dispositifs à ondes acoustiques de surface (SAW), les varistors.

Les méthodes utilisées pour l'élaboration des couches minces ZnO sont très différentes et nombreuses parmi les voies chimiques et physiques. Il est évident que chaque méthode présente ses avantages et ses inconvénients et que les propriétés des films en dépendent énormément.

L'objectif de ce travail de thèse consiste en l'élaboration de couches minces d'oxyde de zinc par deux méthodes : ablation laser pulsé (méthode physique), ayant fait déjà l'objet du mémoire de Magister de Mme S. Menakh, et spray pyrolyse (méthode chimique) et leur caractérisation structurale et optique.

Les films d'oxyde de zinc préparés par ablation laser pulsé (PLD) sont fonction de deux paramètres. Il s'agit notamment de l'influence de la nature des substrats utilisés et du taux de dopage en cobalt avec de faibles concentrations (3 et 5 % at. Co: ZnO). Cependant, ZnO déposé par spray ultrasonique est non dopé et est obtenu sur du verre.

Le manuscrit de cette thèse est structuré sous forme de trois chapitres.

Le premier chapitre est associé aux généralités sur les différentes propriétés physiques (structurale, optique, électrique, ...) de l'oxyde de zinc et leurs domaines d'applications. Les caractéristiques du semi-conducteur magnétique dilué (DMS) ZnO dopé au cobalt (CZO) y sont présentées.

Le deuxième chapitre est dédié à la description des deux techniques d'élaboration (PLD et Spray) et des différentes méthodes d'analyse mises en œuvre lors de cette étude. Il s'agit de la DRX pour l'analyse structurale, l'AFM pour l'observation morphologique de la surface, la RBS pour la détermination de la composition chimique et l'estimation de l'épaisseur, la spectroscopie UV-visible pour la mesure de la transmittance, la technique m-lignes pour la détermination de l'indice de réfraction et de l'épaisseur (modes optiques guidés), et enfin l'effet Hall pour l'évaluation de la résistivité électrique, la mobilité et la concentration des porteurs de charges.

Dans le troisième et dernier chapitre, nous regroupons et discutons les résultats expérimentaux obtenus relatifs aux échantillons élaborés par les deux méthodes de dépôt. Les principaux résultats relatifs à la série d'échantillons réalisés par PLD sont publiés dans les revues internationales « *Materials Science in Semiconductor Processing* 28(2014)54-58 » et « *Advances in Materials Physics and Chemistry* 3(2013)209-2013 ». L'étude des échantillons préparés par voie chimique sera soumise pour publication.

Enfin, l'essentiel des résultats obtenus dans le cadre de ce travail de thèse de doctorat, ainsi que les perspectives de développement de ce thème à l'avenir, sont regroupés dans la conclusion générale.

Chapitre I

Généralités sur l'oxyde de zinc

I.1. Introduction

L'oxyde de zinc ZnO est un matériau qui existe sous forme naturelle sous le nom de «Zincite», mais il peut aussi être synthétisé artificiellement sous forme massive (**Figure I.1**). L'oxyde de zinc, se présente à l'état solide sous l'aspect d'une poudre inodore de couleur blanc cassé à jaune pâle. En tant qu'oxyde, il présente certains avantages comme le fait d'être ni combustible ni explosif en cas d'incendie, ou bien d'être relativement inerte vis-à-vis de l'organisme humain.

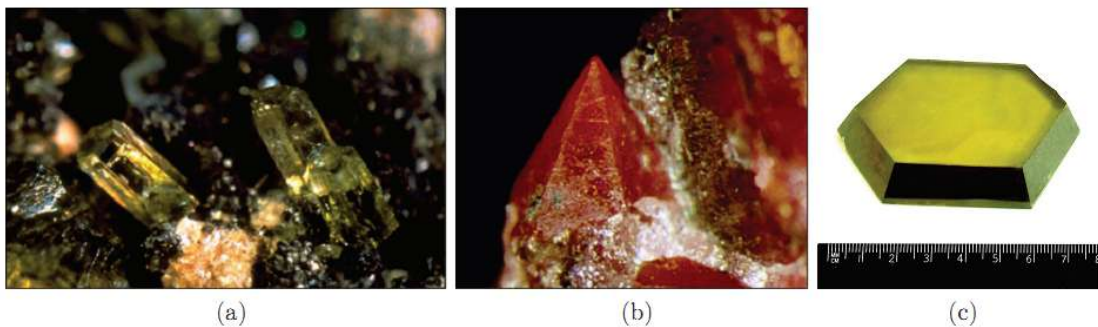


Figure I.1. Oxyde de zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a,b) et provenant de synthèse hydrothermale (c).

En raison de ses propriétés semi-conductrice, optique et piézoélectrique, ZnO en couches minces est largement utilisé dans le guidage d'ondes optiques et les transducteurs piézoélectriques, mais aussi dans différents domaines d'applications scientifiques et technologiques telles que les capteurs de gaz, les catalyseurs, les électrodes transparentes conductrices, les photopiles solaires, les dispositifs à ondes acoustiques de surface, les varistors [1-6].

Dès les années 1920, ZnO était également utilisé en tant que transducteur dans les récepteurs des premières radios sans fil (effet piézoélectrique). Il a été étudié de manière importante depuis le début des années 1950 avant d'être relativement délaissé dans les années 1970, pour connaître ensuite un regain d'intérêt important à partir des années 1990 (**Figure. I.2** « Données concernant les publications obtenues à partir du moteur de recherche « Scopus » et pour les brevets à partir de la base de données « Orbit » ») en raison de ses propriétés fondamentales très attractives [7].

On peut considérer que l'oxyde de zinc est un des rares matériaux multifonctionnels que l'on peut trouver aujourd'hui. Nous montrons dans la suite les principales applications possibles de l'oxyde de zinc en mettant en avant ses propriétés mises en jeu.

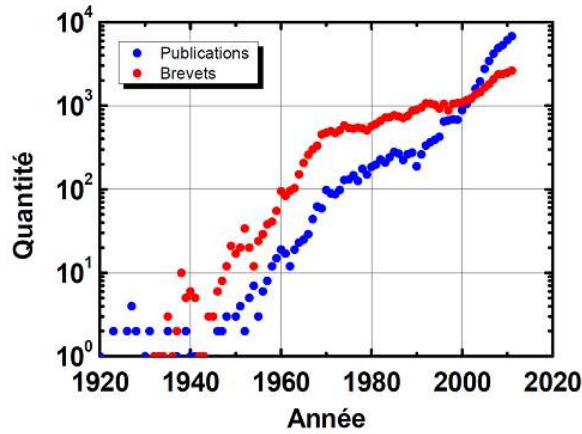


Figure I.2 – Évolution du nombre de publications et de brevets par année sur ZnO depuis 1920 jusqu'à 2011.

I.2. Applications du ZnO

1. Capteurs de gaz

Les préoccupations actuelles de protection de l'environnement se focalisent sur des nouvelles recommandations environnementales et de sécurité et la qualité de l'air dans l'industrie. Avec le développement de l'industrie, les capteurs de gaz font l'objet de travaux de recherche depuis les années 2000 comme le montre la **figure I.3**.

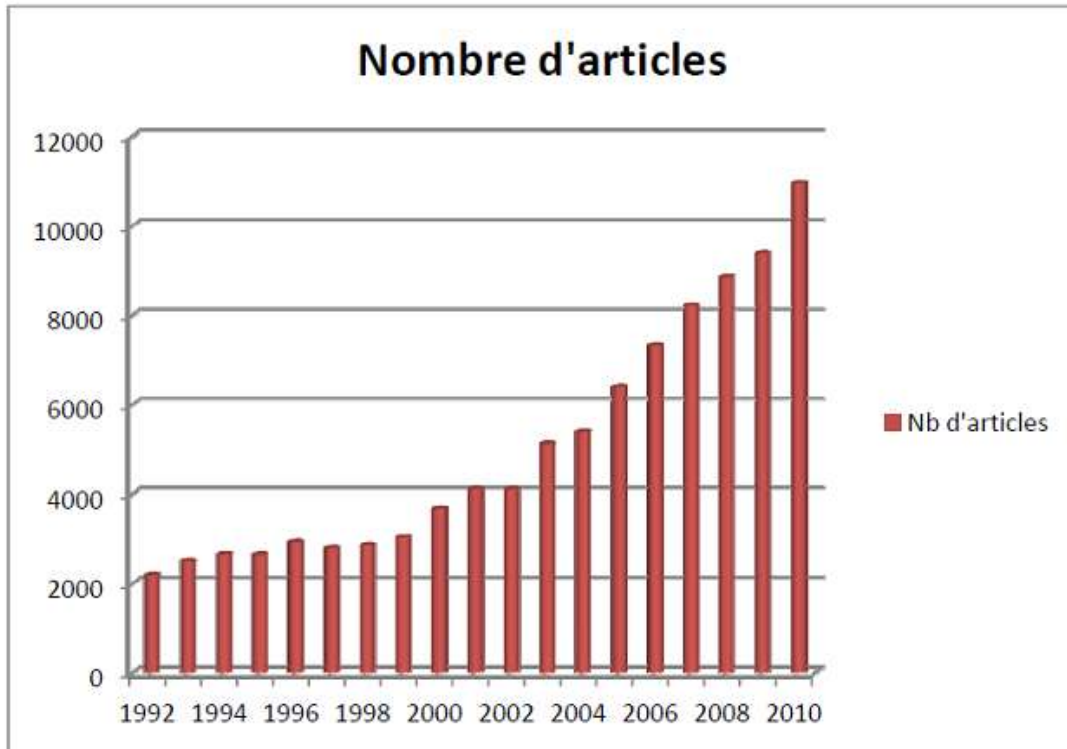


Figure I.3: Nombre d'articles sur la base de recherche Science Direct.

Les capteurs à semi-conducteur sont constitués d'une couche sensible au gaz à détecter. Le paramètre mesuré est généralement la résistance électrique du capteur, qui dépend de la composition de l'atmosphère qui l'entoure [8]. En fonction du mode de préparation, l'oxyde de zinc peut faire apparaître différentes nanostructures, et ainsi offrir une morphologie adaptée au gaz à détecter en surface. Ceci fait de l'oxyde de zinc un bon candidat pour des applications de détection.

En vue de la détection gazeuse, les matériaux à base d'oxydes métalliques semiconducteurs sont les plus utilisés car les réactions d'oxydation et de réduction entre les molécules d'oxygène et de gaz conduisent à la variation de la résistance électrique du matériau. La détection d'un gaz par un capteur s'effectue via l'interaction d'un gaz et d'un matériau sensible, qui provoque la modification d'une ou de plusieurs propriétés physico-chimiques (masse, conductivité électrique, propriété optique,...). De nombreuses recherches ont été menées sur le développement de matériaux à base d'oxydes métalliques destinés à être intégrés dans les capteurs chimiques de l'hydrogène (H_2), l'oxyde de carbone (CO_2), l'oxygène (O_2), l'ozone (O_3), le monoxyde de carbone (CO), l'ammoniac (NH_3), l'éthanol (C_2H_5OH), le sulfure d'hydrogène (H_2S), le gaz du pétrole liquéfié (LPG), le dichlore (Cl_2), le dioxyde d'azote (NO_2) [9-12].

2. Cellules solaires

Les cellules solaires sont des systèmes constitués de matériaux semi-conducteurs qui possèdent la faculté de transformer l'énergie solaire en énergie électrique. Cette transformation est due à l'effet photovoltaïque du matériau utilisé qui permet de capter l'énergie des photons reçus pour libérer des porteurs de charge de la bande de valence à la bande de conduction. Le rendement des cellules photovoltaïques est amélioré par l'intégration des couches minces de ZnO comme semi-conducteur de type n dans celles-ci afin d'agrandir la surface effective de l'interaction avec la lumière. Par ailleurs, en dopant ces couches avec des nanoparticules de colorants, on pourrait également élargir leurs spectres d'absorption de la lumière, ce qui augmenterait aussi le gain de ces cellules [13].

3. Diodes électroluminescentes

Des diodes électroluminescentes (LED) sont réalisées avec, entre autres, des couches de TCO. A l'inverse de la cellule solaire, le principe de LED consiste à convertir l'énergie électrique en énergie lumineuse. Comme le nitrure de gallium GaN et, grâce à sa large bande interdite (3,37 eV), l'oxyde de zinc trouve également des applications dans la réalisation de diodes électroluminescentes émettant en particulier dans le bleu. Ces deux matériaux ont des propriétés similaires, mais ZnO a certains avantages par rapport au GaN. On peut citer, par exemple, sa grande énergie de liaison de l'exciton (60 meV contre 21 meV pour GaN), lui conférant potentiellement de bonnes capacités d'émission lumineuse à température ambiante [8, 14].

Cependant, il est difficile d'utiliser l'oxyde de zinc pour la réalisation de couches stables de type p nécessaires à la réalisation des LED [8].

4. Photocatalyseurs [15, 16]

La photocatalyse est utilisée en général pour la purification de l'air et le traitement de l'eau. Elle est aussi utilisée dans la décoloration d'effluents aqueux colorés (industries textiles), l'élimination des odeurs et le revêtement auto-nettoyant de surfaces (verre, métaux, bétons, ciments).

La photocatalyse repose sur un processus électronique qui se produit à la surface d'un catalyseur. Son principe inclut trois étapes [17]:

- Production de paires-électron/trou. Lorsque le photocatalyseur est soumis à un rayonnement de photons d'énergie au moins égale à celle de sa bande interdite, un

électron peut passer de la bande de valence à une orbitale vacante de la bande de conduction. Il y a alors la création d'un trou dans la bande de valence et la libération d'un électron dans la bande de conduction.

- Séparation des électrons et des trous. La durée de vie des paires électrons-trous est courte et leur recombinaison s'accompagne d'un dégagement de chaleur. Pour que la photocatalyse soit efficace, il faut que la recombinaison soit évitée. Ceci est rendu possible par le transfert et le piégeage des charges libres vers des niveaux d'énergie intermédiaires.
- Réactions d'oxydation et de réduction. Les charges créées migrent à la surface du catalyseur et réagissent avec des substances adsorbées susceptibles d'accepter ou de donner des électrons. Ces sont les réactions d'oxydation ou de réduction qui sont intéressantes pour la dépollution.

Le photocatalyseur est au cœur du processus. Plusieurs semi-conducteurs ont une largeur de la bande interdite suffisante, comme par exemple TiO_2 , ZnO , ZnS et SnO_2 , pour permettre la photocatalyse.

5. Guide d'onde optique [18]

Le guide d'onde optique est un des fondements du développement de l'optique intégrée dans divers domaines, comme le traitement du signal optique, la communication optique, ou l'informatique optique. Il s'applique dans des fonctions de couplage, d'amplification, de multiplexage, de modulation.

Différents types de Guide d'ondes optiques

Un guide d'ondes optique est défini comme une structure permettant de confiner et de guider de la lumière.

Il existe actuellement deux approches qui permettent d'étudier la propagation de la lumière dans un guide d'onde :

- Une description géométrique basée sur la théorie des rayons lumineux.
- Une méthode plus rigoureuse basée sur la résolution des équations de Maxwell.

Les deux approches montrent que, moyennant la réalisation de certaines conditions, la lumière peut se propager dans un guide grâce au phénomène de la réflexion totale.

Il y a différentes types de géométries de guides optiques :

- Guides d'ondes à une dimension (planaires)
- Guides d'ondes à deux dimensions (bidimensionnelles).

Elles sont présentées schématiquement dans la **figure I.4**. Si la variation d'indice de réfraction en fonction de la profondeur est abrupte, on parle de guides à saut d'indice. Si elle varie graduellement avec la profondeur ce sont des guides à gradient d'indice.

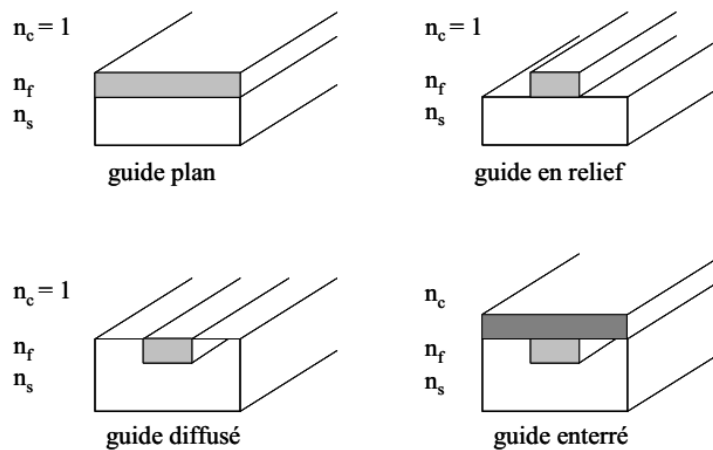


Figure I.4. Différents types de guides d'ondes

Guides d'ondes planaires :

Un guide d'onde planaire est généralement représenté par un milieu diélectrique d'épaisseur e et d'indice n_f , limité de part et d'autre par un substrat et un superstrat (en général l'air), d'indices respectifs n_s et n_c , inférieurs à n_f . Un tel guide peut adopter diverses géométries : il peut être plan, en relief, diffusé ou enterré (**Figure I.5**).

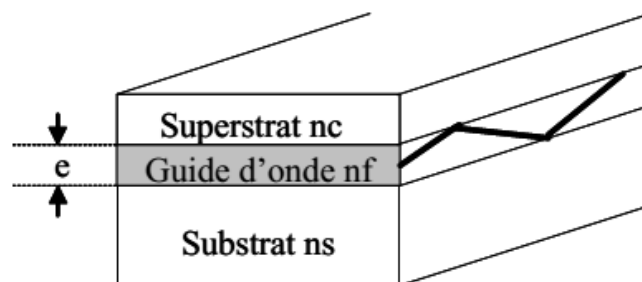


Figure I.5. Représentation graphique d'un guide planaire à couches diélectriques

Guides d'ondes à largeur limitée (bidimensionnels)

Un guide d'onde plan présente généralement peu d'intérêt en optique intégrée car la lumière diverge transversalement lors de sa propagation, d'où la nécessité de la réalisation des guides à deux dimensions (guides d'onde de section constante invariante en z et à largeur limitée selon y). Ce type de guide permet de réaliser un confinement latéral. Les guides d'ondes à largeur limitée ont une structure complexe, ce qui rend impossible la résolution des équations de Maxwell pour déterminer les profils des modes. Diverses méthodes numériques sont alors utilisées.

Il existe une méthode analytique simple, dite méthode des indices effectifs. Mais elle doit être utilisée avec précaution, car elle n'est applicable qu'aux guides présentant une arête de faible hauteur. Dans le cas d'une faible hauteur d'arête, le champ $E(x,y)$ peut être considéré comme le produit de deux champs indépendants $F(x)$ et $H(y)$, confinés respectivement dans les directions Ox et Oy .

Grâce à ses propriétés ferroélectriques, magnétoélectriques, piézoélectriques, l'oxyde de zinc peut trouver des applications dans d'autres domaines en cours de développement actuellement.

Ferro-magnétisme à température ambiante [19]

Un autre domaine extrêmement intéressant pour ZnO réside dans la possibilité de doper ce dernier par des éléments du groupe 3d. En effet, le dopage par de tels ions permettrait d'observer des transitions ferromagnétiques proches de la température ambiante (**Figure I.6**). Si la possibilité de fabriquer des structures ferromagnétiques à température ambiante était concrétisée, cela pourrait ouvrir la voie à de nouveaux systèmes électroniques basés sur le spin magnétique avec comme possibles applications des transistors à effet de champ magnétique.

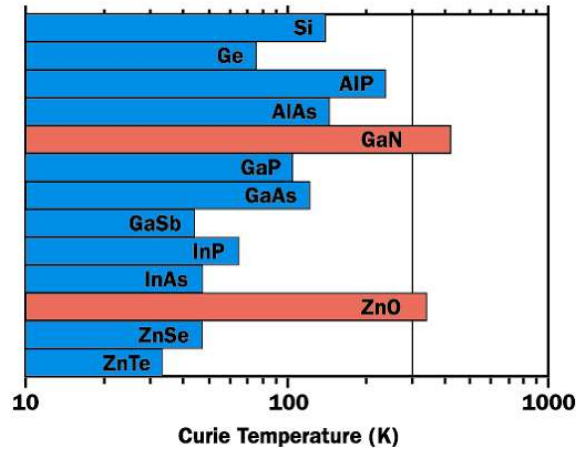


Figure I.6. Calcul théorique des températures de Curie T_c en fonction de la matrice hôte, pour une concentration en Mn 5% at.

Dispositifs à ondes acoustiques de surface ("Surface Acoustic Wave" SAW) [20,21, 8]

Les dispositifs à ondes acoustiques de surface, basés sur l'effet piézoélectrique du matériau, sont largement utilisés dans les filtres électroniques, les lignes à retard et les résonateurs des systèmes de communication. Les dispositifs SAWs sont non seulement utilisés dans le secteur des télécommunications, mais aussi dans le secteur du médical (biocapteur), de l'automobile (pression) et de l'industrie (vapeur, gaz, humidité).

L'oxyde de zinc présente un coefficient piézoélectrique d_{33} variant environ de 5,81 à 28,7 pm/V [22], soit plus élevé que celui du quartz $d_{11} = 2,31$ pm/V [23]. Cet effet est étroitement lié à sa structure cristalline. Lorsqu'un champ électrique externe est appliqué au matériau, les ions des mailles élémentaires du cristal se déplacent sous l'effet des forces électrostatiques, ce qui engendre la déformation mécanique du cristal [24]. Cette propriété fait du ZnO un bon candidat pour la génération d'ondes acoustiques [8].

Un exemple de résonateur SAW, réalisé à partir d'une couche de ZnO, est montré dans la **figure I.7**. Le dispositif est composé de deux électrodes interdigitées ("Inter Digitated Transducers" IDT) déposées sur une couche piézoélectrique de ZnO. L'onde acoustique est produite à la surface de la couche de ZnO grâce à la différence de potentiel appliquée aux électrodes [25].

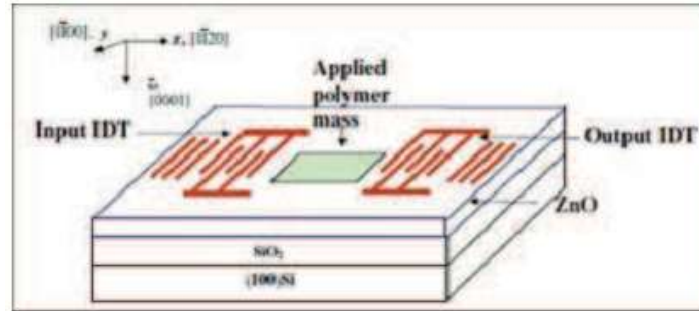


Figure I.7. Schéma d'un résonateur SAW de ZnO/SiO₂/Si [25, 8].

Applications en spintronique [26, 8]

La spintronique est un domaine relativement récent qui exploite l'influence du spin sur la conduction électrique. Son origine est issue de recherches fondamentales sur les propriétés de transport des métaux ferromagnétiques. Elle s'est développée en 1988 après la découverte de la magnétorésistance Géante (GMR) et aujourd'hui elle est en pleine expansion.

La spintronique est un effet quantique observé dans les structures de films minces composées d'une alternance de couches ferromagnétiques et de couches non magnétiques. Elle se manifeste sous forme d'une baisse significative de la résistance électrique observée sous l'application d'un champ magnétique externe. La spintronique débouche sur des applications importantes, la plus connue étant l'utilisation dans la lecture des disques durs [27].

Pour obtenir des matériaux fortement polarisés en spin à température ambiante, une approche consiste à synthétiser de nouveaux oxydes ferromagnétiques à haute température de Curie en dopant des oxydes semi-conducteurs non magnétiques avec des ions magnétiques. On obtient ainsi des oxydes magnétiques dilués ("Diluted Magnetic Semi-conductor" DMS). Parmi ceux utilisés, on peut citer TiO₂ ou ZnO dopés Co [26, 8].

Un dispositif emblématique du développement récent de la spintronique, basé sur les propriétés ferromagnétiques de matériaux DMS est le « Transistor de Spin à Effet de Champ » (SFET). Nous montrons dans la **figure I.8** un exemple de transistor SFET réalisé à partir d'oxyde de zinc dopé.

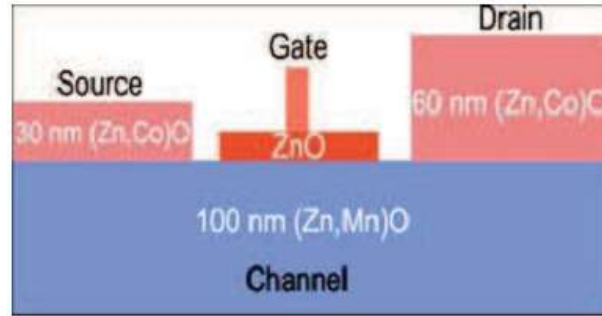


Figure I.8. Représentation schématique d'un transistor de spin à effet de champ réalisé à partir d'oxyde de zinc dopé [26].

I.3. Propriétés de l'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc est un semiconducteur à large bande interdite (3,37 eV à la température ambiante) avec une énergie de liaison des excitons importante (60 meV) et une conductivité naturelle de type n. Ces trois propriétés font de ZnO un bon candidat pour de nombreuses applications technologiques. ZnO est un matériau piézoélectrique, transparent dans le visible, possédant une mobilité électrique élevée et une forte luminescence à la température ambiante.

A l'état nanométrique (quelques centaines d'atomes), les propriétés de ZnO sont beaucoup plus intéressantes que celles de ZnO massif. En effet, lorsqu'on diminue sa taille à l'échelle nanométrique, ses propriétés physiques sont modifiées [28].

I.3.1. Propriétés structurales

➤ Structure cristalline

L'oxyde de zinc appartient à la famille des semi-conducteurs binaires du groupe II-VI. On connaît actuellement trois phases cristallographiques différentes pour l'oxyde de zinc: la phase B4 (Wurtzite), la phase B3 (Blende) et la phase B1 (Rocksalt). Dans les conditions thermodynamiques normales (à la température ambiante), ZnO cristallise dans le groupe d'espace à symétrie hexagonale wurtzite P63mc [29].

Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre. En fait, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de 0,11 Å dans une direction parallèle à l'axe c. Les molécules d'oxyde maintiennent donc, dans une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique. Ce phénomène est dû à l'homopolaire des liaisons Zn – O [30].

En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal [31], laissant des espaces vides de rayon 0,95 Å. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces, c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde ZnO, liées aux phénomènes de la semiconductivité, la photoconductivité, la luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques [32].

La distance entre les proches voisins dans la direction c est plus petite que pour les trois autres voisins. Ceci est à l'origine de la pyroélectricité du ZnO. Chaque atome de Zn est entouré par quatre atomes d'oxygène et vice versa. On dit que le nombre de coordination est de 4:4.

Partant de ces positions particulières, il est donc possible de générer toutes les autres positions atomiques avec deux motifs ZnO par maille élémentaire et d'obtenir la structure cristallographique donnée par la **figure I.9**.

La masse volumique et les paramètres de maille de ZnO sont rapportés dans le **tableau I**.

Dans une structure wurtzite idéale, le rapport c/a vaut $\sqrt{8/3} \approx 1.633$. L'écart entre cette valeur et la valeur observée expérimentalement est corrélé au caractère ionique de la liaison entre les atomes d'oxygène et de zinc.

Les positions particulières des atomes Zn et O dans la maille sont données dans la notation de Wyckoff :

$$\text{Zn} : 0,0,0 ; 1/3, 2/3, 1/2$$

$$\text{O} : 0,0,u ; 1/3, 2/3, u+1/2 \text{ avec } u = 0,375$$

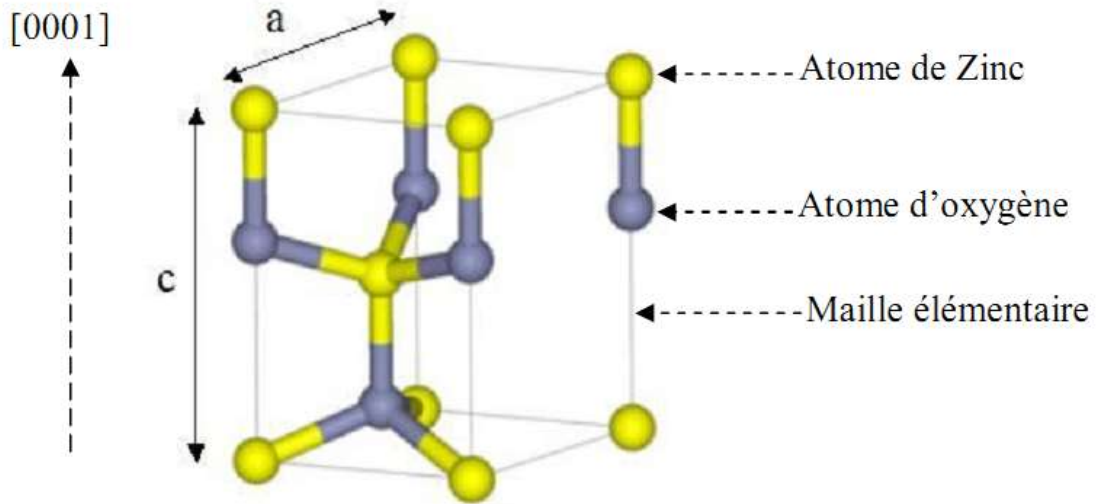


Figure I.9. Schéma de la maille élémentaire de la structure wurtzite de ZnO.

Tableau I. Caractéristiques cristallographiques expérimentales de ZnO [33].

a (Å)	c (Å)	c/a	ρ (g/cm ³)
3.24982	5.20661	1.602	5.675

La maille hexagonale de la structure wurtzite se caractérise par trois constantes de réseau a, c, et u ; a étant le côté du losange constituant la base, c le côté parallèle à l'axe (oz) et u est une coordonnée intérieure le long de cet axe. Ces constantes déterminent la position relative des sous réseaux de l'anion O²⁻ et du cation Zn²⁺. La coordonnée u est définie par la relation suivante :

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

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

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

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

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

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

L'origine de cette condition provient des considérations suivantes :

- Pour une structure hexagonale compacte (H.C.), on a :

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

avec

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

et

$$2R_a < a$$

c et a étant les paramètres de maille.

- La structure H.C. dérive de la structure cubique à face centrée (C.F.C.) de la blende, et on a aussi:

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

La structure wurtzite appartient au groupe d'espace $P6_3mc$ (C_{6v}^4) et correspond à deux sous-réseaux hexagonaux compacts composés d'atomes de chacune des deux colonnes (III-V ou II-VI) décalés de $(3/8)c$, (**figure I.10**). Ils forment un empilement de type ABAB selon l'axe $[0001]$ aussi appelé axe c de la structure wurtzite. Nous nous intéresserons uniquement à la structure de type wurtzite dans le cadre de cette thèse.

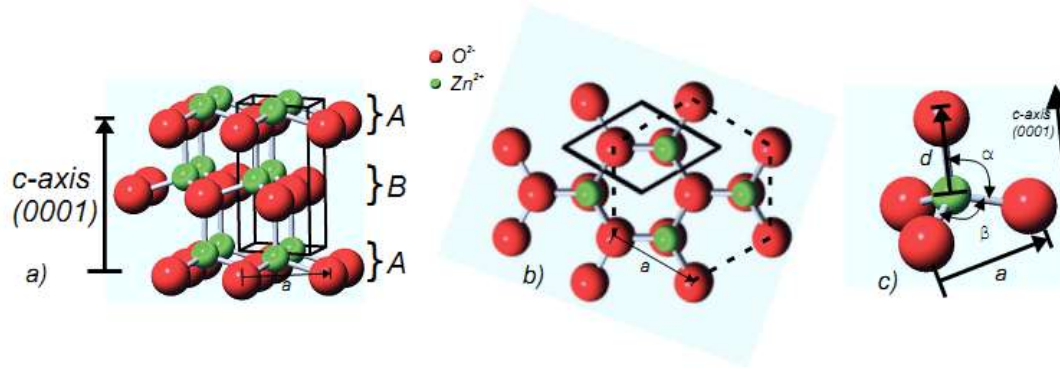
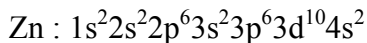
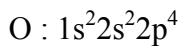


Figure I.10. Structure hexagonale compacte Würtzite.

➤ **Structure électronique de bande**

L'oxyde de zinc de structure hexagonale compacte würtzite peut être décrit par l'alternance de deux réseaux de type hexagonal compact constitués respectivement de Zn^{2+} et de O^{2-} décalés. Chaque cation (Zn^{2+}) est en configuration tétraédrique, entourés par quatre anions (O^{2-}) et vice versa. Cette coordination tétraédrique est une liaison de type covalente sp^3 .

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



où les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la bande de conduction du semi-conducteur ZnO. L'allure de la structure de bande de ZnO, ainsi que la séparation de ces deux bandes, est illustrée par la **figure I.11**. Les courbes de cette figure permettent de montrer dans l'espace réciproque de la zone de Brillouin au point Γ ($k = 0$) que le matériau de ZnO est un semi-conducteur à gap direct, caractéristique de l'existence d'une énergie minimale dans la bande de conduction et une énergie maximale dans la bande de valence. La valeur de cette bande interdite est d'environ 3.37 eV à 300 K [34], correspondant à un seuil d'absorption dans le proche ultraviolet de longueur d'onde 380 nm environ.

Cette bande interdite, qui correspond à l'énergie nécessaire qu'il faut fournir à un électron pour le faire passer de la bande de valence à la bande de conduction, est déterminante pour les propriétés optiques et électroniques de ZnO.

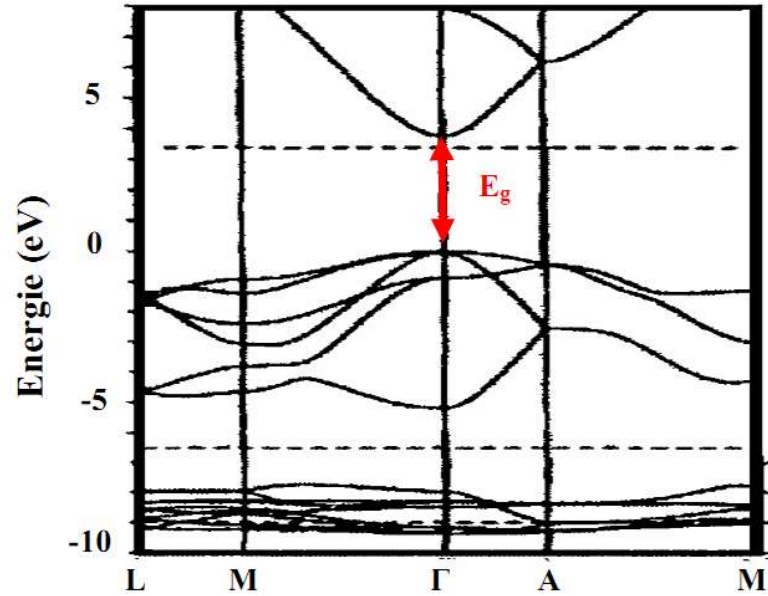


Figure I.11. Structure de bande de ZnO [35].

I.3.2. Propriétés optiques

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dans le domaine du visible grâce à son large gap, ce qui lui permet d'être classé parmi les oxydes transparents conducteurs TCO (transparent conductive oxide) lorsqu'il est dopé. ce matériau est susceptible de laisser passer la lumière visible jusqu'à 90 %

Du fait de l'anisotropie de sa structure cristalline hexagonale, la lumière se propageant dans un cristal de ZnO sera soumise au phénomène de la biréfringence optique. La propagation de la lumière aura lieu dans ce cas selon deux directions. Ainsi, elle se propagera d'une part suivant la première direction avec une polarisation parallèle à l'axe optique du cristal (l'axe c) avec un indice de réfraction dit ordinaire noté n_o . D'autre part, elle se propagera suivant la seconde direction avec une polarisation perpendiculairement à l'axe optique avec un indice de réfraction dit extraordinaire noté n_e .

La **figure I.12** montre la dispersion des indices de réfraction de la lumière en fonction de la longueur d'onde [34].

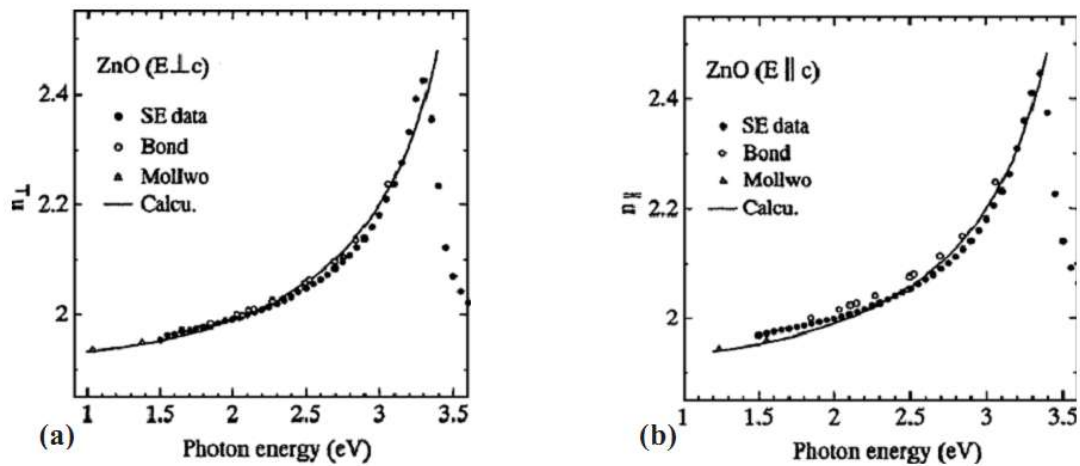


Figure I.12. Dispersion des indices de réfraction n_0 (a), n_e (b).

L'indice de réfraction de l'oxyde de zinc massif est égal à 2,0 [36]. En couches minces, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration des couches. L'indice de réfraction a une valeur variant entre 1,7 et 2,2 [37, 38].

En fonction des conditions d'élaboration et de traitements ultérieurs, la luminescence de ZnO est principalement observée dans deux domaines : l'ultraviolet (et le vert). D'autres bandes dans la région du visible sont quelques fois observées. On peut citer par exemple le bleu (2.88 eV – 430 nm) [39], le jaune (2.2 eV – 564 nm) [40] ou le rouge (1.9 eV – 640 nm) [41].

La partie UV du spectre de luminescence (à environ 3.36 eV – 369 nm) correspond à l'exciton [42,43], tandis que la luminescence visible est due aux défauts qui sont liés aux émissions des niveaux profonds, tels que les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène [44, 45].

I.3.3. Propriétés électriques

Les travaux d'investigation sur les propriétés de transport électrique s'effectuent généralement en utilisant la technique de mesure de l'Effet Hall. Ces mesures électriques se font sous un champ électrique suffisamment faible à fin de ne pas affecter la distribution énergétique des électrons, qui est dominée par l'agitation thermique. D'où l'application d'un champ électrique suffisamment faible permettant d'une part de conserver l'indépendance de la mobilité des électrons vis-à-vis de ce champ et d'autre part de satisfaire la loi d'Ohm. Cette technique permet d'estimer la concentration des porteurs libres (électrons ou trous), leur type (n ou p), la résistivité et la mobilité de ces porteurs.

Dans l'oxyde de zinc, il existe deux types d'imperfection dans le réseau cristallin de ZnO, responsables de la conduction de type n observée dans le matériau. La première imperfection

est intrinsèque (atome de Zn en position interstitielle Zn et O lacune d'oxygène (VO)). La deuxième imperfection est intentionnelle (dopage) [46].

- **Cations interstitiels**: Ils sont formés par l'incorporation d'atomes de zinc dans un site interstitiel. Chaque atome de zinc interstitiel met en jeu deux électrons disponibles pour la conduction [46].
- **Lacunes d'oxygène**: Ce sont les sites vacants dans le sous-réseau d'oxygène. Une lacune d'oxygène laisse autour de l'atome métallique (Zn) deux électrons facilement excitables pour la conduction. La réduction chimique est un moyen d'augmenter la conduction du matériau, en augmentant le nombre de lacunes d'oxygène. Cette réduction se produit lors de la fabrication de la couche [46].
- **Effet des impuretés**: L'introduction d'impuretés dans l'oxyde de zinc provoque des modifications de la conductivité. Mise à part les défauts natifs (lacunes d'oxygène ou lacunes de zinc), d'autres défauts ponctuels peuvent être créés par la présence d'atomes étrangers. Le dopage, le plus souvent admis, est la substitution des ions métalliques par des cations de valence plus élevés. Ce principe de substitution impose à ce que le rayon ionique du dopant soit de la même taille ou plus petit que l'ion qu'il substitue.

D'une manière générale, l'oxyde de zinc non dopé est considéré comme un semi-conducteur de type n. Il est possible de modifier sa résistivité électrique par dopage, en introduisant des atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou en créant des lacunes d'oxygène. Ces interstitiels de zinc et ces lacunes d'oxygène ainsi créés se comportent comme des donneurs d'électrons, et ils conduisent à une diminution de la résistivité électrique du matériau [47].

Les valeurs de la résistivité électrique de l'oxyde de zinc en couche mince se situent dans une gamme de 10^{-4} - 10^9 $\Omega \cdot \text{cm}$ [48-50]. Ces valeurs sont très dépendantes des paramètres technologiques, et en particulier des traitements thermiques.

I.3.4. Propriétés électromécaniques du cristal de ZnO

Sous l'effet d'une tension mécanique, le cristal ZnO se polarise (effet direct) et que, à l'inverse, l'application d'un champ électrique conduit à une déformation du cristal (effet inverse). Du fait de l'anisotropie, ses constantes de piézoélectricité sont différentes selon son orientation. Les coefficients piézoélectriques e_{31} et e_{33} évalués respectivement autour de $-0,52 \text{ C/m}^2$ et de $+1,20 \text{ C/m}^2$ [51].

I.4. Dopage de ZnO

L'amélioration de la conductivité de ZnO s'effectue couramment à travers un dopage. Cette opération permet, selon le type de dopant, d'augmenter le nombre de porteurs de charges libres. Selon l'état de valence du dopant et le dopage des sites substitutionnels ou interstitiels au sein de la matrice de ZnO, la conductivité de ce matériau peut être de type n ou p.

Ainsi, selon la littérature [52-59], il est possible de doper la matrice de ZnO généralement avec des éléments métalliques selon les propriétés physiques souhaitées. Nous pouvons citer par exemple:

- (i) pour les propriétés optoélectroniques : Al, In, Ga, Mo, Eu, Er, Yb,...
- (ii) pour les propriétés magnétiques : Cu, Fe, Co, Mn, ...

I.5. Semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) [60]

Un semi-conducteur magnétique dilué est un semi-conducteur dans lequel une certaine quantité d'atomes du semi-conducteur hôte est substitué par des atomes portant un moment magnétique. La combinaison des propriétés électroniques et optiques des semi-conducteurs avec les propriétés magnétiques d'un matériau ferromagnétique donne naissance à la possibilité d'intégrer dans un seul dispositif des fonctionnalités optiques, électroniques et magnétiques. C'est une des thématiques en plein essor dans le domaine de l'électronique de spin [60].

I.5.1. Familles des semi-conducteurs magnétiques [60]

Les semi-conducteurs magnétiques peuvent être divisés en deux familles distinctes : les semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique et les semi-conducteurs magnétiques dilués dans lesquels les éléments magnétiques sont répartis d'une manière aléatoire.

I.5.1.1. Semi-conducteurs avec éléments magnétiques formant un réseau périodique

Cette classe est constituée de matériaux semi-conducteurs dans lesquels une grande quantité d'éléments magnétiques (métaux de transitions ou terres rares) est introduite de sorte que les atomes magnétiques s'ordonnent sur un réseau périodique formant avec les atomes de la matrice un réseau cristallin défini (**Figure I.13.a**) et donc une phase parfaitement définie. Ces matériaux sont parfois appelés CMS (Concentrated Magnetic Semiconductors). Les

principaux représentants de cette famille sont des chalcogénures (CdCr_2Se_4 , FeCr_2S_4 , EuO) et certains manganites.

Cependant, la structure cristalline de ces matériaux est très différente de celle des semi-conducteurs «traditionnels», ce qui rend leur intérêt d'intégration dans les filières existantes de la microélectronique (Si, GaAs) limité [60],

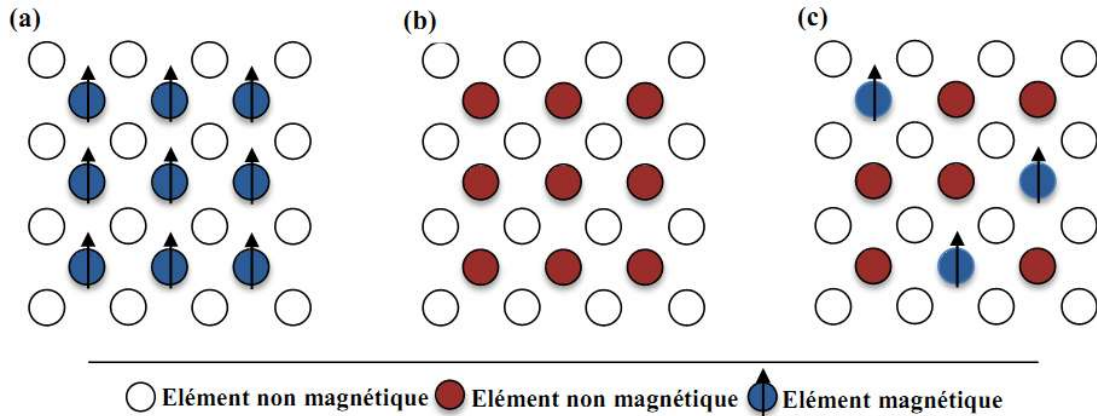


Figure I.13. (a) Semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique. (b) Semi-conducteurs traditionnels sans éléments magnétiques. (c) Semi-conducteurs magnétiques dilués où les éléments magnétiques sont répartis d'une manière aléatoire.

I.5.1.2. Semi-conducteurs avec éléments magnétiques substituant aléatoirement les cations (DMS)

En fonction de la matrice semi-conductrice hôte, nous distinguerons plusieurs types de DMS (**Figure I.13.c**) :

- le type III-V où l'on trouve entre autre les composés GaMnAs et InMnAs,
- le type IV à base de Si ou de Ge dopés au Cr, Mn, Ni ou Fe,
- le type IV-VI comme le composé $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$,
- le type II-VI comme les composés ZnTMO et le CdTMTe (TM = ion de la série des métaux de transition).
- Les oxydes semi-conducteurs tels que TiO_2 , SnO_2 et HfO_2 .

Nous représentons sur le tableau suivant différents types de composés DMS :

Chapitre I. Généralités sur l'oxyde de zinc

Tableau II.3. Représentation de différents DMS : DMS à base de semi-conducteurs IV-IV, III-V et II-VI.

I	II	Valence mixte I, II, III...										III	IV	V	VI	VII	VIII	
H																	He	
Li	Be										B	C	N	O	F	Ne		
Na	Mg										Al	Si	P	S	Cl	Ar		
3d	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo		Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

IV-IV III-V II-VI

Les composés DMS II-VI, essentiellement tellure et sélénure dopés au manganèse ($A_{1-x}^{II}Mn_xB^{VI}$ ou $A^{II} = Zn, Cd, Hg$ et $B^{VI} = Se, Te$) [60, 61], ont été intensivement étudiés au cours des années 70 et 80. Les propriétés magnétiques de ces matériaux sont dominées par les interactions de super-échange antiferromagnétiques entre les spins localisés. Ceci induit un caractère paramagnétique, antiferromagnétique ou verre de spin selon la concentration d'ions magnétiques incorporés. Les progrès des techniques de croissance et notamment le meilleur contrôle du dopage de ces semi-conducteurs ont permis de mettre en évidence une phase ferromagnétique induite par les porteurs (trous) itinérants. Actuellement, les études se concentrent prioritairement sur les propriétés magnétiques, électriques et optiques d'hétérostructures (par exemple puits quantiques, diodes p-i-n) et sur les semi-conducteurs ferromagnétiques à température ambiante ($Zn_{1-x}Co_xO$, $Zn_{1-x}Cr_xTe$). Dans les DMS II-VI ($CdTe$, $ZnSe$, ...), les ions magnétiques sont isoélectriques. Donc, ils ne changent pas les propriétés électriques du semi-conducteur. Par conséquent, les propriétés magnétiques et le dopage sont alors découplés.

Les DMS III-V (essentiellement dopés au manganèse) font l'objet de nombreux travaux, et le premier composé étudié en couche mince fut l'arséniure d'indium dopé au Mn [61, 62].

En 1989, H. Ohno et son équipe ont rapporté l'existence d'une phase homogène d' $In_{1-x}Mn_xAs$ ferromagnétique [63], puis en 1992, ils ont montré que le ferromagnétisme était induit par les trous [64]. Ces deux publications ont encouragé de nombreux groupes de chercheurs à étudier

les semi-conducteurs III-V dopés Mn, notamment le composé $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ qui fait l'objet de nombreuses études expérimentales et théoriques depuis 1996 [65]. Cependant, la température de Curie est la limitation majeure de ce DMS. En effet, la température la plus élevée est de l'ordre de 173 K observée pour le composé GaMnAs élaboré par épitaxie par jet moléculaire (MBE) [60, 66].

Dans les composés DMS III-V de manganèse, les ions magnétiques divalents Mn^{2+} sont accepteurs. Le couplage ferromagnétique véhiculé par les porteurs est dominant. Le caractère magnétique et le dopage sont totalement liés, ce qui constitue un inconvénient pour l'étude et la compréhension de ces systèmes [60].

I.5.1.3. Avantages des DMSs à base de semi-conducteurs III-V et II-VI [60]

Ces matériaux sont très présents dans les recherches sur l'électronique de spin car ils possèdent quelques avantages intrinsèques : longue durée de vie (jusqu'à 100 ns) ; des porteurs polarisés permettant leur transport sur plusieurs centaines de nanomètres; forte efficacité dans la polarisation et l'injection de spins ; localisation des porteurs au sein d'hétérostructures dans des puits quantiques ou des boîtes quantiques. Ajoutons à cela toutes les possibilités qu'ouvre l'ingénierie de bande sur ces matériaux : ajustement, en fonction des besoins, du gap, du paramètre de maille et des contraintes.

Ces matériaux ont également quelques propriétés magnétiques intéressantes:

- l'existence, au-delà de la température ambiante, d'une phase ferromagnétique,
- l'importance de leur facteur de Landé qui quantifie le couplage entre les propriétés de spin et le champ magnétique extérieur, et qui assure un splitting Zeeman conséquent. Les propriétés dépendantes du spin, telles que la rotation de Faraday géante sont ainsi amplifiées et un champ magnétique assez faible peut suffire pour polariser totalement les porteurs au niveau de Fermi.

I.5.2. Propriétés du semi-conducteur magnétique dilué ZnO dopé au cobalt: $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$

Le composé ZnCoO est un semiconducteur magnétique dilué (DMS), c'est-à-dire ZnO renfermant des atomes de Co mais avec de faibles concentrations. Il se comporte comme un alliage de deux binaires ZnO et CoO. Il possède une structure cristalline métastable variant selon la composition en x de Co dans ZnO.

Les différentes méthodes utilisées en général pour l'élaboration de couches minces de ZnO dopées au cobalt sont: la méthode de sol gel, la déposition chimique en phase vapeur, l'épitaxie par jet moléculaire (MBE), l'ablation laser pulsée (PLD) et la pulvérisation cathodique [67-70]. Les observations et les résultats des films ZnCoO élaborés par ces différentes méthodes sont très variés et parfois contradictoires. Il y a tout d'abord les chercheurs, qui n'observent pas de signal ferromagnétique dans leurs couches minces. Ensuite, parmi ceux qui en obtiennent, il y a les partisans du ferromagnétisme intrinsèque et ceux qui attribuent le ferromagnétisme observé à une origine extrinsèque comme la présence des phases secondaires c'est-à-dire de clusters de Co ferromagnétiques ou d'impuretés magnétiques provenant du bâti de dépôt de couches minces.

Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) sont une nouvelle classe de matériaux dans lesquels des semi-conducteurs ordinaires sont dopés par des ions de métaux de transition avec des spins alignés dans un état fondamental ferromagnétique. Les propriétés de ces DMS, en particulier les liens d'échange entre le ferromagnétisme et les porteurs de charges libres, promettent la conception d'une génération de dispositifs électroniques basés sur les degrés de liberté de spin [71].

➤ Métaux de transition

Les métaux de transition sont les éléments chimiques couvrant les groupes allant des colonnes IIIb à IIb (ou colonnes 3 à 12) dans la classification périodique du tableau de Mendeleïev. Tous ces éléments ont des configurations d'orbitales électroniques similaires, et donc des propriétés chimiques voisines. La caractéristique principale des métaux de transition est de présenter une couche d'orbitale d incomplète. Les 5 orbitales d se remplissent progressivement par acquisition de 1 à 10 électrons, selon une des règles de Hund. En général, les éléments de transition ont des densités et des températures de fusion élevées. En outre, ils présentent des propriétés magnétiques et peuvent former des liaisons ioniques et covalentes avec les anions. Ces matériaux présentent aussi des températures de Curie élevées ($>1000\text{K}$) et une polarisation de spin relativement importante à la température ambiante ($\approx 40\%$).

➤ Electron 3d

Les éléments de transition s présentent une couche 3d incomplète qui a pour conséquence l'existence de moments magnétiques localisés (**Figure I.14**). Les électrons 3d des ions

magnétiques ne forment pas de bande séparée à cause de leur manque de recouvrement. Par contre, ils peuvent modifier les propriétés électroniques des bandes du fait de leur hybridation avec les états p de la bande de valence. La couche 3d se sépare en niveau $3d\uparrow$ entièrement occupé et un niveau $3d\downarrow$ vide ou partiellement rempli, selon le type de l'ion de transition (Mn, Fe, Co...). Le champ cristallin scinde chacun des deux niveaux en un doublet e_g et un triplet t_{2g} . Il y a alors hybridation entre les états t_{2g} de l'ion magnétique et les états p de la bande de valence. Par contre, cette hybridation n'influence que très faiblement les niveaux e_g . La différence entre les métaux de transition apparaît dans la variation des énergies des états e_g et t_{2g} , cette variation résulte d'une occupation différente des niveaux 3d (**Figure I.15**).

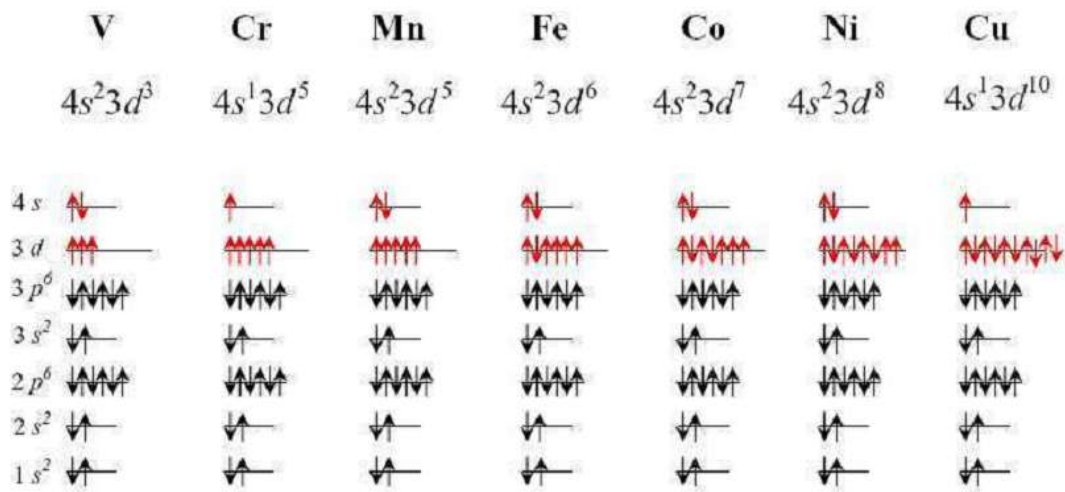


Figure I.14. Configuration électronique des états 3d et 4s des métaux de transition.

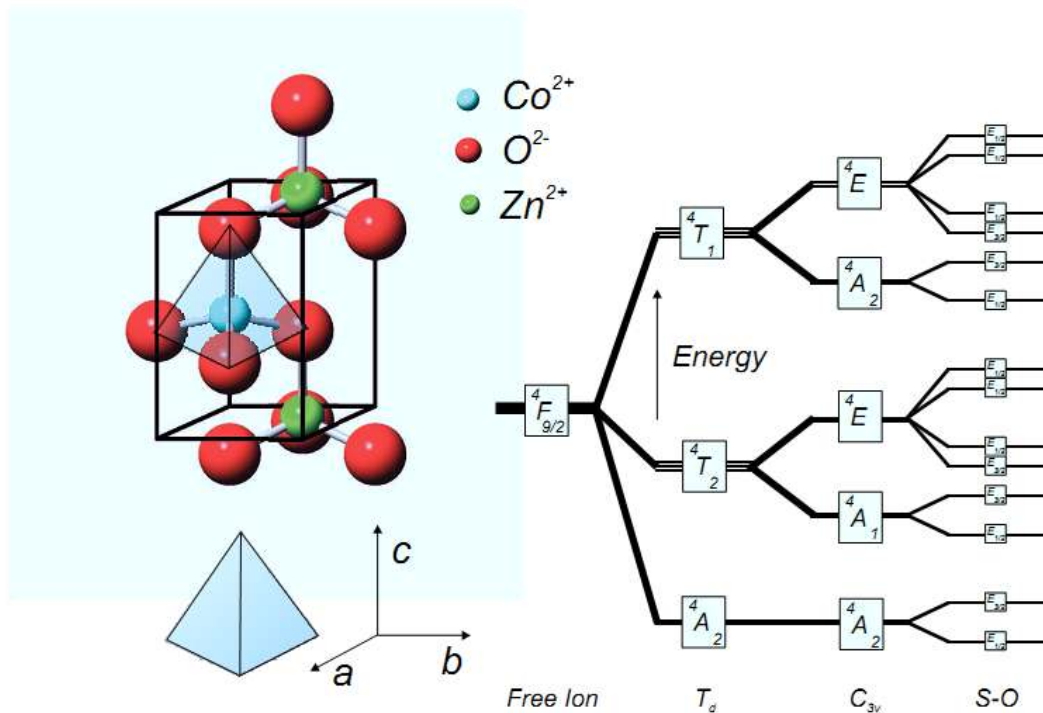


Figure I.15. Fractionnement des niveaux d'énergie de Co^{2+} dans ZnO [72]

Donc, les semi-conducteurs magnétiques dilués sont des matériaux semi-conducteurs dopés par des ions magnétiques tels que Co, Fe ou Mn et ils font l'objet d'un intérêt grandissant ces dernières années en raison de leurs applications potentielles dans le domaine de la spintronique. L'objectif visé est de synthétiser un semi-conducteur avec des porteurs de charge polarisés par des spins.

Kaspar et al. [60, 73] ont synthétisé des films minces de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ($x = 0.04, 0.10$) par PLD sur des substrats de saphir. Les films montrent une bonne qualité cristalline. La spectrométrie d'absorption des rayons X confirme la substitution de Zn^{2+} par Co^{2+} dans le réseau ZnO sans formation de phases secondaires ou de précipités. Des films très résistifs ont été obtenus par dépôt à haute pression d'oxygène. La résistivité peut être diminuée de plusieurs ordres de grandeurs par dépôt dans le cas d'une faible teneur en oxygène ou sous vide, l'addition d'aluminium en tant que dopant de type n et/ou finalement un traitement de recuit sous vide. Généralement, l'addition de Co donne des films plus résistifs en comparaison avec les films de ZnO pur déposés dans les mêmes conditions. Les aimantations à saturation à température ambiante des films ($0,001 \mu\text{B}/\text{Co} - 0,060 \mu\text{B}/\text{Co}$) sont très faibles, ce qui indique que le ferromagnétisme à température ambiante n'est pas activé par l'introduction de porteurs de type n dans $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$. Selon cette étude, les faibles valeurs des moments ferromagnétiques

observés sont tellement proches de la limite de sensibilité du dispositif de mesure de l'aimantation (magnétomètre à échantillon vibrant VSM) qu'il est difficile d'attribuer avec certitude cette mesure d'aimantation aux films ZnCoO.

Yang et al. [2] ont élaboré, par pulvérisation cathodique sur des substrats Si(001), des films de ZnO dopé au cobalt avec des concentrations atomiques Co variant entre 0.01 et 0.15. Ces films présentent une phase ferromagnétique à température ambiante. Les mêmes auteurs ont déduit que le ferromagnétisme est intrinsèque et résulte de la substitution de Zn^{2+} par Co^{2+} dans la configuration tétraédrique.

Les mesures paramagnétiques de la résonance d'électron prouvent qu'il est possible de produire $Zn_{1-x}Co_xO$ avec $x \leq 0,1$ dans lequel Co est substitué à Zn. Albert Fert et al. [27] ont montré aussi que le nanocristal $Zn_{1-x}Co_xO$ est paramagnétique à basse température dans cette gamme de concentrations Co, mais ils n'ont pu observer le ferromagnétisme qu'à une température très basse. Très récemment [71], ils ont prouvé que le ferromagnétisme élevé peut être commuté réversiblement quand des nanocristaux de $Zn_{1-x}Co_xO$ ou de $Zn_{1-x}Mn_xO$ sont couverts par O ou N, ou quand les couches minces de $Zn_{1-x}Co_xO$ sont exposées à la vapeur de Zn. La conductivité électrique de la couche mince ZnO change beaucoup quand elle est recuite sous vide pour produire un matériel de type-n, alors que le recuit dans une atmosphère de l'oxygène reconstitue le comportement isolant de ZnO.

Venkatesan et al. [74] ont suggéré que le moment magnétique par ion de Co dans $Zn_{1-x}Co_xO$ à la température ambiante est réduit de $2,8\mu B/Co$ à zéro pendant que la pression de l'oxygène varie durant l'alignement des électrons.

Enfin, il est utile de formuler l'expression des paramètres de maille a et c (wurtzite) de $Zn_{1-x}Co_xO$ selon la loi de Vegard :

$$a (Zn_{1-x}Co_xO) = (1-x) a (ZnO) + a CoO x \quad (\text{eq.II.3a})$$

$$a (Zn_{1-x}Co_xO) = (1-x) 3.250 + 3.244x \quad (\text{Å}) \quad (\text{eq.II.3b})$$

$$c (Zn_{1-x}Co_xO) = (1-x)c (ZnO) + c CoO x \quad (\text{eq.II.4a})$$

$$c (Zn_{1-x}Co_xO) = (1-x)5.204 + 5.203x \quad (\text{Å}) \quad (\text{eq.II.4b})$$

En considérant cette variation linéaire conformément à la loi de Vegard, les paramètres de maille a et c varient de manière constante par rapport à la composition x .

Chapitre II

Techniques d'élaboration et de caractérisation

II.1. Techniques d'élaboration

Comme présenté dans le paragraphe précédent, l'oxyde de zinc présente de grands intérêts pour des applications industrielles et joue un rôle de plus en plus important dans notre vie quotidienne. L'étude de ce matériau est permet de mieux maîtriser ses propriétés qui sont intimement liées aux modes de préparation. Il s'agit d'un dépôt (film mince) sur un support (substrat).

L'état physique et la manière dont le matériau est transféré sur le substrat permettent de différencier les divers procédés. Selon la nature du processus, il existe de nombreuses techniques de dépôt de ZnO qui sont réparties en méthodes chimiques et méthodes physiques.

Les principales techniques utilisées pour la fabrication des couches minces font appel au procédé en phase vapeur chimique (CVD : chemical vapor deposition) et au procédé en phase vapeur physique (PVD : physical vapor deposition). La classification de ces méthodes est présentée dans la *figure II.1*.

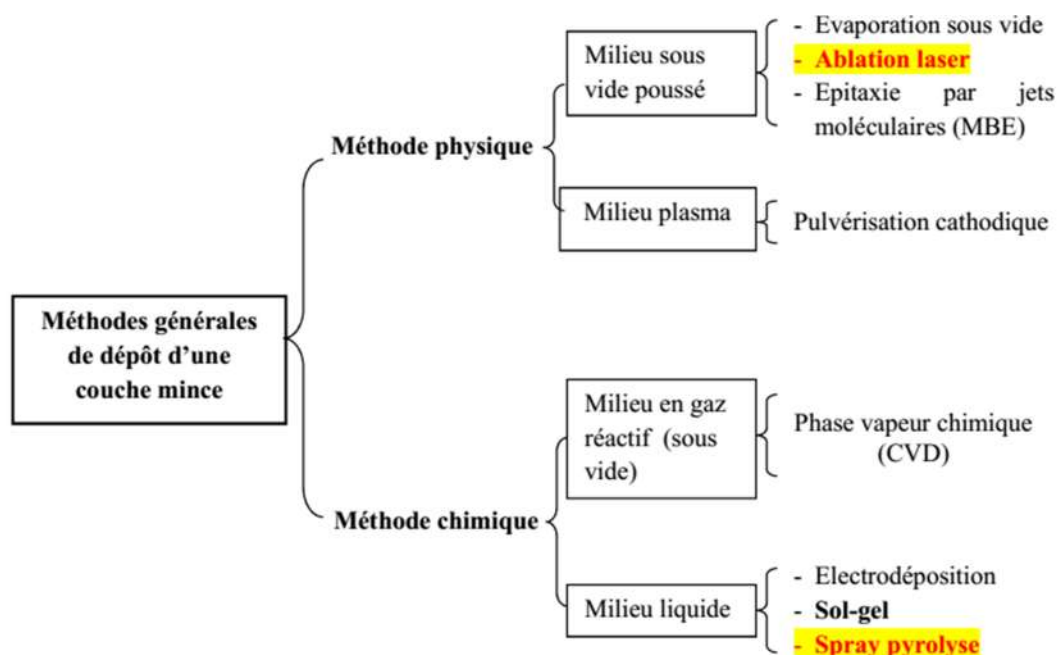


Figure II.1. Méthodes générales de dépôt de couches minces.

Dans cette partie, nous essaierons de donner une description sommaire raisonnable des différentes méthodes utilisées pour la synthèse de nos films minces. D'abord, nous décrivons le principe et le dispositif expérimental de la technique physique de dépôt par ablation laser (PLD) dont nous avons fait usage pour fabriquer nos films minces de ZnO dopé par le cobalt. Ensuite nous présentons le principe et la description de la méthode chimique de dépôt (spray

pyrolyse) utilisée dans l'élaboration des couches minces de ZnO pure. Le choix porté ces deux techniques de dépôt est basé sur le fait que la méthode chimique pyrolyse est simple et peu coûteuse et elle permet d'obtenir des couches minces de bonne qualité cristalline. Quant à l'ablation laser (PLD), c'est une technique très lourde mais qui a largement fait ses preuves dans le domaine de dépôt des couches minces. La technique PLD est exploitée et bien maîtrisée par l'équipe « Interaction Laser Matière » du CDTA à Alger.

Ensuite, nous présenterons les techniques de caractérisations structurale, optique et électrique employées pour l'analyse de nos échantillons.

II.1.1. Dépôt par ablation laser pulsé (PLD)

L'utilisation des lasers dans la réalisation de dépôt de films minces est relativement récente. En effet, l'avènement de cette méthode n'a pu se réaliser qu'avec le développement rapide des technologies du laser. En effet, l'ablation laser pulsé est rendu plus efficace grâce à un taux de répétition plus élevé que les premiers lasers au rubis. Cette technique est actuellement la plus utilisée dans le domaine de la recherche fondamentale sur les films minces d'oxydes et autres.

Le début du développement de l'ablation laser commence peu après l'avènement du premier laser par Maiman en 1960. En 1962, Breech et Cross montrèrent qu'il est possible d'éjecter des atomes d'une cible solide en l'irradiant par un faisceau laser. C'est en 1965 que les premiers dépôts par ablation laser pulsée ou PLD (Pulsed Laser Deposition) ont été réalisés par H.M. Smith et A.F. Turner [Smith] à l'aide d'un laser à impulsions à rubis ($\lambda = 694 \text{ nm}$). Par la suite, la technique de l'ablation laser s'est faiblement développée à cause du manque de fiabilité des premiers lasers mais également de leur coût. C'est au milieu des années 70 que le premier élan de la PLD a lieu grâce au développement des lasers à « Q-switch » électroniques délivrant de fortes irradiations et permettant ainsi l'utilisation d'une plus large gamme de matériaux. Par la suite, la technologie a permis d'élaborer des impulsions intenses et très courtes de l'ordre de nanoseconde. Une évaporation efficace de la cible est donc obtenue et des couches minces de même stoechiométrie que la cible sont déposées. Le véritable essor de l'ablation laser date cependant de la fin des années 80 avec la réalisation de films minces de supraconducteurs à haute température critique (YBaCuO) [75].

Ainsi en 1983 Zeitzov-Zatov et al. démontrèrent qu'il est possible de déposer par ablation laser pulsé des oxydes de stoechiométrie complexe comme les structures pérovskite de type $(\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3)$. De plus, l'apparition des lasers excimer qui délivrent des radiations UV a rendu hautement efficace l'ablation non thermique (comparé à des radiations infrarouges) du matériaux de la cible. Ainsi en 1987, grâce à D. Dijkkamp et T. Venkatesan, cette technique a réellement pris son essor lors de l'élaboration de films minces d'oxydes supraconducteurs. Depuis, elle est très largement utilisée pour le dépôt d'oxydes. Sa notoriété et son expansion sont la conséquence de la possibilité de synthétiser des couches minces cristallines avec une bonne qualité épitaxiale, et du bon transfert stoechiométrique entre la cible et le substrat. Ensuite, d'autres types de matériaux ont été synthétisés comme les films azotés, les multicouches métalliques ou les superréseaux. Enfin, vers les années 2000, des progrès portant sur l'homogénéité et la reproductibilité des dépôts sur des surfaces plus large ont été réalisés. La réalisation de couches minces de haute qualité nécessite la maîtrise et le contrôle de leur élaboration. Le choix d'une méthode de dépôt fait intervenir plusieurs critères:

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

II.1.1.a. Principe de l'ablation laser

Le principe de base de la PLD est schématisé sur la figure II.2. La technique consiste à focaliser un rayonnement laser intense à travers le hublot d'une enceinte à vide sur la surface d'une cible massive ou le faisceau est partiellement absorbé. A partir d'une certaine

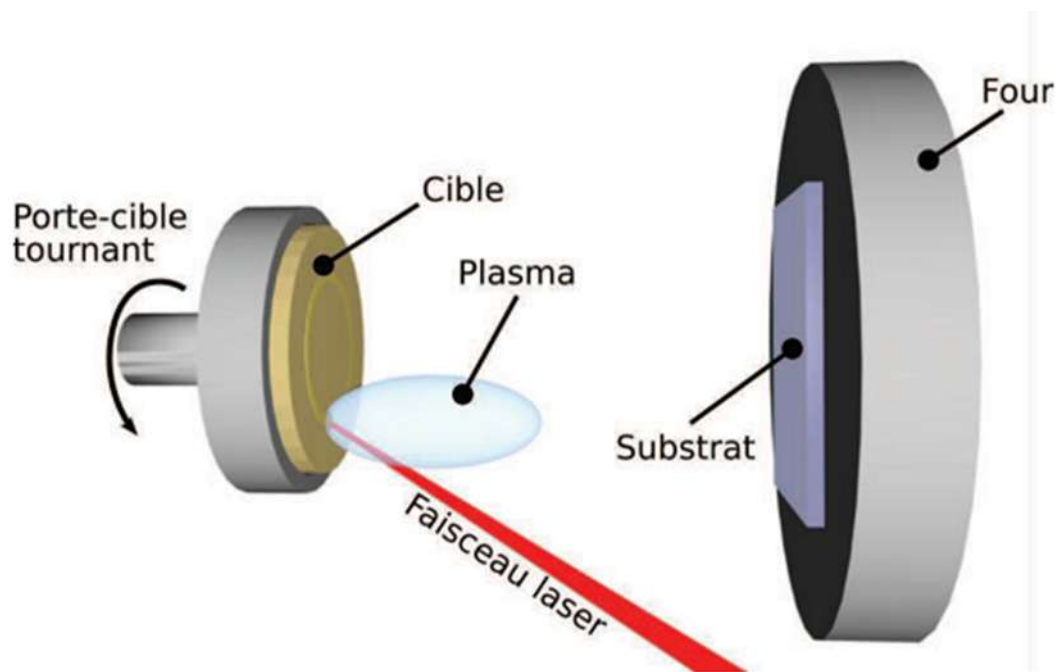


Figure II.2. Schéma de principe de la technique de dépôt par ablation laser (PLD).

densité de puissance fournie à la cible (fluence), une quantité significative de matière est arrachée de la cible sous la forme d'une vapeur dense et lumineuse (plasma) dont la forme rappelle celle d'une plume. Sous l'impact du laser, une certaine quantité de matière de la cible va passer de l'état solide à l'état de vapeur, conduisant à une éjection de matière sous la forme d'un panache plasma. Cette bulle de matière qui se déplace à très grande vitesse (de l'ordre de 10 km.s^{-1}) dans une direction perpendiculaire à la surface de la cible, vient se déposer sur le substrat et conduit à la croissance d'un film mince. Le seuil de densité de puissance, à partir duquel une telle plume se forme, dépend du matériau cible, de sa morphologie mais aussi et surtout des caractéristiques de la source laser comme la longueur d'onde et la durée de l'impulsion. Ce seuil d'ablation est généralement de l'ordre de $10 \text{ à } 50 \text{ MW.cm}^{-2}$ pour les lasers de type UV utilisant des impulsions temporelles dans la gamme de la nanoseconde. Un substrat est situé à quelques centimètres face à la cible et les espèces de la plume d'ablation viennent se condenser à sa surface. La croissance du film est obtenue impulsion après impulsion. Au cours du procédé de croissance, un gaz neutre ou réactif peut être introduit dans l'enceinte, ce qui peut affecter les espèces de la plume ou la surface du film en croissance. Le substrat peut également être chauffé durant la croissance pour apporter de l'énergie supplémentaire aux espèces adsorbées et ainsi favoriser la cristallisation du film mince. L'ablation laser présente un certain nombre d'avantages pour la croissance de couches minces. Les méthodes pulsées permettent de contrôler la vitesse de croissance du film et

d'obtenir surtout la composition du film déposé identique à celle des matériaux cible. La technique PLD est congruente, ce qui permet de fabriquer des matériaux de composition complexe en couches minces [75].

Les mécanismes mis en jeu au cours d'un dépôt par ablation laser sont très complexes, et on peut les définir en quatre grandes étapes :

- l'interaction faisceau laser-cible,
- la formation du panache plasma,
- l'expansion du panache sous vide ou atmosphère contrôlée,
- l'interaction panache plasma-substrat.

Nous allons revoir brièvement chacune de ces étapes qui ont déjà été décrites en détail dans mon mémoire de magister au laboratoire LCMI [76].

Lors de la croissance par ablation laser pulsé, trois étapes sont à considérer pour réaliser le dépôt d'un film sur un substrat :

- Interaction entre le faisceau et la cible : Lors de l'impact du laser sur la cible, la radiation est absorbée par la surface de la cible. L'énergie électromagnétique est transformée en énergie thermique, chimique et mécanique lors de l'impact. Ce transfert d'énergie est conditionné par plusieurs paramètres liés aux caractéristiques du laser (la longueur d'onde, la durée et la densité d'absorption). La température de la cible au point d'impact dépasse la température de fusion. La matière est ensuite éjectée.
- Formation de la plume et propagation : La matière éjectée interagit avec le faisceau laser et, par photo-ionisation, elle forme un plasma isotherme. Ce plasma est constitué d'un mélange complexe d'ions, de molécules, d'atomes et d'agrégats. Il y a ensuite expansion du plasma par détente adiabatique et anisotrope quasi perpendiculairement à la surface de la cible. La désexcitation des espèces du plasma et l'interaction du plasma avec les molécules d'oxygène dans l'enceinte produisent une plume lumineuse qui matérialise le transfert de matière (figure II.2). L'introduction de gaz, comme l'oxygène, modifie les propriétés et la répartition spatiale de la plume : l'augmentation de la pression densifie le plasma, la plume est alors moins étendue.
- Dépôt des matériaux arrachés de la cible sur le substrat : Les atomes ou ions projetés sur le substrat vont se condenser et réagir avec l'atmosphère réactive dans le bâti, ce

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

- Nucléation et croissance du film mince sur la surface du substrat : Il faut noter que la nucléation et la croissance des films dépendent aussi de plusieurs facteurs tels que la densité, l'énergie, le degré d'ionisation et le type de matériel condensé ainsi que la température et les propriétés physico-chimiques du substrat. Les deux principaux paramètres thermodynamiques dans le mécanisme de croissance sont la température du substrat T et la sursaturation D_m .

Les lasers les plus fréquemment utilisés sont les lasers excimer (ArF (193 nm) – KrF (248nm) – XeCl (308nm)) et les lasers solides YAG (quadruplé (266nm) – triplé (355nm)).

Cette technique a l'avantage d'avoir une grande vitesse de dépôt ($\approx 1 \text{ \AA/s}$) et de transférer la stœchiométrie de la cible vers le film. Cependant, les films ne sont uniformes que sur de petites surfaces (1 cm^2), la taille des échantillons réalisés est donc limitée.

On peut réaliser par ablation laser pulsé des films de tous types de matériau à condition qu'ils absorbent la longueur d'onde du laser, mais cela requiert d'avoir une cible par composé à déposer.

II.1.1.b. Conditions expérimentales de dépôt.

- L'enceinte de dépôt est munie d'un hublot en quartz, positionné à 45° par rapport à la normale à la cible qui est en rotation, alors que le substrat est maintenu fixe durant tout le processus de dépôt. La distance cible-substrat est fixée à environ 40 mm.
- Le groupe de pompage comporte une pompe primaire à palettes et une pompe secondaire à diffusion d'huile, ce qui permet d'atteindre un vide proche de 5×10^{-5} mbar avec une pression relais de 10^{-2} mbar.

- Le laser utilisé dans cette étude est une source laser excimer KrF LAMBDA physic délivrant des impulsions de 25 ns à une longueur d'onde égale à 248 nm avec une fréquence de 5 Hz. la fluence laser est égale à 2 J/cm².
- La pression d'oxygène est environ 10⁻² mbar.
- Durant le dépôt, le substrat est chauffé à haute température (~ 450°C).

II.1.1.c. Préparation des substrats.

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

Les substrats utilisés dans ce travail sont des lames de verre de surface environ 1cm² et d'épaisseur 1mm, des plaquettes de silicium monocristallin Si(100) et Si(111) et de silicium polycristallin (Si-poly) d'épaisseur environ 0.5 mm. Les échantillons préparés sur du verre sont transparents, ce qui permet d'étudier la transmission optique dans le domaine UV-Vis.

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

Les substrats sont nettoyés suivant les étapes suivantes :

- Nettoyage dans l'eau distillée sous ultrason pendant 15 min,
- Rinçage avec l'eau distillée,
- Nettoyage avec le méthanol pendant 5 min,
- Nettoyage avec l'acétone pendant 5 min pour Si,
- Séchage avec du papier optique.

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

II.1.1.d. Préparation des cibles.

Les cibles peuvent être de différentes natures comme des poudres pressées, des agrégats frittés, des matériaux moulés, des cristaux simples ou des feuillets métalliques. La

principale différence entre les cibles réside dans la nature de l'érosion et la génération de particules. Des cibles céramiques frittées caractérisées par une forte densité et une bonne homogénéité produisent les meilleurs films. Dans notre étude, les cibles ZnO et CZO ont été fabriquées par les techniques classiques de la céramique. Les produits utilisés sont deux poudres d'oxydes ZnO (99.0% FLUKA Analytical) et CoO (99.9 % ALDRICH CHEMICAL Company). Dans un premier temps, on effectue la pesée des quantités des matériaux, calculées au préalable, nécessaires pour obtenir une pastille circulaire de diamètre 15 mm et d'une épaisseur d'environ 2 mm. Ensuite, Le mélange des deux oxydes subit une première étape de chamottage, puis il est pressé dans un moule sous 2 tonnes. La pastille obtenue est frittée à l'ambiante.

Dans le cadre de cette thèse, on a fabriqué trois cibles de composition différentes. La première cible représente du ZnO pur. Les deux autres cibles sont du CZO avec 3 et 5% en masse cobalt.

Il est important de noter que la cible doit :

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

II.1.2. Méthode spray pyrolyse

La technique de dépôt spray pyrolyse fait partie des méthodes de dépôt chimique. Le dispositif de dépôt des couches minces utilisé est monté au Laboratoire de Structures, Propriétés et Interaction Inter Atomiques (LASPI2A) de l'Université Abbès Laghrour Khenchela. La technique est très simple à réaliser et est relativement efficace en termes de qualité des couches par rapport au coût de l'équipement. Elle permet d'obtenir en une seule synthèse un grand nombre d'échantillons. La méthode est utilisée pour le dépôt de films minces denses, de films poreux, et pour la production de poudres. Même des dépôts de multicouches peuvent être facilement préparés en utilisant cette technique. Le spray pyrolyse a été employé pendant plusieurs décennies dans l'industrie. Une série de couches minces ZnO considérée dans cette étude a été réalisée par spray pyrolyse. Cette technique intermédiaire entre la pulvérisation pneumatique et le dépôt chimique en phase vapeur semble être très

simple et relativement rentable, particulièrement en ce qui concerne le coût de l'équipement. Ce dernier se compose de (*figure II.3*) [77] :

1. Alimentation électrique de l'atomiseur à ultrasons
2. Transducteur piézoélectrique et sonde d'atomisation
3. Un porte substrat+ chauffage par effet joule + Régulateur de température
4. Bloc de mesure de la température
5. Chambre à compte-gouttes
6. Rampe à molette qui régule le débit
7. Flaçon porte solution

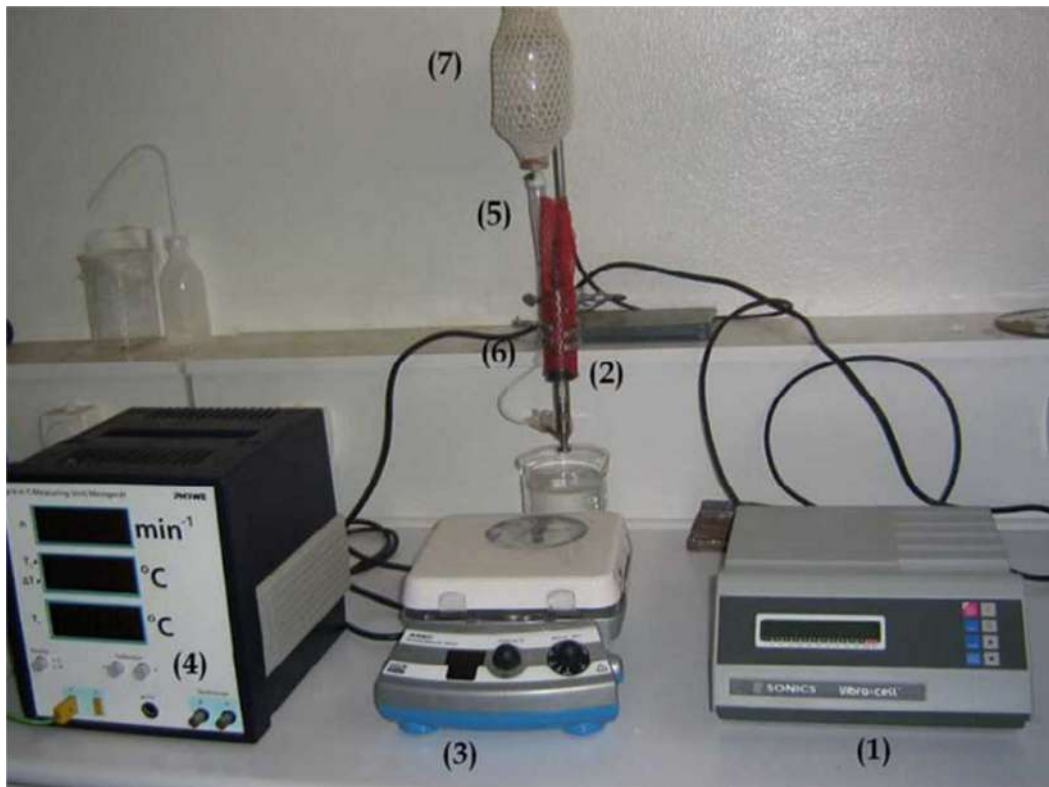


Figure II.3: Dispositif de dépôt de couches minces par procédé pyrosol.

La méthode de pulvérisation pyrolytique par ultrasons (USP) utilise des précurseurs organométalliques sur le substrat chauffé. Pour le ZnO, de l'acétate de zinc est dilué dans du

méthanol, de l'éthanol et de l'eau désionisée. La croissance s'effectue à différentes épaisseurs. Cette technique conduit à l'obtention d'une couche mince homogène et de bonne qualité.

II.1.2.a. Principe général du procédé spray

Une solution contenant les différents constituants du matériau à déposer est pulvérisée, en fines gouttes, soit par un système pneumatique classique ou par un atomiseur utilisant un générateur à ultrasons. Ces systèmes permettent de transformer la solution en un jet de gouttelettes très fines de quelques dizaines de micromètres (μm) de diamètre. Le jet arrive sur la surface des substrats chauffés à une température suffisante pour permettre la décomposition des produits dissouts dans la solution et activer les réactions susceptibles de produire le matériau désiré. A ces températures, certains produits des réactions seront immédiatement éliminés (des éléments volatils), il ne reste donc que le composé à déposer sur le substrat. La description de la formation des films par la méthode de la pulvérisation pyrolytique « Spray pyrolysis » peut être résumée comme suit:

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

II.1.2.b. Mécanisme de déposition

Les gouttelettes fines pulvérisées sont transportées dans l'aérosol et évaporées. Lors du transport, il est important qu'autant de gouttelettes arrivent à être transportées sur la surface sans former de poudre ou de particules. Viguié et Spitz ont proposé des processus qui permettent de suivre la décomposition des gouttelettes en fonction de la température du substrat.

- **processus A** : les projections des gouttelettes sur le substrat s'évaporent et laissent un précipité sec dans lequel la décomposition se produit.
- **processus B** : il y a évaporation du solvant avant l'arrivée des gouttelettes sur la surface du substrat et s'en suit une décomposition, les précipités formés arrivent sur le substrat chaud.
- **processus C** : le solvant se vaporise lorsque la gouttelette s'approche du substrat, à ce moment les précipités formés après décomposition se dissipent et se subliment

(passage direct de l'état solide à l'état gazeux), ensuite la vapeur diffuse sur le substrat et conduit à une réaction hétérogène.

- **processus D** : à haute température, le composé métallique se vaporise avant qu'il arrive sur le substrat et la réaction chimique a lieu dans la phase de vaporisation.

La **figure II.4** permet de matérialiser ces quatre processus qui pourraient avoir lieu lors de la décomposition des gouttelettes. La plupart des dépôts spray pyrolyse est de type A ou B, plus particulièrement de type A dans notre cas, où tous nos films minces de ZnO sont déposés sur des substrats chauffés à la température fixe d'environ 410°C.

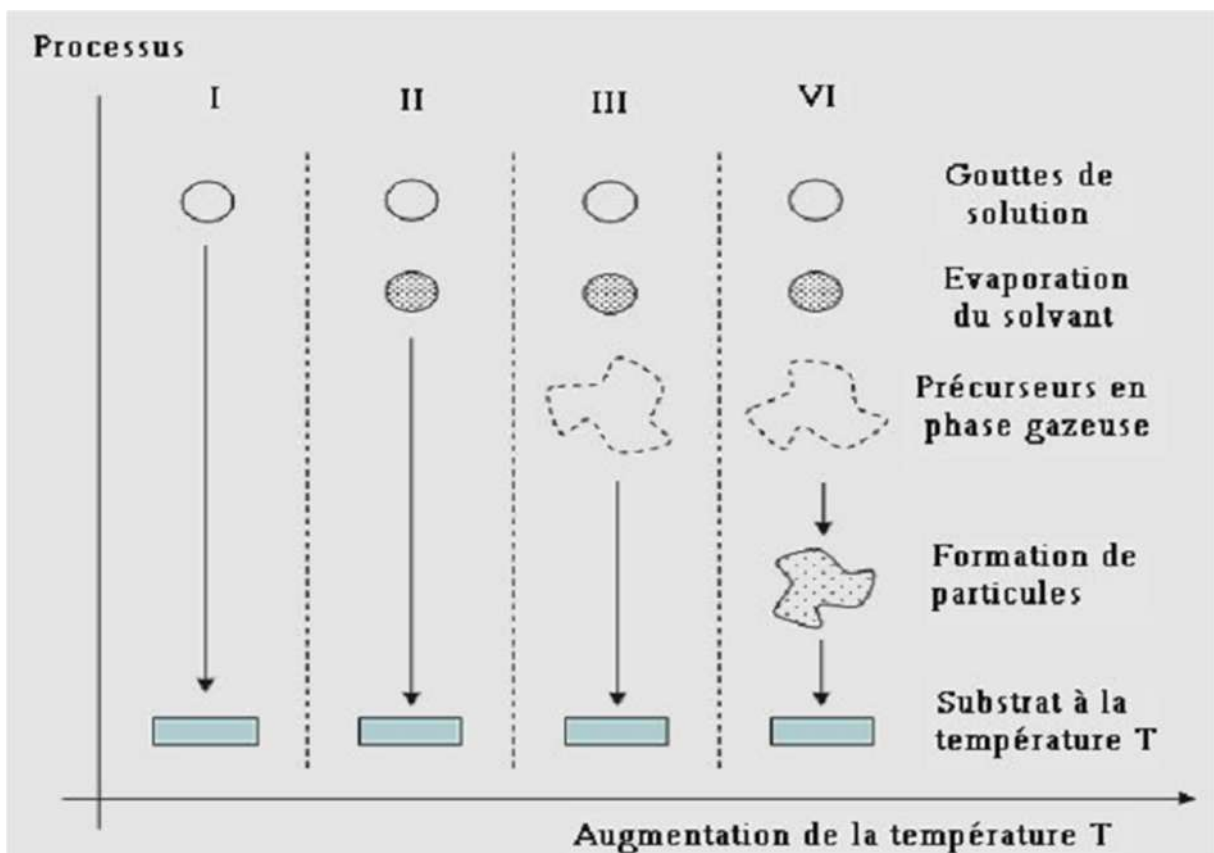


Figure II.4. Processus de décomposition de la solution précurseur avec l'augmentation de la température proposé par Viguié et Spitz.

II.1.2.c. Préparation des solutions

Les couches minces ont été déposées sous air et sur des substrats de verre à la température de 410°C durant le temps de dépôt 10, 20 et 30 minutes. La température du substrat est commandée électroniquement et contrôlée à l'aide d'un thermocouple.

Afin d'éviter la formation de la poudre de ZnO dans l'atmosphère entre la buse et le substrat, un préchauffage de la solution de départ n'est pas nécessaire. Le débit de la solution durant le dépôt est maintenu constant. La température du substrat et la quantité d'eau dans la solution de départ sont les seuls paramètres qui ont une influence sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques de nos échantillons. Comme les propriétés de ZnO dépendent énormément des méthodes de préparation, le choix des produits à utiliser est primordial. L'acétate de zinc dihydraté ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) s'est révélé un composé organométallique préférable pour la croissance des couches minces d'oxyde de zinc par le procédé pyrosol. Plusieurs solvants sont utilisés : éthanol pur, mélange éthanol-eau et méthanol. Seul l'acétate de zinc dissout dans du méthanol nous a permis d'obtenir des couches minces ZnO de bonne qualité.

La solution utilisée pour le dépôt des couches minces est composée de : 2.2 g de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (pureté 99.95%), 70 ml H_2O (désionisée), 40 ml CH_3OH (pureté 99.5%) et 60 ml $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (pureté 99.5%). Une faible quantité d'acide acétique est ajoutée aux solutions aqueuses pour ajuster la valeur du PH aux environs de 4.8 afin d'éviter la formation d'hydroxydes.

II.2. Techniques de caractérisation

II.2.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique de caractérisation qui permet de déterminer la structure cristalline, les paramètres et l'orientation cristallographiques des échantillons étudiés. Cette technique permet d'obtenir des informations sur la qualité cristalline (monocristalline, polycristalline, amorphe) des matériaux sous forme massive ou en couche mince.

Le principe consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à enregistrer l'intensité de ces rayons qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace (Relation de Bragg). On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau. Le principe de cette méthode s'appuie sur la loi de Bragg

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

En considérant qu'un matériau est composé d'un ensemble de N plans atomiques équidistants avec une distance d de séparation entre le réseau cristallin, ce matériau est excité avec une onde incidente monochromatique de longueur λ et faisant un angle θ avec les plans atomiques (figure II.5).

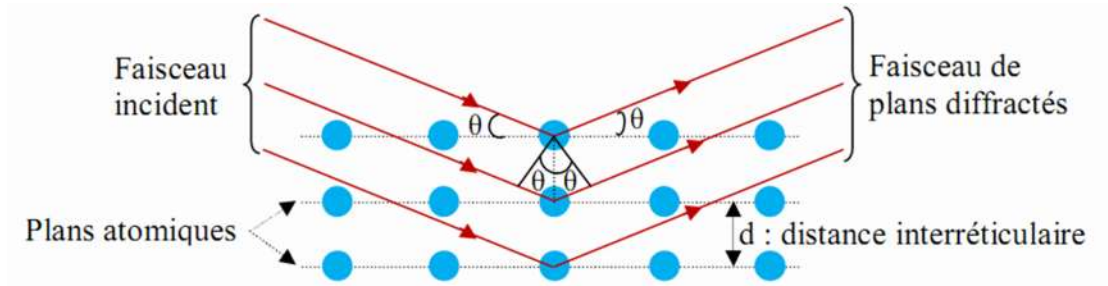


Figure II.5. Diffraction de faisceaux de rayons X incidents sur les plans cristallographiques.

L'analyse des spectres de rayons X permet d'obtenir des informations sur :

- La ou les phases cristallites (position des pics).
- Les contraintes dans les grains
- La taille des cristallites (largeur des pics à mi-hauteur).
- Les défauts d'empilement (forme des pics).
- L'orientation des cristallites.

L'identification des composés et/ ou des phases est établie en comparant les valeurs des distances inter-réticulaires et des intensités correspondantes d_{hkl} et I_{hkl} fournies par la diffraction des rayons X à celles des références JCPDS. Le spectre de diffraction des rayons X (XRD) d'une poudre de ZnO stœchiométrique standard, selon la table ASTM 36-1451, est présentée à la figure III.4. ce spectre est utilisé comme référence sur laquelle nous sommes basés pour identifier les différents pics de diffraction mesurés sur nos échantillons de ZnO.

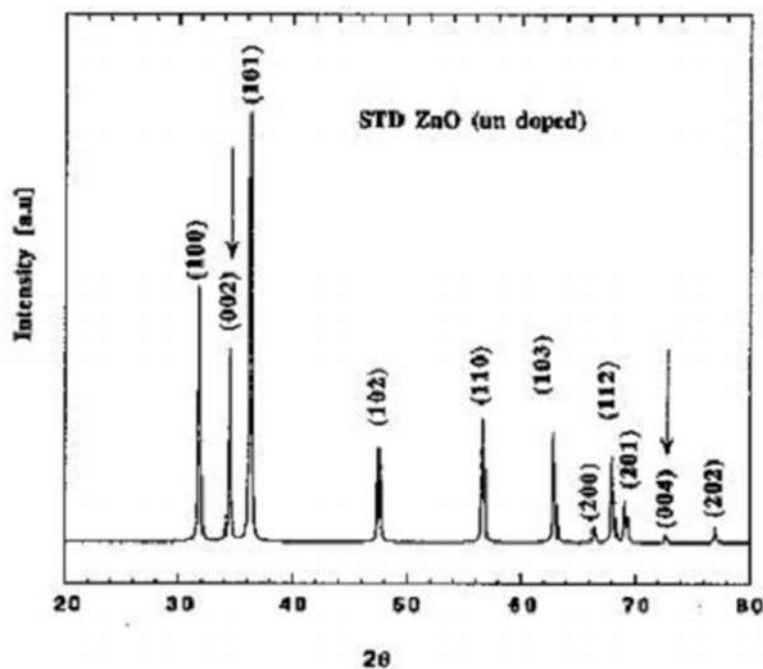


Figure II.6. Spectre de diffraction des rayons X (XRD) par une poudre de ZnO stœchiométrique (ASTM 36-1451).

Cette géométrie (θ - 2θ) permet de sonder des familles de plans parallèles à la surface et d'estimer la taille moyenne des grains. L'indexation des plans par les indices de Miller (hkl) se fait à travers la comparaison des valeurs 2θ mesurées et les valeurs 2θ répertoriées dans les fiches JCPDS.

Dans notre travail, les spectres de diffraction X des échantillons sont obtenus à l'aide un diffractomètre D8 Advance de marque Bruker AXS, équipé d'un tube à rayons X et d'un détecteur Lynxeye avec une ouverture de détection de 20 à 80° . La source de radiation en $\text{CuK}\alpha_1$ a une longueur d'onde de $0,15406$ nm en appliquant sur la cathode une tension d'accélération de 40 kV et un courant de 40 mA.

Le calcul des paramètres de maille (a et c) de ZnO hexagonale se fait en utilisant les relations suivantes :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2+k^2+hk)+l^2\frac{a^2}{c^2}}} \quad (\text{II. 2}) \quad \text{et} \quad 2d_{hkl} \cdot \sin(\theta_{hkl}) = n \cdot \lambda \quad (\text{II. 1})$$

De cette formule, on peut déterminer le paramètre c en prenant dans la mesure du possible les plans pour lesquels $h=k=0, l=2$. La mesure des paramètres de maille donne une indication sur l'état de contraintes des couches déposées par comparaison avec la valeur théorique du paramètre de maille de ZnO $c_0 = 5,206 \text{ \AA}$.

Selon la loi de Bragg, on a :

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3}\sin\theta_{(100)}} \quad (\text{II. 3})$$

$$c = \frac{\lambda}{\sin\theta_{(002)}} \quad (\text{II. 4})$$

L'état de contrainte dans la couche peut être déterminé par l'analyse DRX. La déformation e_{zz} suivant l'axe c perpendiculaire au plan du substrat est calculée à partir du paramètre de maille c : $e_{zz} = \frac{c_0 - c_{film}}{c_0}$ (II. 5)

Où c_{film} est la constante de maille de la couche déposée et c_0 est la constante de maille de la couche sans contrainte ($c_0 = 0,5206 \text{ nm}$). Le signe de e_{zz} indique que la couche a subi une contrainte compressive (négative) ou bien une contrainte extensive (positive) suivant l'orientation de la croissance de couche (axe c). La contrainte résiduelle σ parallèle à la surface de la couche est exprimée comme:

$$\sigma = 2C_{13} - \left(\frac{(C_{11} + C_{12})C_{33}^{couche}}{C_{13}} \right) e_{zz} ; \quad (\text{II. 6})$$

$$\text{Avec } C_{33}^{couche} = \frac{0.99 C_{33}^{cristal}}{(1 - e_{zz})^4} \quad (\text{II. 7})$$

Où C_{ij} les constantes élastiques de ZnO ayant les valeurs suivantes : $C_{11} = 209.7 \text{ GPa}$, $C_{12} = 121.1 \text{ GPa}$, $C_{13} = 105.1 \text{ GPa}$, $C_{33} = 210.9 \text{ GPa}$ [76].

Les relations (II. 5) et (II. 6) explicitent le lien entre la déformation et la contrainte résiduelle σ : Ils ont la direction opposée dans le plan de l'interface de couche et du substrat (**Figure II.7**). Ceci montre l'intérêt de la mesure du paramètre de maille c puisqu'il nous permet de connaître l'état des contraintes dans différentes directions dans la couche déposée.

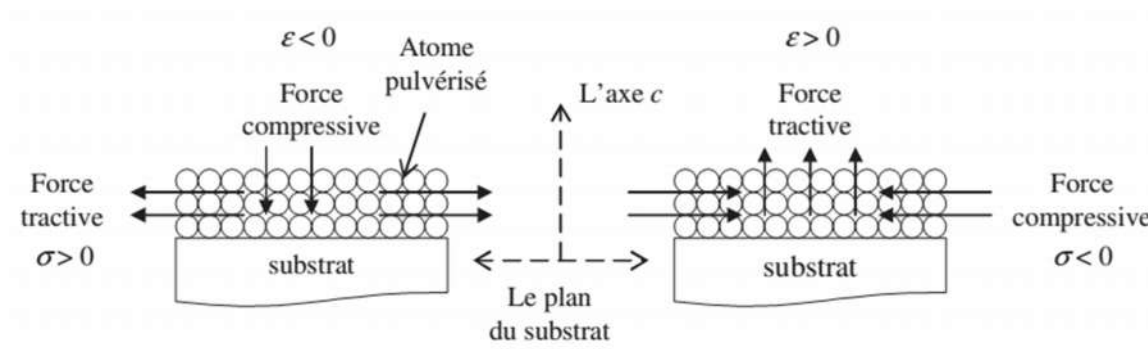


Figure II.7. Schéma des contraintes subies par le matériau.

Un autre paramètre peut être déterminé à l'aide des spectres de diffraction X. Il s'agit de la mesure de la largeur à mi-hauteur (FWHM: full width at half maximum) des pics les plus intenses, qui permet d'estimer la taille moyenne «D» des cristallites par la formule de Scherrer:

$$D = \frac{(0,9 \cdot \lambda)}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (\text{II.8})$$

Où :

D est la taille des grains ([D] = nm), λ est la longueur d'onde du faisceau des rayons X incidents, θ est l'angle de diffraction et β est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian.

II.2.2. Microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique (AFM) est une technique d'observation qui permet également de visualiser la surface des couches de ZnO, mais de manière quantitative. C'est-à-dire que l'on peut obtenir la valeur moyenne r_{ms} (RootMean Square) de la rugosité de surface de ces couches. Cette valeur r_{ms} est en fait la moyenne géométrique des hauteurs de tous les points de la surface balayée par le microscope.

Le microscope AFM permet de caractériser l'état de surface d'un échantillon à l'échelle atomique. Le principe du microscope AFM repose sur la mesure des forces atomiques qui s'exercent entre une pointe d'un levier et la surface de l'échantillon. Ces forces sont très faibles, de 10^{-12} à 10^{-6} N selon les cas, et elles sont de différentes natures: Van der Waals, coulombiennes et autres. Quand le système enregistre un changement dans la force entre la pointe et la surface, une tension est appliquée sur une céramique piézoélectrique, située sous l'échantillon, pour conserver une force constante et mesurer ainsi la topographie de

la surface. Son principe repose sur la mesure des interactions entre le matériau et une pointe microscopique. Un balayage de cette pointe permet alors de cartographier la surface du matériau étudié. Plusieurs modes opératoires sont possibles : soit, la pointe est en contact avec la surface, soit la pointe est à une distance fixe du matériau. Le premier mode est caractérisé par une grande résolution, mais il est inadapté à l'étude de surfaces fragiles. Concernant le second mode, les interactions entre la pointe et la surface dépendent principalement de la nature du matériau et de la distance entre la surface de l'échantillon et l'extrémité de la pointe. On mesure alors les changements d'amplitudes de ces interactions. Ces mesures sont réalisées grâce à la déviation d'un faisceau laser lors de sa réflexion sur la pointe fixée à un bras, plus communément appelé « cantilever ». Une photodiode permet alors la mesure de la déviation.

Le principe de la mesure est schématisé sur la **figure II.8**.

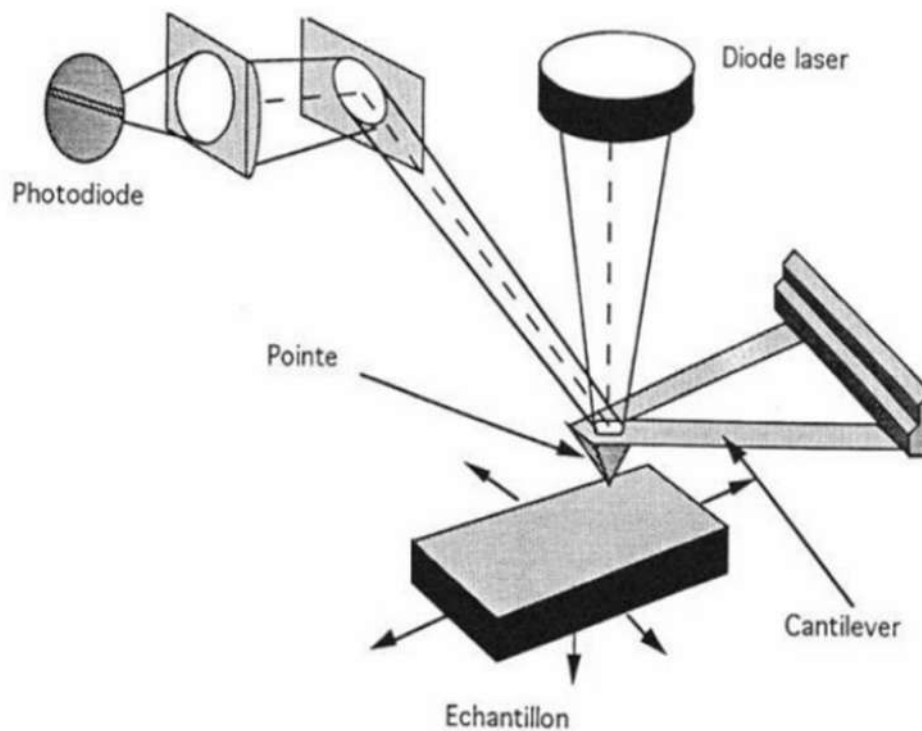


Figure II.8. Schéma de principe du microscope à force atomique.

Parmi les modes de mesure, nous n'utiliserons que le mode contact, c'est-à-dire la pointe reste de façon permanente en contact avec la surface analysée de façon à n'observer que l'effet des interactions faibles. Dans ce type de mesure, le matériau piézoélectrique permet d'ajuster la hauteur de la sonde pendant que l'échantillon demeure immobile.

Une résolution atomique peut ainsi être atteinte mais il n'est pas rare d'être confronté à des problèmes de friction qui peuvent engendrer des rayures sur la surface des échantillons fragiles et/ou l'apparition de stries sur l'image topographique acquise.

II.2.3. Spectrométrie des ions rétrodiffusés de Rutherford (RBS)

La technique de rétrodiffusion élastique d'ions RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) est une méthode d'analyse quantitative non destructive employée pour analyser les matériaux en couches minces. Elle se caractérise par une bonne résolution en profondeur (en mode aléatoire) et une grande sensibilité aux défauts cristallographiques (en mode canalisé). la RBS permet :

- ✓ d'identifier la masse des atomes de l'échantillon ainsi que leur répartition et leur concentration en profondeur;
- ✓ de déterminer l'épaisseur de la couche;
- ✓ d'analyser la composition de la surface de la couche mince et l'interface entre la couche et le substrat;
- ✓ de fournir des informations sur l'état cristallin de la couche.

Le principe de la technique RBS est basé sur les interactions élastiques d'un faisceau monoénergétique incident de particules α (He^{2+}) avec l'échantillon à analyser. Lors de l'interaction de l'ion incident avec un atome de l'échantillon - cible, il y a diffusion élastique coulombienne entre les deux particules. L'ion incident perd alors une partie de son énergie cinétique et peut être rétrodiffusé à un angle θ par rapport à la direction du faisceau incident. Et c'est l'énergie de ces particules rétrodiffusées qui est à la base de l'analyse de l'échantillon. L'analyse des particules énergétiques rétrodiffusées élastiquement par ces atomes, permet d'identifier les atomes et connaître leur position en profondeur ainsi que leur concentration et de déterminer l'épaisseur de la couche. Le rapport d'énergie entre l'énergie E_1 de la particule rétrodiffusée et l'énergie E_0 de particule incidente, est donné par la relation :

$$\frac{E_1}{E_0} = K = \left[\frac{M_1 \cos \theta + \sqrt{M_2^2 - M_1 \sin^2 \theta}}{M_1 + M_2} \right]^2$$

L'analyse RBS permet donc de distinguer les éléments présents dans le film mince grâce à leurs masses atomiques. La technique permet également de déduire l'épaisseur d'un film, la

répartition en profondeur des éléments le constituant ainsi que sa composition chimique. Soit l'exemple simple illustré sur la *figure II.9*. Imaginons un film mince composé de deux types d'atomes différents A et B. Les masses de ces deux éléments sont M_A et M_B et celle du substrat (composé monoatomique) est notée M_s de telle sorte que l'on a $M_A > M_B > M_s$. Les ions rétrodiffusés par des atomes A en surface ont une énergie notée E_{A1} alors que les ions rétrodiffusés par ces mêmes atomes A mais à une profondeur e (épaisseur de la couche) ont une énergie E_{A2} . La différence entre E_{A1} et E_{A2} est directement liée à e . Il se passe la même chose pour les atomes B. Mais comme ceux-ci sont plus légers que les atomes A, alors l'énergie du front de montée est telle que $E_{B1} < E_{A1}$ (et même pour E_{A2}). On voit également le front de montée correspondant au substrat mais pas de front de descente étant donnée son épaisseur ($>200 \mu\text{m}$) très importante devant l'épaisseur des films (200 nm) [75].

Le rapport des concentrations des différents éléments est lié à la hauteur des pics de rétrodiffusion. Cependant, il faut noter que le rendement de rétrodiffusion est proportionnel à la section efficace différentielle $\sigma(\theta)$ des éléments. Il s'agit de la probabilité qu'une particule soit rétrodiffusée par un atome de la cible. Cette section efficace dépend directement du numéro atomique de l'atome cible [75]:

$$\sigma(E_i, \theta) = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_i} \right)^2 \times \left(\frac{4 \left(\sqrt{M_c^2 - M_i^2 \sin^2 \theta} + M_c \cos \theta \right)^2}{M_c \sin^4 \theta \sqrt{M_c^2 - M_i^2 \sin^2 \theta}} \right)$$

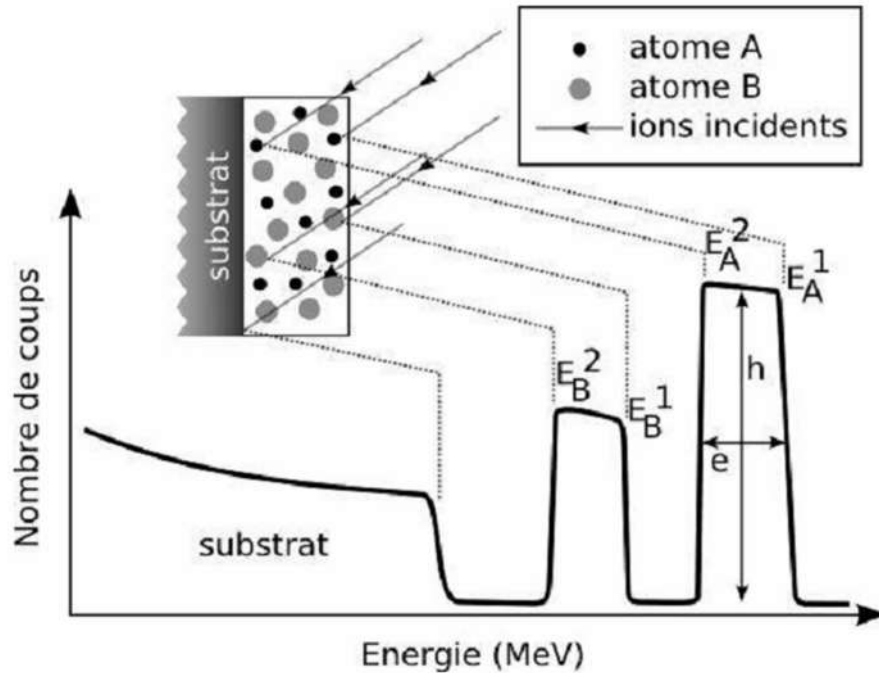


Figure II.9. Principe de l'analyse par RBS

Z_1 numéro atomique de la particule incidente

Z_2 numéro atomique des atomes de la cible

E_i énergie des particules incidentes

M_c masse de l'atome cible

M_i masse de la particule incidente

θ étant l'angle de rétrodiffusion par rapport au faisceau incident.

La technique RBS est donc plus sensible aux éléments lourds qu'aux éléments légers. En pratique, les données expérimentales sont ajustées par un programme de simulation de spectres RBS: RUMP [76]. Les éléments constitutifs de la couche analysée, sa composition ainsi que l'épaisseur du film sont quelques-uns des paramètres accessibles pour ajuster le spectre calculé au spectre expérimental et ainsi obtenir ces informations.

La spectroscopie RBS est une méthode d'analyse élémentaire non destructive particulièrement bien adaptée à l'étude des couches minces. Elle permet une analyse quantitative simultanée de tous les éléments présents dans la couche. La forme des pics caractéristiques de chaque élément peut indiquer l'existence d'éventuels gradients de

concentration. La limite de sensibilité de cette méthode d'analyse est de quelques pourcents et est fonction du numéro atomique.

La **figure II.10** représente un spectre RBS typique d'un film mince ZnO sur un substrat en silicium. Les différents pics enregistrés permettent d'identifier les éléments contenus dans le film mince. Les pics associés aux éléments sont séparés grâce à leur position en énergie. Le rapport des hauteurs respectives des pics de rétrodiffusion permet d'obtenir la composition relative de chaque élément. La largeur d'un pic est reliée à l'épaisseur sur laquelle l'élément est présent. Enfin, un front de descente présentant une sorte de queue indique une dispersion en énergie des ions rétrodiffusés causée par une rugosité de surface importante ou par des phénomènes d'interdiffusion entre les éléments du film mince et du substrat. Les spectres énergétiques RBS sont simulés à l'aide du programme universel rump [76].

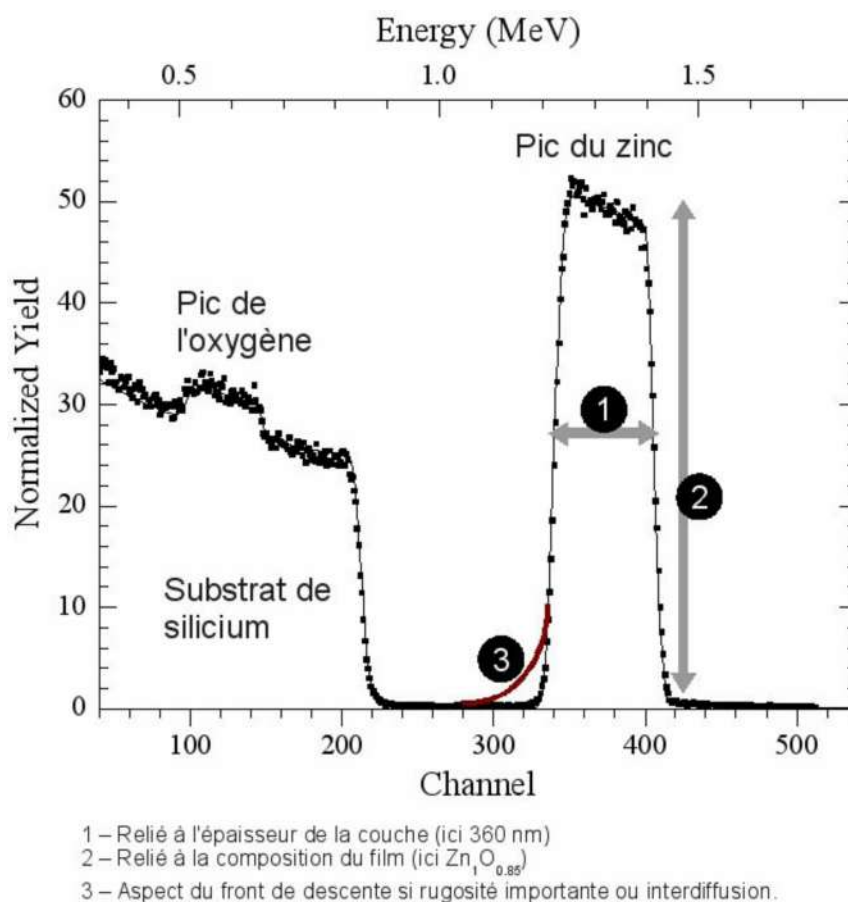


Figure II.10. Exemple d'un spectre RBS d'une couche mince de ZnO sur du silicium.

Les points représentent la courbe expérimentale et le trait plein est le spectre simulé (à l'aide du programme RUMP) permettant d'obtenir les données quantitatives.

II.2.4. Spectroscopie des lignes noires : coupleur à prisme (m-lines)

La spectroscopie de lignes noires permet de caractériser tout film transparent d'indice supérieur à celui du substrat dont l'épaisseur et la qualité optique sont suffisantes pour favoriser le guidage optique. La spectroscopie m-lines est une méthode d'analyse optique qui permet de mettre en évidence les différents modes guidés et, par conséquent, de déterminer les différents paramètres opto-géométriques, à savoir l'indice de réfraction (par l'intermédiaire des indices effectifs) et l'épaisseur du guide (cas d'un guide d'onde multimodes). Ces derniers paramètres pourraient être déterminés par d'autres techniques telles que l'ellipsométrie pour l'indice, la spectroscopie de rétrodiffusion des ions Rutherford (RBS), la profilométrie ou la microscopie à balayage pour la détermination de l'épaisseur. Cependant, par rapport à ces techniques, la spectroscopie des lignes noires présente l'avantage d'être simple, efficace, précise, non destructive et relativement facile à mettre en œuvre [78].

Le principe de l'expérience m-line, qui est présenté schématiquement sur la figure **II.11**, consiste à coupler un faisceau laser (He-Ne à 632 nm) d'intensité I_0 dans un guide au moyen d'un prisme d'indice de réfraction n_p (l'indice n_p du prisme est supérieur à l'indice du guide pour qu'il y ait réflexion totale). Le couplage est obtenu par pression avec une vis micrométrique, et en principe devant limiter l'épaisseur d'air entre le prisme et le guide. Le faisceau incident est focalisé sur la base du prisme où il est réfléchi avec un angle j directement lié par la loi de Descartes à l'angle d'incidence i . Cette réflexion est accompagnée, au point de couplage, d'une onde évanescente qui est couplée dans le guide moins réfringent que le prisme. Ainsi, pour certaines valeurs discrètes de l'angle j telles que $N_m = n_p \sin j$, on aura un couplage par onde évanescente correspondant à un mode d'indice effectif N_m dans le guide. Ceci entraîne l'apparition d'une ligne noire sur l'image réfléchie du faisceau incident (photo des lignes, **Figure II.11**). Chaque ligne noire correspond à un mode excité (guidé) dans le guide d'onde. Ceci est illustré sur la figure **II.12** qui présente un spectre « m-lines » caractéristique d'un film ZnO sur verre mettant en évidence un mode guidé.

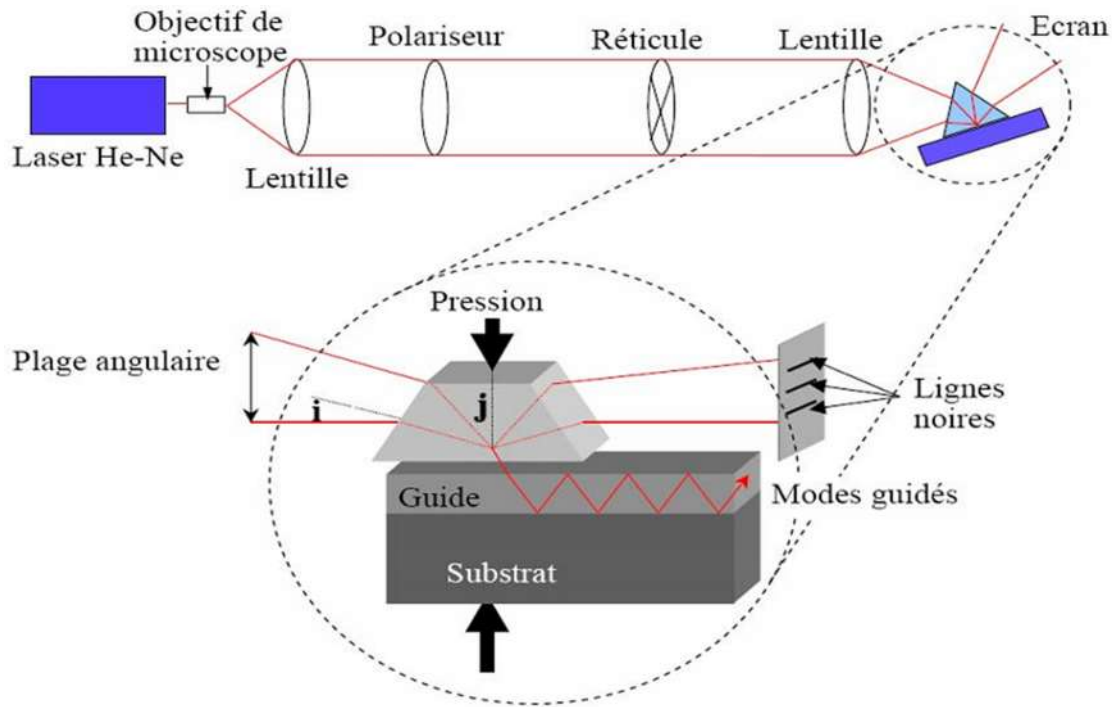


Figure II.11. Principe du dispositif expérimental de la technique m-lines.

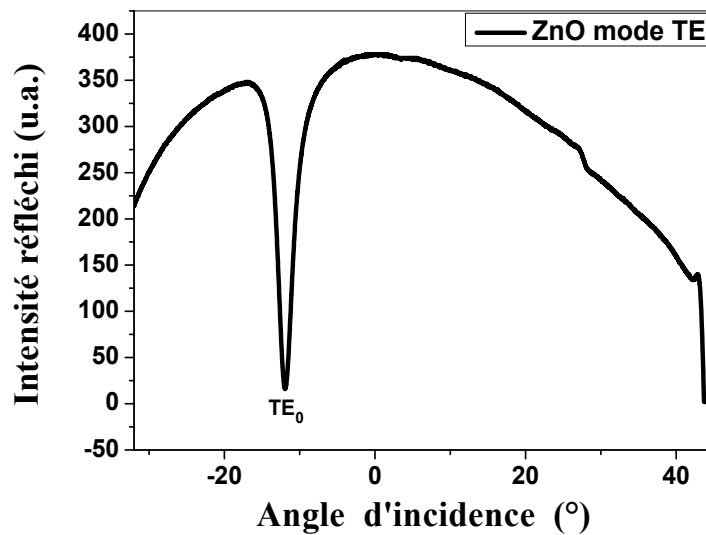


Figure II.12. Exemple de spectre de modes guidés pour un film déposé sur du verre.

La propagation de la lumière dans le guide est fonction de l'orientation du prisme par rapport au faisceau incident et c'est à partir de ces différentes orientations que l'on peut déterminer l'indice effectif du mode, en utilisant la relation :

$$N_m = n_p \sin \left[A_p + \arcsin \left(\frac{\sin i}{n_p} \right) \right]$$

avec, n_p : l'indice de prisme,

A_p : l'angle en degré du prisme (par rapport à la face en contact avec le film).

A partir des différentes valeurs de N_m , les paramètres opto-géométriques du film (épaisseur e et indice de réfraction n_f) sont déduits des équations de dispersion qui relient l'indice effectif des modes guidés N_m à l'indice n_f et l'épaisseur e du film :

- Pour les modes TE :

$$\frac{2\pi}{\lambda} e \sqrt{n_f^2 - N_m^2} = \arctan \left(\sqrt{\frac{N_m^2 - n_c^2}{n_f^2 - N_m^2}} \right) + \arctan \left(\sqrt{\frac{N_m^2 - n_s^2}{n_f^2 - N_m^2}} \right) + m\pi$$

- Pour les modes TM :

$$\frac{2\pi}{\lambda} e \sqrt{n_f^2 - N_m^2} = \arctan \left(\frac{n_f^2}{n_c^2} \sqrt{\frac{N_m^2 - n_c^2}{n_f^2 - N_m^2}} \right) + \frac{n_f^2}{n_s^2} \arctan \left(\sqrt{\frac{N_m^2 - n_s^2}{n_f^2 - N_m^2}} \right) + m\pi$$

avec n_c : l'indice de réfraction de la gaine supérieure (dans notre cas c'est l'air $n_c = 1$),

n_s : l'indice de réfraction de la gaine inférieure (le substrat),

λ : la longueur d'onde du faisceau laser utilisé.

L'appareil mis en œuvre est un coupleur à prisme du modèle commercialisé Metricon TM 2010 qui utilise une source laser He-Ne de longueur d'onde 632.8 nm. Ce modèle dispose d'un polariseur du faisceau laser (lame $\lambda/2$) permettant d'opérer dans les deux modes optiques TE et TM, et un prisme de couplage ($n_p=2.8639$ (TE) et 2.5822 (TM) à 632.8 nm, et $A_p=44.60^\circ$).

II.2.5. Spectroscopie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-Visible repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique et de la matière dans le domaine spectral de l'UV-visible et proche infra-rouge (200-800 nm). Cette technique permet la mesure de la transmittance optique du matériau et la détermination de l'énergie du band-gap (E_g) de la couche mince. Les mesures

expérimentales sont réalisées grâce à un spectrophotomètre UV-Vis de type UV-310 PC-SHIMADZU à double faisceau ; l'un pour la référence (le verre) et l'autre pour l'échantillon (le verre + la couche).

Le spectrophotomètre consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent d'avoir un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-Vis:

- ✓ Lampe au deutérium qui émet des longueurs d'ondes de 180 à 400 nm (ultraviolet).
- ✓ Lampe au tungstène qui permet de sélectionner des ondes de 400 à 800 nm (visible).
- ✓ Un monochromateur permet de sélectionner les longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme en déplaçant ce monochromateur. Le faisceau de photons à la longueur d'onde sélectionnée traverse un miroir qui synchronise le mouvement puis le faisceau traverse l'échantillon et/ou la référence, puis un amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par rapport à celle de l'émission. Le principe du spectrophotomètre est schématisé sur la figure II.13.

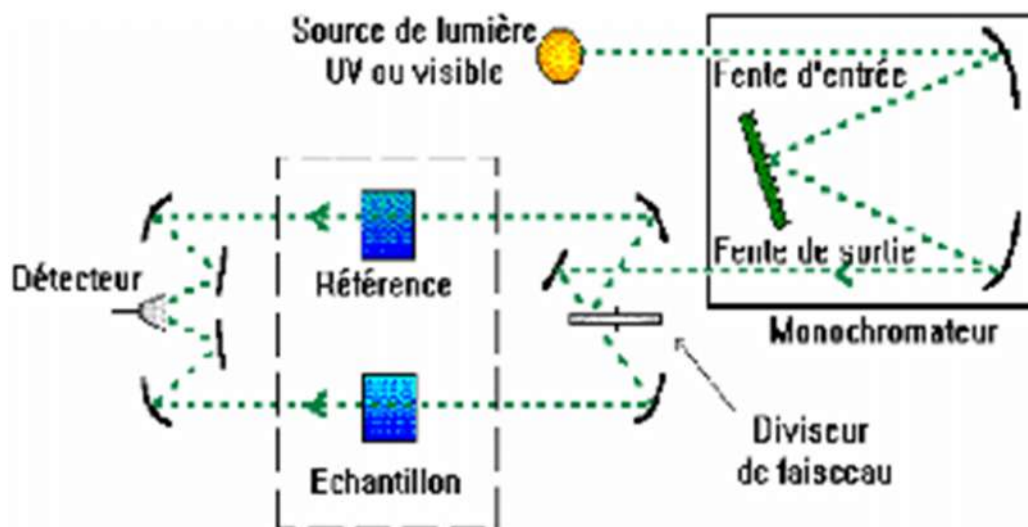


Figure II.13. Schéma de principe du spectrophotomètre

Nous avons enregistré des courbes représentant la variation relative de la transmittance (%) en fonction de la longueur d'onde (nm) dans le domaine de l'UV-visible. L'exploitation de ces courbes nous permet de déterminer certaines caractéristiques optiques du film analysé: le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la queue de bande de valence et l'indice de réfraction [76].

A partir du spectre de transmission d'une couche, on peut calculer le coefficient d'absorption α et le coefficient d'extinction k du matériau qui la constitue en utilisant la relation de Bouguer-Lambert-Beer, ou souvent appelée tout simplement la loi de Beer :

$$T = e^{-\alpha d} \quad (\text{II.3})$$

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

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{100}{T(\%)}\right) \text{ et } k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi}$$

Où d est l'épaisseur du revêtement et T la transmittance.

Pour déterminer les valeurs du gap d'un matériau semi-conducteur, plusieurs approches sont possibles, selon qu'il se présente sous forme d'une couche mince. Souvent, le spectre d'absorption de l'échantillon est enregistré en mode transmission. Le gap optique est déterminé en appliquant le modèle de Tauc dans la région de la haute absorption [76] :

$$\alpha h\nu = D(h\nu - E_g)^n$$

$h\nu$ est l'énergie photonique, E_g est le gap optique, et D est une constante. Pour un matériau à gap direct $n=1/2$ ou $2/3$ et la première valeur ($1/2$) a été trouvée la mieux appropriée pour les couches minces de ZnO vu qu'elle donne la meilleure courbe linéaire à la région du bord d'absorption maximale (bande-edge). Le gap optique est déduit de la courbe de carré du produit du coefficient d'absorption et de l'énergie photonique ($h\nu$) en fonction de l'énergie du photon $h\nu$ en extrapolant la courbe à l'axe des énergies [76].

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

$$E = h\nu \text{ (sachant que : } h\nu(eV) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(A^{\circ})} \text{)}$$

et que l'on prolonge la partie linéaire de α^2 jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $\alpha^2=0$), on obtient la valeur de E_g , (**Figure II.14**).

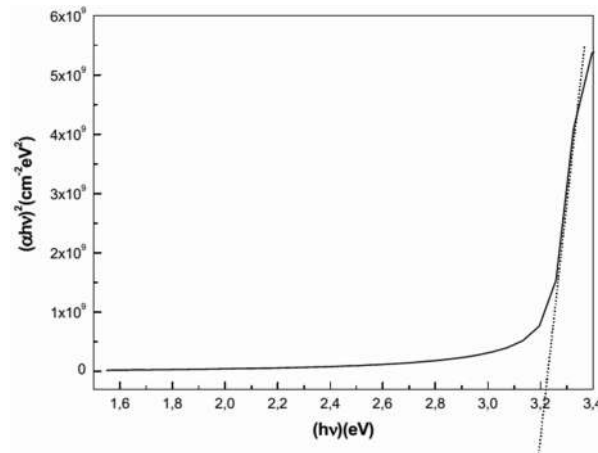


Figure II.14 : Détermination du gap optique selon la méthode de Tauc.

II.2.6. Mesures de l'effet Hall

Le principe de l'effet Hall repose sur deux forces: force magnétique de Lorentz et force électrique de Hall dans un semiconducteur parcouru par un courant et soumis à un champ magnétique [79]. Le principe physique de base sur lequel repose l'effet Hall [Putley 1960] est la force de Lorentz. Quand un électron se déplace sous l'effet d'un champ électrique, dans une direction perpendiculaire à un champ magnétique (\vec{B}) appliqué, il subit une force perpendiculaire au plan formé par sa trajectoire et \vec{B} . Pour un semiconducteur de type n, les porteurs de charge sont principalement des électrons qui ont une densité N_H . Prenons un semi-conducteur de forme rectangulaire, comme illustré à la **figure. II.15**. Un courant I circule le long de l'axe x , en la présence d'un champ magnétique \vec{B} orienté selon la direction z . Les électrons, subissant la force de Lorentz, s'écartent de la ligne de courant selon la direction y .

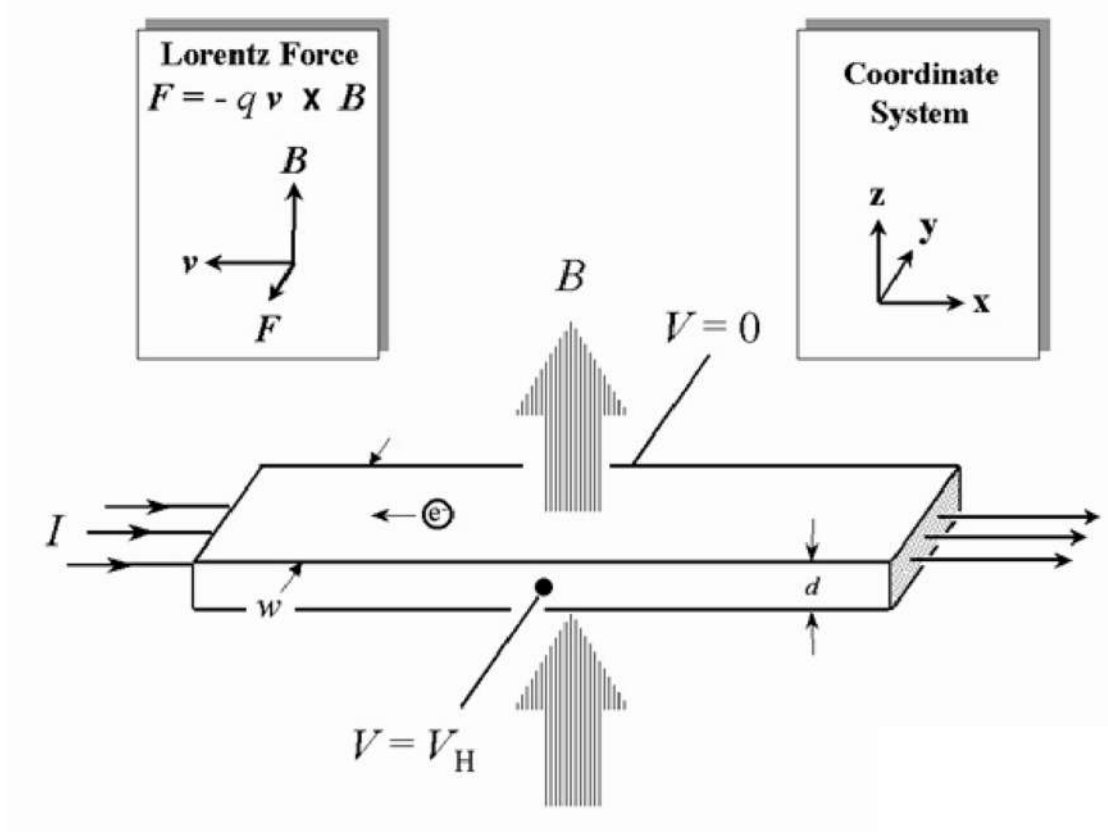


Figure II.15. Principe de l'effet Hall.

Cette dérive des électrons provoque un excès de charges sur le côté de l'échantillon, induisant une chute de potentiel entre les deux côtés de l'échantillon. Cette chute de potentiel est appelée tension de Hall (V_H) :

$$V_H = \frac{IB}{eN_H d}$$

e : charge de l'électron

N_H : la concentration des porteurs de charge.

Nous avons utilisé le système Ecopia HMS-3000 (Figure II.16) qui est muni d'un aimant produisant un champ de **0.55 T** auquel est soumis l'échantillon pendant les mesures électriques au moyen d'un support dédié. L'appareil, utilisant un support pour échantillon de quatre pointes disposées en carré et reliées à un générateur pour réaliser les mesures électriques, est un système complet de mesure de la résistivité, du coefficient de Hall, de la concentration de porteurs et de leur mobilité. Le dispositif permet également de faire des mesures courant-tension de manière à vérifier la qualité des contacts (contact ohmique

entre l'échantillon et les pointes du support). Pour des contacts difficiles (non ohmiques) entre l'échantillon et les pointes métalliques, une goutte d'indium peut être déposée sur l'échantillon afin d'améliorer le contact.

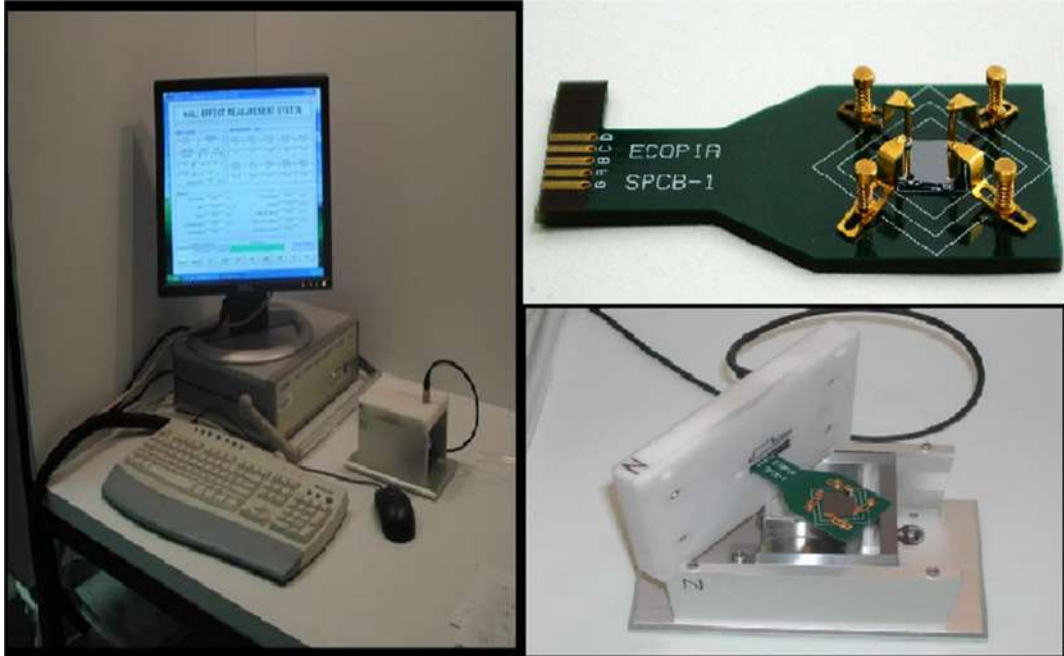


Figure II.16. Dispositif de mesure de l'effet Hall.

Ce système est basé sur la méthode de van der Pauw qui définit comment déterminer ρ et V_H sur un échantillon à la périphérie duquel 4 contacts métalliques ont été disposés. En faisant passer un courant entre 2 contacts et en mesurant la tension entre les 2 autres contacts.

Pour un échantillon de forme quelconque, la technique consiste à prendre quatre contacts ponctuels A, B, C et D qui permettent alternativement d'injecter un courant I_h (en mA) entre deux contacts et de mesurer une tension U_m (en V) entre les deux autres. En plaçant les contacts de façon symétriques (carré parfait) et en réalisant la moyenne des différentes tensions U_m mesurées, on peut déduire une résistance moyenne R_m (en Ω) qui va permettre de déterminer la résistivité ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$) de la couche mince analysée d'épaisseur e (en cm) par la relation suivante :

$$\rho = \frac{\pi \times e \times R_m}{\ln(2)}$$

Afin de déterminer le nombre de porteurs libres n (ou p) (en cm^{-3}), il est nécessaire de mesurer la tension Hall U_h prise entre deux contacts dès lors qu'on applique un courant I_h

entre les deux autres sous l'action d'un champ magnétique B de 0,55 Tesla perpendiculaire à l'échantillon. En réalisant une permutation de l'orientation de ce champ magnétique, et en faisant la moyenne des différentes mesures pour chacune de ces permutations, on peut obtenir la valeur de la tension de Hall moyenne U_{hm} (en V) et déterminer n (ou p) ainsi que la nature des porteurs libres (électrons ou trous) par l'intermédiaire du signe associée à la charge q (en C) grâce à la formule suivante :

$$n(\text{ou } p) = \frac{I_h \times B}{\pm q \times U_{hm} \times e} \quad (\text{II.9})$$

Enfin, connaissant n et ρ , on peut en déduire la mobilité électronique μ (en $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) par l'intermédiaire de la relation (II.9):

$$\mu = \frac{1}{|\pm q| \times n \times p} \quad (\text{II.10})$$

Chapitre III

Résultats et discussion

III.1. Couches ZnO déposées par l'ablation laser pulsé (PLD)

III.1.1. Analyse par diffraction des rayons X

La technique de la diffraction des rayons X (DRX) est non destructive et elle permet de caractériser surtout la qualité cristalline, la taille des grains et l'état de contrainte des couches.

Les résultats d'analyse par DRX des couches minces d'oxyde de zinc, non dopé et dopé cobalt 3 et 5 % at. Co: ZnO (CZO), déposées par PLD sur des substrats en verre, Si(100), Si(111) et Si-poly, chauffés à 450°C, sont présentés sur la figure III.1. Nous pouvons observer que toutes les couches minces ZnO déposées présentent une structure polycristalline hexagonale de type würtzite (fiche ASTM N° 36-1451). Les couches possèdent une orientation préférentielle confondue avec l'axe c perpendiculaire à la surface des substrats [80-83].

➤ La qualité cristalline

Dans tous les spectres, seulement deux pics de diffraction sont enregistrés pour des angles de diffraction 2θ aux alentours de 34 et 72° correspondant aux pics de ZnO (002) et (004) respectivement. Comme rapporté par d'autres chercheurs [48-51], on observe la disparition du pic de diffraction (004) dans certains de nos échantillons. Tous les diffractogrammes sont formés d'un pic principal situé à environ 34,4°, ce qui met en évidence une orientation privilégiée de la croissance de la structure selon l'axe cristallographique c perpendiculaire au substrat. Cette croissance a été mentionnée dans d'autres études [80-83]. Selon la littérature [84, 85], cette orientation préférentielle est attribuée à l'énergie de surface minimale pour laquelle le plan c est le plan le plus dense.

Aucune autre phase secondaire (parasite), telle que par exemple le cobalt métallique Co ou/et l'oxyde de cobalt CoO, CoO₂ ou Co₃O₄, n'est détectée. On peut facilement constater que l'incorporation du cobalt comme élément dopant n'affecte pas le réseau de ZnO. Ce résultat est en bon accord avec des résultats d'études ultérieures menées par S. Benramache et al. [86] et Ping Li et al. [87].

On peut affirmer que les films minces d'oxyde de zinc obtenus par la technique PLD sont de haute qualité cristalline [88-90].

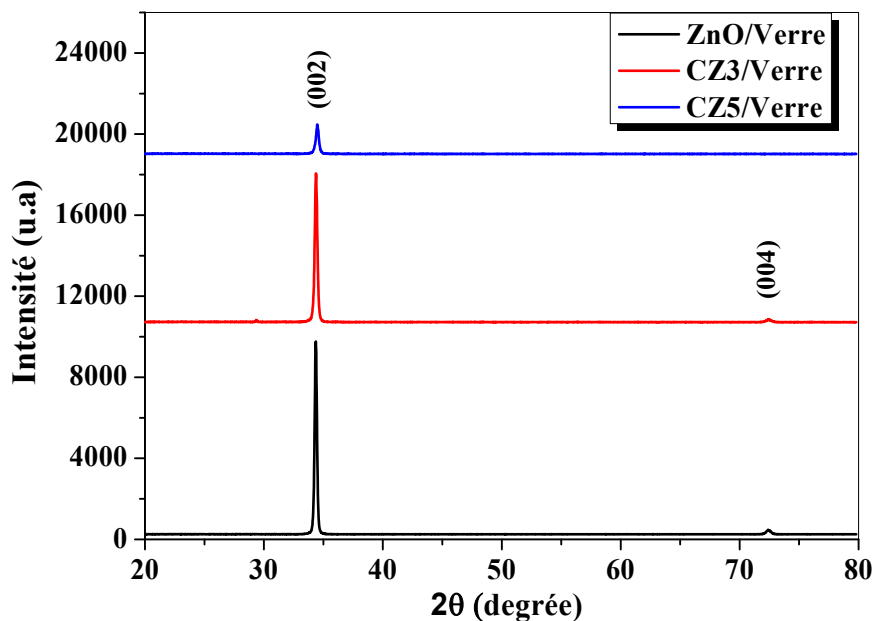


Figure III.1.a. Spectres de diffraction des rayons X (θ - 2θ) des couches minces ZnO et CZO déposées sur un substrat de verre.

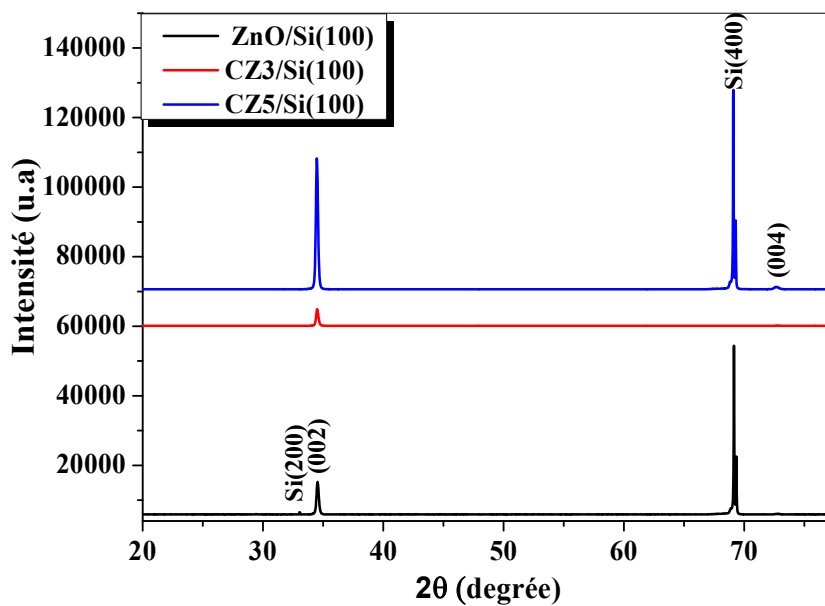


Figure III.1.b. Spectres de diffraction des rayons X (θ - 2θ) des couches minces ZnO et CZO déposées sur un substrat de Si(100).

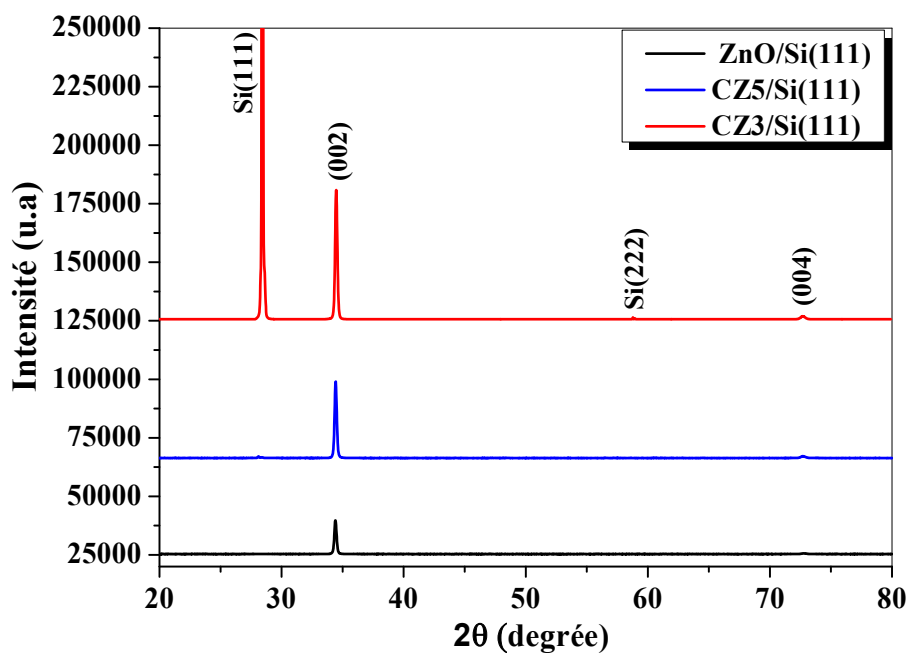


Figure III.1.c. Spectres de diffraction des rayons X (θ - 2θ) des couches minces ZnO et CZO déposées sur un substrat de Si(111).

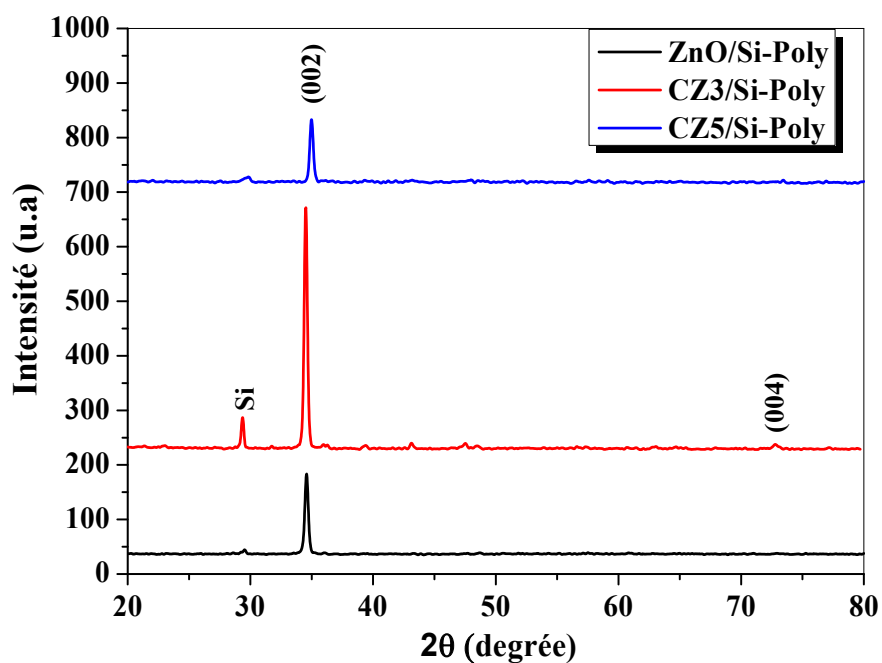


Figure III.1.d. Spectres de diffraction des rayons X (θ - 2θ) des couches minces ZnO et CZO déposées sur un substrat de Si-Poly.

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

<i>Substrat</i>	<i>Films</i>	2θ (°)	<i>Taille des grains (nm)</i>	<i>Distance inter réticulaire (nm)</i>	<i>Contrainte (GPa)</i>	<i>Paramètre de la maille c (nm)</i>
<i>Verre</i>	ZnO	34.36	37	0.2610	-0.6709	0.5220
	CZ3	34.38	34	0.2608	-0.4920	0.5216
	CZ5	34.48	31	0.2601	+0.1341	0.5202
<i>Si(100)</i>	ZnO	34.54	38	0.2597	+0.4920	0.5194
	CZ3	34.50	36	0.2599	-0.2683	0.5199
	CZ5	34.48	39	0.2601	+0.1341	0.5202
<i>Si(111)</i>	ZnO	34.40	40	0.2607	- 0.4025	0.5214
	CZ3	34.48	39	0.2601	+0.1341	0.5202
	CZ5	34.44	39	0.2604	-0.1342	0.5208
<i>Si-poly</i>	ZnO	34.58	25	0.2594	+ 0.7603	0.5188
	CZ3	34.52	27	0.2598	- 0.4025	0.5196
	CZ5	34.98	24	0.2565	+ 3.3500	0.5130

Dans le cas du substrat en verre, le pic de diffraction (002) relatif au film ZnO est le plus intense. Aussi, Il est facile de voir que l'intensité de ce pic (002) décroît avec l'augmentation de la concentration de dopage (3 et 5 at.% Co).

Pour les échantillons ZnO et CZO dopés (3 et 5 at.% Co) le même pic (002) se positionne sur les diffractogrammes à 34.36, 34.38 et 34.48 ° respectivement. Le décalage angulaire de cette raie de diffraction a lieu vers des angles grandissants au fur et à mesure que la concentration du cobalt incorporé augmente (**figure III.1.a**). Ce déplacement vers les grandes valeurs de θ est une conséquence de la diminution du paramètre c. Il convient de rappeler que la distance inter-réticulaire d_{002} est égale à $c/2$ dans la structure hexagonal wurtzite. Cette diminution du paramètre de réseau est directement liée au fait que le rayon de l'ion Co^{2+} ($r_{\text{Co}^{2+}} = 0,58\text{\AA}$) est légèrement inférieur à celui du cation Zn^{2+} ($r_{\text{Zn}^{2+}} = 0,60\text{\AA}$) en configuration tétraédrique

[91-93]. La structure wurtzite ne change pas car l'ion Co^{2+} se substitue à l'ion Zn^{2+} dans le réseau cristallin de ZnO. L'incorporation du dopant dans la matrice ZnO conduit donc à une contraction du réseau ZnO de ces échantillons

Pour les films ZnO déposés sur Si(100), le pic (002) est localisé à 34.54, 34.50 et 34.48°. Le décalage du pic vers les faibles angles atteste de l'augmentation du paramètre c du réseau. Cette augmentation peut être expliquée, comme il a été suggéré dans des travaux précédents [94,95], par l'incorporation d'une quantité majoritaire d'atomes du dopant Co dans des sites Zn substitutionnels en plus d'une faible quantité Co dans des sites interstitiels au sein de la matrice ZnO. D'autres auteurs [96-99] attribuent l'accroissement de la valeur du paramètre c du réseau de l'oxyde ZnO à l'élargissement de la maille élémentaire ZnO la présence des atomes de cobalt en coordination octaédrique avec un rayon ionique Co^{2+} variant entre 0.650Å (bas spin) et 0.745Å (haut spin).

La diminution ou l'augmentation du paramètre c de la maille peut également être liée aux effets des contraintes qui ont pour origine la différence dans les coefficients de dilatation thermique du film $\alpha_{\text{ZnO}}=7.10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ et des substrats $\alpha_{\text{Si(100)}}=2.6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ et $\alpha_{\text{verre}}=4 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. On note aussi que le dopage Co affecte la qualité cristalline des couches déposées. En effet, on enregistre, avec la teneur du dopant Co, une forte diminution de l'intensité du pic (002) dans les échantillons ZnO/Verre et ZnO/Si(100).

Les film ZnO dopé 3% at. Co déposés sur Si(111) et sur Si-Poly sont caractérisés par un pic de diffraction (002) relativement intense. La diminution de l'intensité de la raie ZnO(002) observée dans les films CZ5 pourrait être une conséquence du ralentissement de la croissance de la taille des grains à cause d'une possible ségrégation, même en très faible quantité, du complexe CoO dans les joints de grains de ZnO :Co [100, 101]. On peut aussi expliquer la diminution de l'intensité du pic (002) des films CZ5 par la formation de tensions induites par la différence des tailles des atomes zinc et cobalt. Cette diminution peut également attester d'un accroissement de défauts et une altération de la périodicité dans l'arrangement des cristallites de ZnO.

Il convient de noter que le pic (002) de ZnO sur Si(111) et sur Si-Poly est détecté à 34.40 et 34.58° respectivement. Le même pic associé aux films CZ3/Si(111), CZ5/Si(111) et CZ5/Si-Poly se déplace du côté des valeurs élevées de θ , comme d'ailleurs dans le cas des films ZnO déposés sur du verre. Le décalage angulaire de ce pic vers les grands angles témoigne d'une diminution du paramètre cristallin c à cause du dopage et, donc, de la

présence de contraintes dans les couches déposées.

Par contre, dans le cas de CZ3/Si-Poly le pic est décalé vers les faibles valeurs de θ , ce qui atteste d'une augmentation du paramètre c . Cet accroissement est probablement une conséquence de l'incorporation des ions Co^{+2} dans les sites interstitiels, après la saturation des sites substitutionnels. La substitution de Zn^{+2} par Co^{+2} ne conduit pas à une dilatation du réseau.

➤ La taille des grains

La taille moyenne des grains donnée dans le tableau III.1 est déterminée à partir de la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la raie de diffraction (002) en utilisant l'expression de la formule de Scherrer donnée par l'équation (II.8) du chapitre II.

La taille des grains des films CZO varie comme suit :

- 37 - 31 nm dans le cas de substrat en verre;
- 39 - 36 nm dans le cas de substrat en Si(100);
- 40 - 39 nm dans le cas de substrat en Si(111);
- 27 - 24 nm dans le cas de substrat en Si-Poly.

On remarque que la taille des grains des films CZO diminue avec le dopage en cobalt et ce résultat est en parfait accord avec la littérature [80]. La couche mince ZnO non dopée possède des grains de taille plus grande, présentant ainsi une meilleure cristallinité par rapport aux autres couches, à l'exception du cas du film CZ5/Si(100). On remarque aussi que la taille des grains est plus importante pour les substrats Si monocristallin et qu'elle est plus faible pour le substrat Si polycristallin. Ces résultats mettent clairement en évidence l'effet de la nature du substrat sur les propriétés structurales et microstructurales des films obtenus.

➤ Les contraintes

Le décalage angulaire des pics de diffraction observé durant l'enregistrement des spectres de la DRX indique la présence de contraintes dans les couches déposées (tableau III.1). Les détails du calcul ont été présentés dans le chapitre précédent.

D'une manière générale, on peut identifier deux catégories de contraintes internes :

- les contraintes extrinsèques dues à la différence entre les coefficients de dilatation thermique des couches minces et du substrat (contraintes thermiques);
- les contraintes intrinsèques spécifiques au matériau.

Les contraintes totales sont donc une superposition des contraintes extrinsèques et intrinsèques.

Les valeurs des contraintes apparaissant dans nos couches sont situées entre:

- (-0.6709) et (+0.1341) GPa dans le cas de substrat de verre;
- (-0.2683) et (+0.4920) GPa dans le cas de substrat de Si(100);
- (- 0.4025) et (+0.1341) GPa dans le cas de substrat de Si(111);
- (- 0.4025) et (+ 3.3500) GPa dans le cas de substrat de Si-Poly.

Le signe de la contrainte résiduelle indique que la couche a subi une contrainte compressive (négative) parallèles à l'axe c, ou bien une contrainte extensive (positive) suivant l'orientation de la croissance de la couche (axe c).

Il convient de noter également que les films CZ5/verre, CZ5/Si(100), CZ3/Si(111) et CZ5/Si(100) sont soumis aux contraintes les plus faibles (0.1342) GPa.

Les contraintes qui se développent dans les films ZnO et CZO ont principalement pour origine la technique du dépôt utilisée, la nature du substrat et la température de son chauffage durant la déposition, la nature et la teneur du dopant.

A faible taux de dopage, les ions de cobalt occupent des sites substitutionnels dans le réseau ZnO. Par contre, l'augmentation des contraintes à partir d'un certain pourcentage est interprétée par la saturation des sites substitutionnels, ce qui oblige les ions de cobalt à occuper des sites interstitiels [94, 95].

III.1.2. Analyse par microscopie à force atomique (AFM)

L'observation AFM permet d'acquérir des images bidimensionnelles et/ou tridimensionnelles de la surface d'un échantillon (rugosité, morphologie) en maintenant une force constante entre la pointe et la surface. Un système d'asservissement ajuste en permanence la position de la sonde perpendiculairement à la surface, dans le but de maintenir constante la consigne au cours du balayage. Cette consigne suivant le mode d'observation est liée soit à la déflexion du levier (mode contact) soit à l'amplitude d'oscillation de ce même

levier (mode contact intermittent).

Les analyses AFM sont réalisées sur des surfaces carrées de l'ordre de $2.34 \mu\text{m} \times 2.34 \mu\text{m}$, et elles sont présentées à la figure III.2. On remarque que la taille des grains varie à la surface. Les surfaces sont composées de grains ayant une forme sphéroïdale. La rugosité Rms (Root-Mean-Square) des différents échantillons est calculée à partir des images AFM en utilisant le logiciel "NanoRule". Les valeurs Rms sont données dans le tableau III.2.

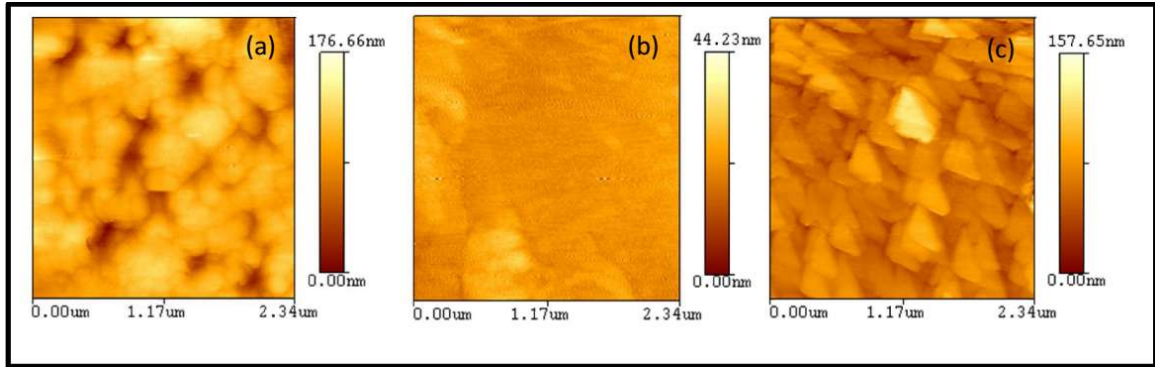


Figure III.2.a. Images AFM de films ZnO et CZO déposés sur du verre: ZnO pur (a), CZ3 (b) et CZ5 (c).

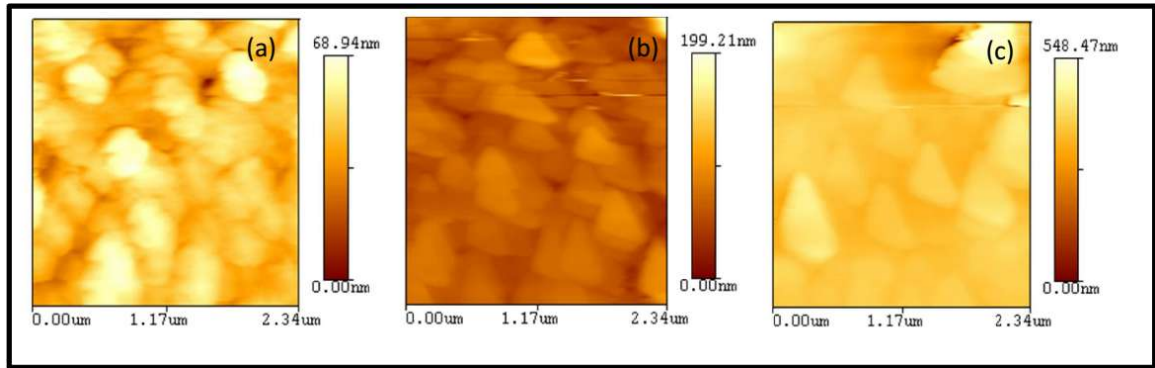


Figure III.2.b. Images AFM de films ZnO et CZO déposés sur Si(100): ZnO pur (a), CZ3 (b) et CZ5 (c)

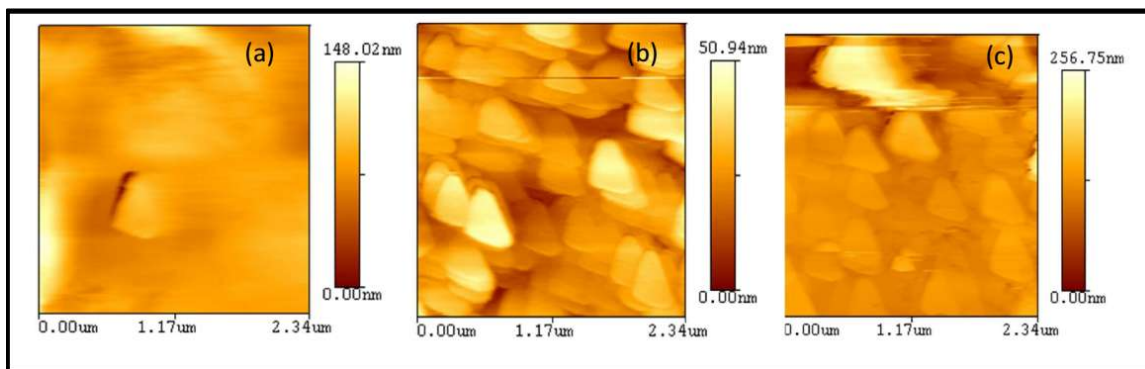


Figure III.2.c. Images AFM de films ZnO et CZO déposés sur Si(111): ZnO pur (a), CZ3 (b) et CZ5 (c).

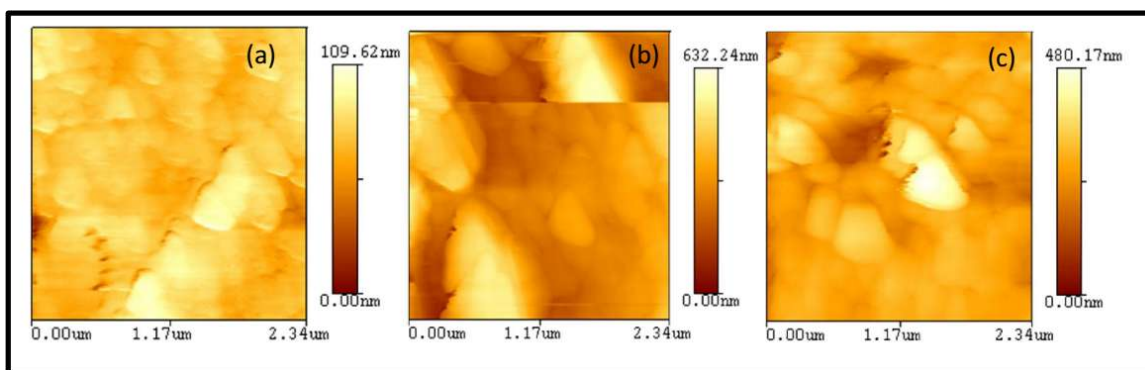


Figure III.2.d. Images AFM de films ZnO et CZO déposés sur Si-Poly: ZnO pur (a), CZ3 (b) et CZ5 (c).

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

Substrats	Verre			Si(100)			Si(111)			Si-Poly		
	ZnO	CZ3	CZ5	ZnO	CZ3	CZ5	ZnO	CZ3	CZ5	ZnO	CZ3	CZ5
Rms (nm)	15.61	1.89	11.26	6.45	11.55	3.10	9.36	6.03	20.04	7.05	78.85	35.38

La rugosité Rms, ou hauteur moyenne quadratique, des échantillons diminue lorsqu'on dope le réseau de ZnO par Co indépendamment de la nature du substrat utilisé (verre, Si(100), Si(111), Si-Poly). Ceci peut être expliqué par la diminution de la taille des grains avec le dopant comme révélée par les mesures DRX. Aussi, le fait qu'on assiste à une croissance

colonnaire beaucoup plus dense dans le cas des films minces de ZnO dopé Co, par rapport aux couches minces de ZnO non dopé où la croissance colonnaire est moins dense et favorise des zones creuses à la surface, augmentant ainsi leur rugosité. Tout de même, Rms reste du même ordre de grandeur.

Ces valeurs montrent que la rugosité des couches dopées CZO/Si-Poly est plus faible pour les films minces ZnO. Autrement dit, la surface des couches dopées CZO/Si-Poly est plus rugueuse que la surface des films ZnO pur. Ce résultat est d'une grande importance vu que les morphologies de surface ont une application potentielle dans l'amélioration du piégeage de la lumière et particulièrement dans le domaine photovoltaïque.

III.1.3. Analyse par Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS)

Pour analyser la composition de nos échantillons de $Zn_{1-x}Co_xO$ et déterminer leur épaisseur, nous avons effectué des mesures de spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS). La technique RBS confirme bien les résultats obtenus par la diffraction X. Les signaux énergétiques RBS associés aux différents éléments constituant le matériau soumis à l'analyse sont séparés grâce à leur position en énergie. Le rapport des hauteurs respectives des pics de rétrodiffusion permet d'estimer la composition atomique de chaque élément. La largeur d'un pic est reliée à l'épaisseur sur laquelle l'élément est présent.

L'utilisation du logiciel universel RUMP est indispensable pour l'exploitation des spectres expérimentaux. Le traitement des signaux RBS par RUMP utilise des données sur le facteur d'arrêt, les sections efficaces et aussi une cible virtuelle que choisit l'utilisateur. La simulation des spectres RBS expérimentaux est basée sur la modification de la cible virtuelle jusqu'à ce que le spectre simulé corresponde le mieux possible avec le spectre expérimental.

Les spectres expérimentaux sont obtenus en bombardant les échantillons avec un faisceau d'ions d'hélium ($^4He^+$) d'énergie 2 MeV. Les énergies des particules rétrodiffusées $^4He^+$ par les principaux éléments présents dans l'échantillon sont enregistrées à un angle de rétrodiffusion fixe égal à 165° .

Sur la figure III.3 sont présentés les spectres RBS expérimentaux et simulés des couches d'oxyde de zinc, non dopé et dopé cobalt 3 et 5 % at. Co, déposées sur des substrats de Si(100), Si(111) et Verre. Chaque spectre RBS est constitué essentiellement d'un signal Zn du côté des hautes énergies et d'un signal O du côté des faibles énergies. Le plateau énergétique

apparaissant entre ces deux pics correspond à Si du substrat.

Les valeurs des épaisseurs et des concentrations atomiques sont estimées grâce à la simulation de ces spectres.

Les analyses montrent que les épaisseurs des films ZnO et CZO sont relativement proches (en moyenne 350 nm). Néanmoins, il faut noter que la différence est significative dans le cas de l'échantillon CZ3/Si(100) pour lequel la simulation RBS donne une épaisseur faible, égale à 305 nm. Les valeurs obtenues pour les concentrations atomiques attestent de l'excès du zinc par rapport à l'oxygène plus particulièrement dans les deux échantillons ZnO/Si(100) et CZ5/Si(100), à l'exception du film le moins épais (CZ3 sur Si(100)) pour lequel on note de l'oxygène légèrement en excès. Cependant, il est intéressant de remarquer que les concentrations simulées du dopant Co ne s'écartent pas beaucoup de leurs valeurs nominales. Les résultats de cette étude sont récapitulés dans le tableau III.3.

Tableau III.3. Valeurs des épaisseurs et des compositions atomiques déduites de la simulation des spectres RBS.

Échantillon	Epaisseur (nm)	Compositions (% at.)		
		Zn	O	Co
ZnO/Si(100)	370	57.8	42.2	0
ZnO/Verre	365	51.3	48.7	0
CZ3/Si(100)	305	45.7	51.2	3.1
CZ5/Si(111)	345	55.6	39.0	5.4

Les spectres RBS correspondant sont présentés sur la figure III.3.

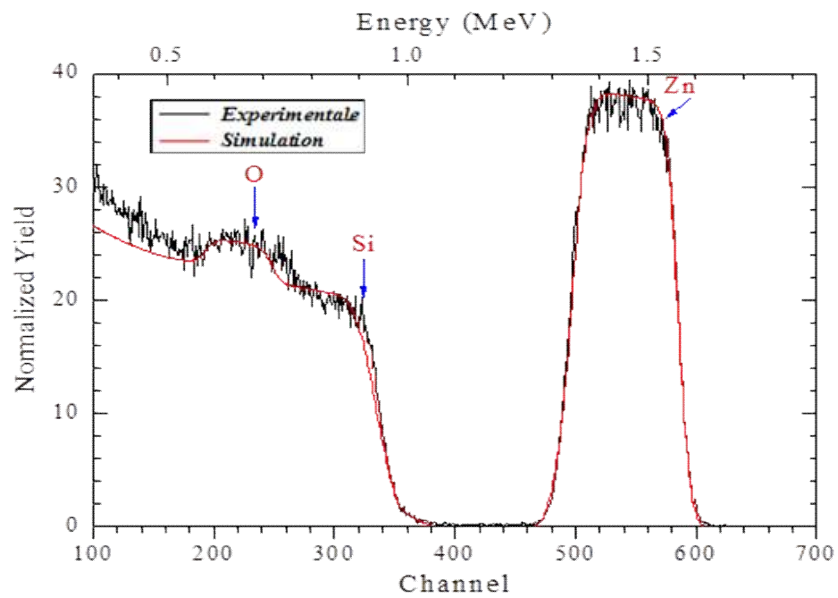


Figure III.3.a. Spectre RBS expérimental et simulé d'une couche mince d'oxyde de zinc déposé sur un substrat Si(100).

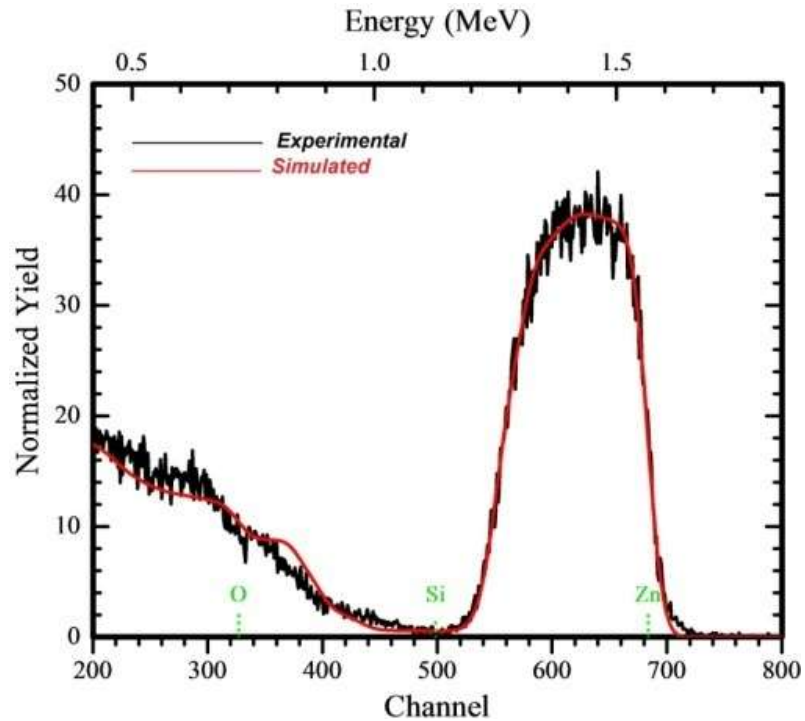


Figure III.3.b. Spectre RBS expérimental et simulé d'une couche mince d'oxyde de zinc déposée sur un substrat de verre.

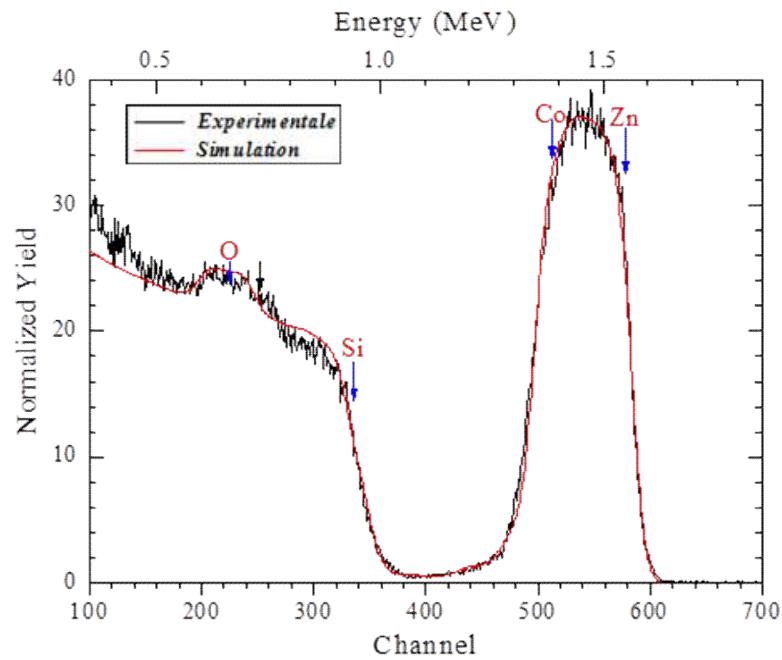


Figure III.3.c. Spectre RBS expérimental et simulé d'une couche mince d'oxyde de zinc dopé 3% at. Co (CZ3) déposée sur un substrat Si(100).

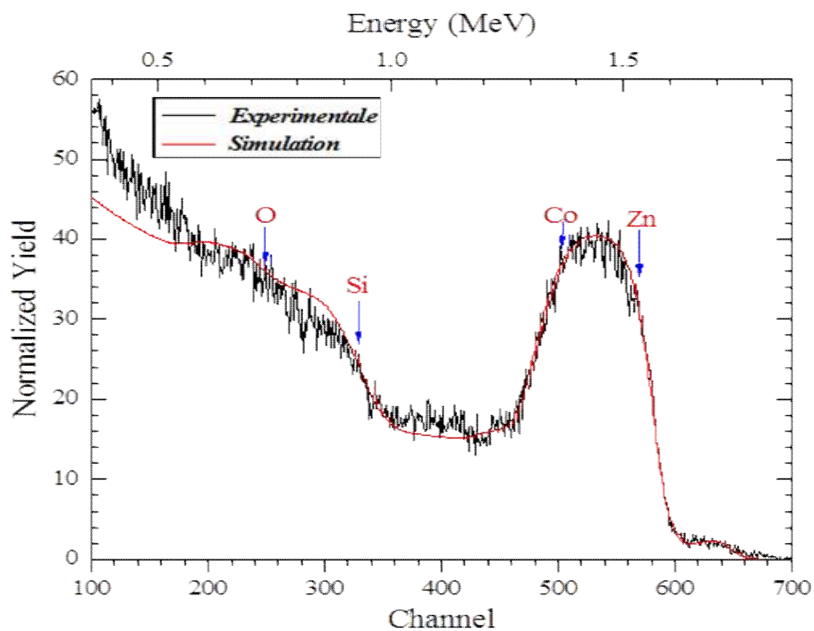


Figure III.3.d. Spectre RBS expérimental et simulé d'une couche mince d'oxyde de zinc dopé 5% at. Co (CZ5) déposée sur un substrat Si(111).

Les spectres expérimentaux et simulés montrent clairement la présence des signaux qui correspondent aux éléments de la couche ZnO déposées sur les différents substrats (Si(100), Si(111) et verre). Le pic le plus intense détecté autour de ~ 1.5 MeV correspond aux atomes de zinc (Zn). Les signaux relatifs au silicium (Si) du substrat (Si-mono et verre), au cobalt et à l'oxygène sont observés sur les spectres énergétiques RBS aux positions 1.1, 1.4 et 0.7 MeV respectivement.

Il convient de rappeler que la concentration de Co, estimée par RBS, est supérieure à la concentration nominale. A partir du signal amplifié de Co dans la figure (III.3), on peut constater que la différence entre la concentration nominale et mesurée de Co augmente avec la concentration nominale. Ceci peut être expliqué par la faible solubilité limite de Co dans ZnO et est aussi lié probablement à la différence des rayons ioniques entre les éléments Co et Zn ($\text{Co}^{+2}:0.58$ et $\text{Zn}^{+2}:0.60$ Å).

Nous avons également estimé par RBS la concentration de lacunes d'oxygène. Ces lacunes semblent être liées à l'incorporation de Co dans les couches minces. Nous expliquons ce fait par la grande différence de pression partielle d'oxygène à saturation entre CoO et ZnO. En effet, la pression partielle à saturation d'oxygène est plus grande pour CoO [102]. Le spectre de référence est obtenu sur une couche de ZnO sans Co.

III.1.4. Caractérisation par Spectroscopie des lignes noires (m-lines)

L'un des objectifs visé dans ces travaux est l'obtention de guides d'onde ZnO susceptibles d'être utilisés pour la génération de seconde harmonique. Il est donc particulièrement intéressant d'étudier l'importance des liens entre la qualité cristalline des couches obtenues et la qualité des propriétés optiques et opto-géométriques. Les propriétés de guidage optique d'un film dépendent de la structure et de la microstructure du matériau: la rugosité de la surface, la porosité, la taille des grains et les joints de grains. Ces différentes caractéristiques sont à leur tour reliés aussi aux conditions de fabrication des couches telles que la nature et la température du substrat, la pression d'oxygène dans l'enceinte de dépôt, la nature des cibles [80].

Pour notre étude, nous avons utilisé le un coupleur à prisme commercialisé de marque Metricon 2010. Ce dispositif a l'avantage d'être un appareil modulable et adaptable en fonction du matériau à analyser (Figure III.4).

Le banc de mesure m-lines est constitué essentiellement d'une source laser, des optiques de

focalisation, d'un prisme de couplage optique, d'un piston de pression et d'un détecteur. Le tout est monté sur une platine rotative contrôlée automatiquement par un ordinateur. Comme décrit dans le chapitre II, un échantillon est maintenu à l'aide d'une pression pneumatique (un piston) contre le prisme en formant un gap d'air capable de générer une onde évanescente à la base du prisme. Pour un angle spécifique θ il y a couplage et l'onde optique se propage dans le guide d'onde.



Figure III.4. Banc de mesure m-lines commercialisé Metricon 2010.

Il convient de souligner la difficulté rencontrée surtout lors de la recherche du point de couplage entre le faisceau incident et la surface du film soumis à l'étude par des mesures m-lines. La qualité du couplage avec le prisme et le contraste observé sur les lignes dépendent de la rugosité de surface et de l'homogénéité en épaisseur [78]. Avant chaque enregistrement de spectres m-lines, il faut d'abord ajuster l'angle nul (0) du banc expérimental, ensuite chercher la zone de l'échantillon assurant un bon couplage optique avec le prisme. En général, le couplage est difficilement établi pour les films ayant une surface plus rugueuse.

Cette technique nécessite la présence d'au moins deux modes se propageant dans le guide pour faire des mesures exactes sur l'indice et l'épaisseur. A partir de la position angulaire de ces modes guidés, on détermine les indices effectifs par le calcul à partir des équations aux valeurs propres des modes TE et TM (voir chapitre II)

La figure III.5 montre les spectres expérimentaux de guidage optique des couches minces d'oxyde de zinc non dopé et dopé cobalt 3 et 5 % at. Co (CZO), déposées sur verre à 450 °C. Les films sont caractérisés par un mode de propagation dans chaque polarisation (TE₀ et TM₀). Ces spectres donnent la variation de l'intensité réfléchie à la sortie du prisme en fonction de l'angle du faisceau incident.

L'analyse des spectres obtenues montre que les couches minces d'oxyde de zinc non dopé et dopé cobalt (CZO) sont monomodes pour les deux polarisations TE et TM, à l'exception du

système ZnO/verre qui s'avère être un guide d'onde bimode en TM. Dans notre étude, la faible largeur des profils obtenus des lignes noires (modes guidés) est synonyme d'un bon confinement de la lumière dans la couche. Ce résultat est intéressant à plus d'un titre et il confirme, entre autres, que la technique de dépôt de couches minces PLD permet de fabriquer des guides d'ondes de qualité à base de ZnO.

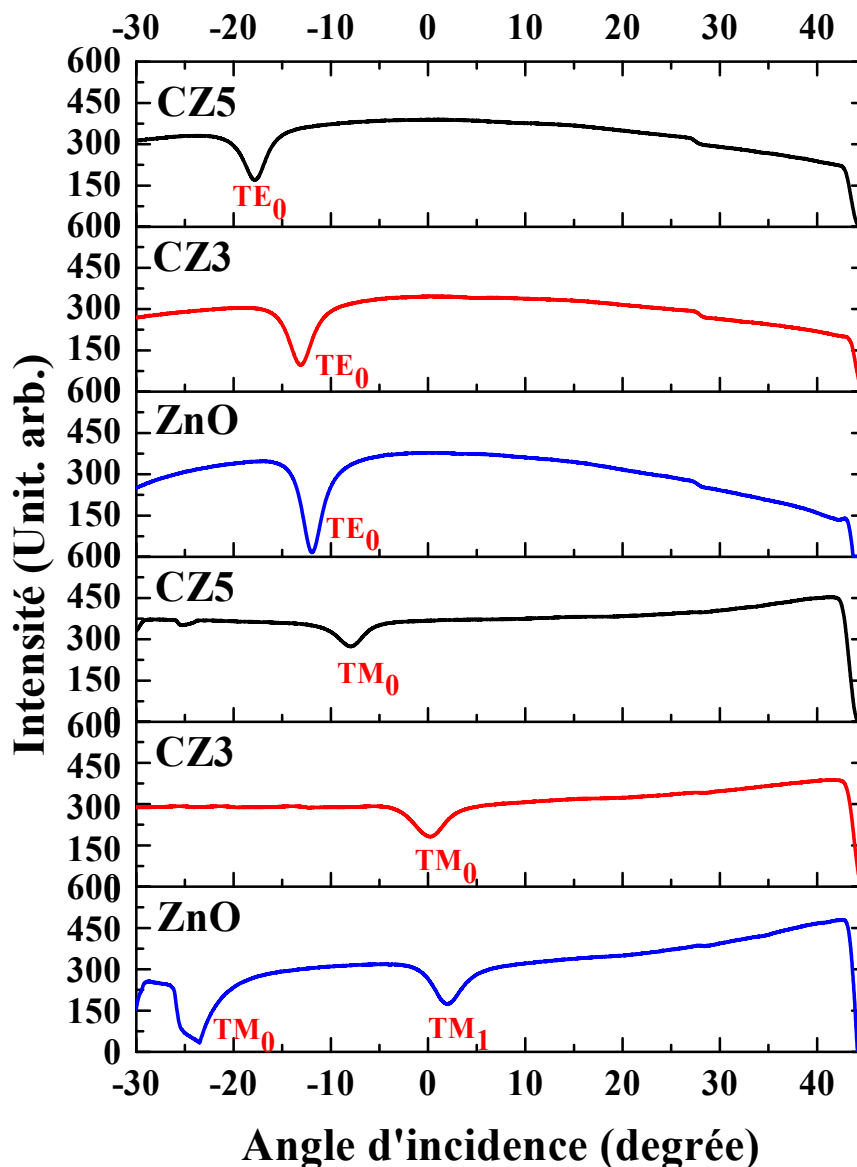


Figure III.5. Modes optiques guidés TE et TM dans les couches minces d'oxyde de zinc non dopé et dopé cobalt 3 et 5 % at. Co (CZO) déposées sur un substrat de verre.

Les valeurs de l'indice de réfraction déduites des mesures de couplage optique sont 1.9785 pour ZnO, 1.9202 pour CZ3 et 1.9317 pour CZ5. Ces résultats prometteurs sont parfaitement

comparables avec ceux de la littérature.

Nous avons jugé utile de représenter le changement de l'indice de réfraction n avec la rugosité de surface des films (Figure III.6). On voit que l'indice n est fonction de la rugosité et du dopage Co. Le film ZnO pur est plus rugueux mais il possède un indice de réfraction plus important que celui relatif aux films ZnO dopé Co qui sont moins rugueux.

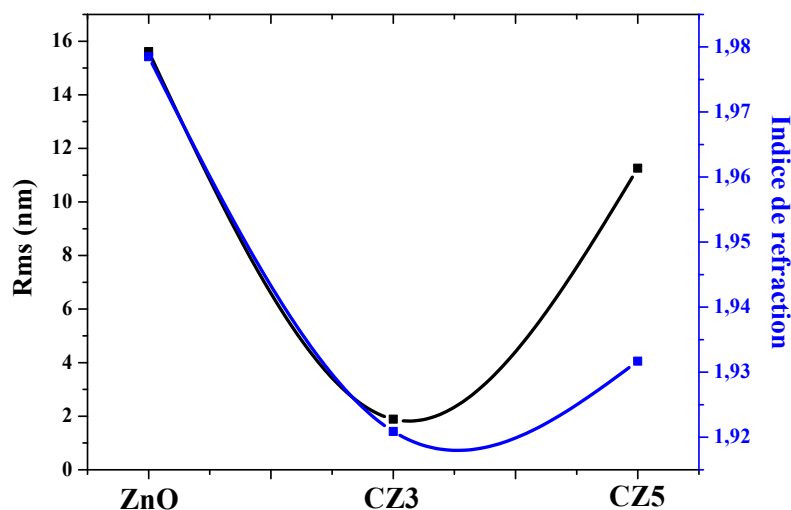


Figure III.6. Rugosité de surface et indice de réfraction des couches ZnO, CZ3 et CZ5 déposées sur du verre.

Dogheche et al et Fork et al. ont montré que l'écart à mi-hauteur des modes guidés en polarisation TE est directement lié à la rugosité de surface du matériau [103]. Cependant, il est connu que les modes profonds indiquent la bonne qualité de la couche déposée, ce qui suggère une possible corrélation avec les mesures de la rugosité de surface opérées par AFM (thèse de Floriane Leroy). F. Leroy et al. ont pu établir un lien entre la rugosité de la couche et la largeur à mi-hauteur FWHM du signal du spectre angulaire m-lines.

Les épaisseurs d , mesurées par couplage optique, sont environ 365, 445 et 275 nm pour ZnO non dopé et ZnO dopé 3 et 5 % at. Co respectivement.

Les résultats obtenus relatifs aux paramètres opto-géométriques n et d , caractéristiques des couches sont regroupés dans le tableau III.4.

Tableau III.4. Valeurs de l'épaisseur et de l'indice de réfraction des films d'oxyde de zinc non dopé et dopé cobalt 3 et 5 at.% Co (CZO) déposés sur du verre, déterminées par application de la spectroscopie des lignes noires (M-lines).

	ZnO		(CZ3)		(CZ5)	
	TE	TM	TE	TM	TE	TM
Indice de réfraction, N_0	1.8606	1.5093	1.8453	1.8213	1.7842	1.7187
	-	1.8396	-	-	-	-
Épaisseur [nm], d	365		445		275	
Indice de réfraction, n	1.9785		1.9209		1.9317	

L'indice de réfraction de nos films ZnO est globalement très proche de l'indice théorique de ZnO ≈ 2 . L'épaisseur du film ZnO déposé sur du verre, déterminée par la spectroscopie m-lines (365 nm), est bien confirmée par la même valeur obtenue par RBS (365 nm). Il convient de rappeler que la confrontation et la comparaison des résultats relatifs à la détermination des épaisseurs par les deux techniques (RBS et m-lines) sont possibles uniquement pour les films Zn(Co)O déposés sur du verre.

En somme, les mesures des épaisseurs par m-lines sont en très bon accord avec celles obtenues par RBS, plus particulièrement pour le film ZnO non dopé.

III.1.5. Caractérisation par spectroscopie UV-visible

Le spectromètre UV-Visible dont dispose notre Laboratoire ne fonctionne qu'en mode de transmission et, par conséquent, il devient nécessaire de ne considérer que les films déposés sur des substrats transparents (verre dans notre cas).

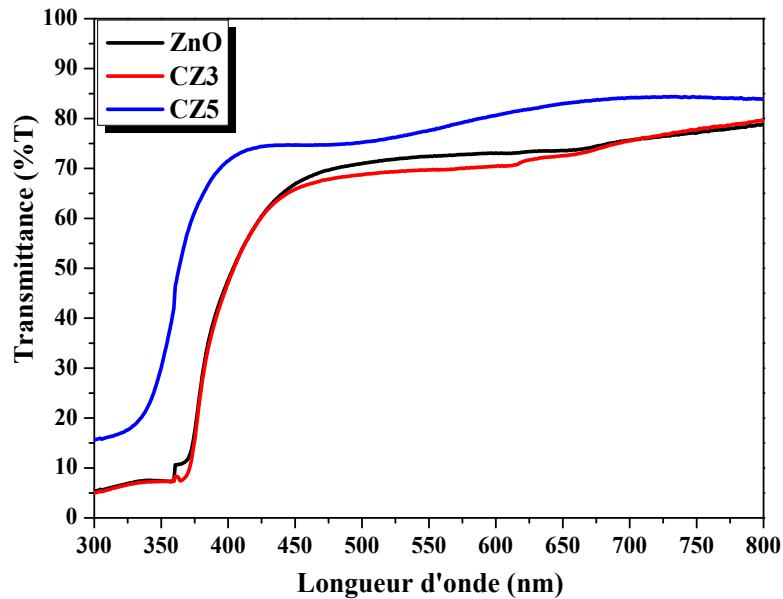


Figure III.7. Spectres de transmission optique des films ZnO et CZO déposés sur du verre.

Les spectres de transmission optique des films, élaborés avec différents taux de dopage en cobalt, sont transparents dans un large domaine de longueur d'onde. Dans le domaine visible, les échantillons présentent une transmission T moyenne variant entre 70 et 84 % (Figure III.7), avec une valeur maximale de T mesurée dans le film CZ5.

L'allure de l'ensemble des spectres de transmission mesurés dans nos échantillons est la même. Les spectres de transmission sont constitués essentiellement de deux régions :

- Une région d'une grande transmittance, 70 à 84 %, pour l'ensemble des films sur une large gamme de longueur d'onde de 400 à 800 nm rapportée par plusieurs auteurs [45, 48, 51, 67], ce qui confère aux films de ZnO le caractère de couche minces transparentes pouvant donc être utilisées comme fenêtres optiques pour les cellules solaires. L'absence des franges d'interférences est due à la rugosité de la surface libre de nos échantillons. Cette rugosité cause la diffusion de la lumière au lieu de la réflexion sur l'interface.
- Une région caractérisée par une forte absorption située à $\lambda < 400$ nm. Cette absorption est due à la transition électronique inter-bande, ce qui justifie son utilisation pour la détermination du gap optique des films.

Cependant, nous observons un décalage du seuil d'absorption vers les fortes énergies avec

l'augmentation du taux de dopage et, donc, des porteurs de charges libres et des défauts de structure [104]. Ces résultats montrent bien que les films d'oxyde zinc élaborés peuvent être utilisés comme un oxyde transparent dans les cellules solaires. La variation de la transmittance peut s'expliquer par la variation des épaisseurs des films sachant que les films les plus épais sont les moins transparents.

À partir des spectres de transmittance nous avons déduit le gap optique E_g dans nos films suivant la méthode décrite dans le chapitre précédent.

Nous avons la variation du gap en fonction du taux de dopage en cobalt. La figure III.8 montre le tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie pour des couches minces ZnO non dopé et ZnO dopé Co. Nous admettons que la largeur de la bande interdite d'un matériau à gap direct peut être déterminée par extrapolation de la courbe $(\alpha h\nu)^2$. Le point d'intersection avec l'axe horizontal $h\nu$ indique la valeur du gap.

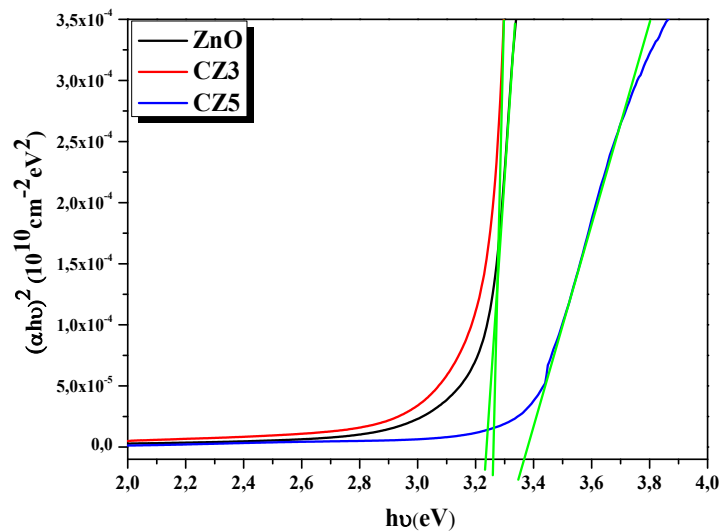


Figure III.8. Courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour des films ZnO et CZO déposés sur du verre.

Les énergies de la bande interdite ainsi déterminées sont estimées à 3.23 pour ZnO, 3.26 et 3.37 eV pour les couches ZnO dopé au cobalt et 3 ,5 % at. respectivement. Les valeurs obtenues sont proches de la valeur rapportée pour ZnO pur (3.37 eV). Dans notre cas, il est clair que cette quantité correspond à ZnO dopé 5% at. Co. Le gap des films augmente avec l'ajout du cobalt et cette variation est attribuée au décalage de Burstein-Mouss [76, 80, 83].

La figure III.9 illustre l'évolution du gap optique avec la taille des grains mesurée pour trois échantillons. Les courbes de cette figure permettent de constater que l'augmentation du gap optique de 3.23 à 3.37 eV est associée à une diminution de la taille des grains de 37 à 31 nm. Autrement dit, l'altération de la cristallinité de la maille de ZnO par le dopage atomique Co peut expliquer l'élargissement de la bande optique interdite [80].

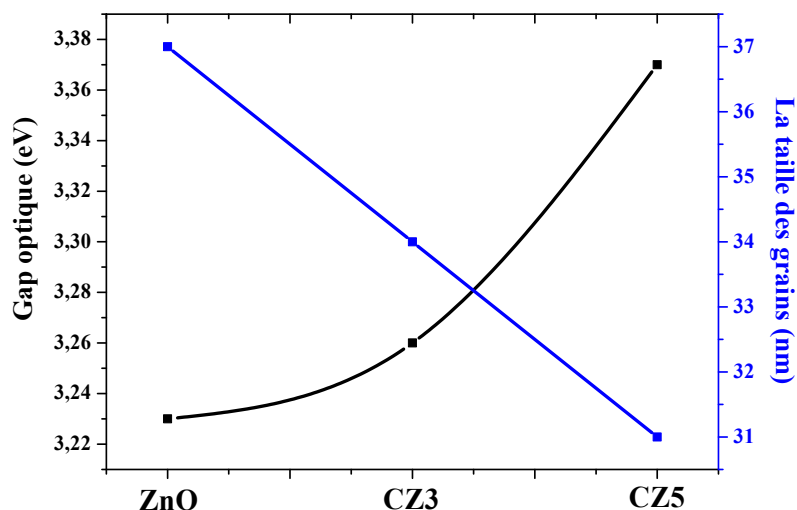


Figure III.9. Variation du gap optique et de la taille des grains des couches ZnO et CZO déposées sur du verre.

La méthode la plus simple à mettre en œuvre pour caractériser des nanoparticules de semi-conducteur est l'absorption ou la transmittance UV-visible. En effet, lorsque la taille de la nanoparticule atteint une certaine taille nanométrique, il y a un élargissement de la bande interdite. C'est l'effet quantique de la taille qui peut être approché sous deux aspects différents :

- soit par la diminution du nombre d'atomes dans un semi-conducteur qui induit une discrétisation des niveaux électroniques, ce qui se traduit par une augmentation de la bande interdite (Figure III.10),

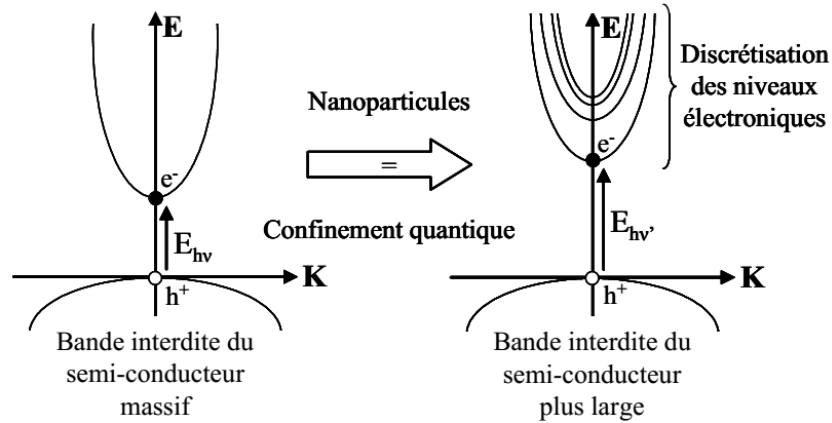


Figure III.10. Elargissement du gap et discrétisation des niveaux électroniques d'un semi-conducteur par effet de confinement quantique.

- soit par un effet de confinement de l'exciton (celui-ci est une paire électron-trou en interaction électrostatique) caractérisé par un rayon électrostatique qui dépend du matériau semi-conducteur et appelé « rayon de Bohr » de l'exciton défini par [105] :

$$a_B = \frac{4\pi\hbar^2 \epsilon}{\mu e^2}$$

où $1/\mu = 1/m_e^* + 1/m_h^*$, m_e^* et m_h^* sont, respectivement les masses effectives de l'électron et du trou, a_B et ϵ sont le rayon de l'exciton et la constante diélectrique du semi-conducteur. Lorsque la taille du semi-conducteur est supérieure à celle du rayon de Bohr de l'exciton, il n'y a pas d'effet de confinement. En revanche, lorsque le rayon de Bohr de l'exciton est comparable avec la taille de la nanoparticule, voire plus grand, il y a un effet de confinement qui se traduit par une augmentation de la bande interdite.

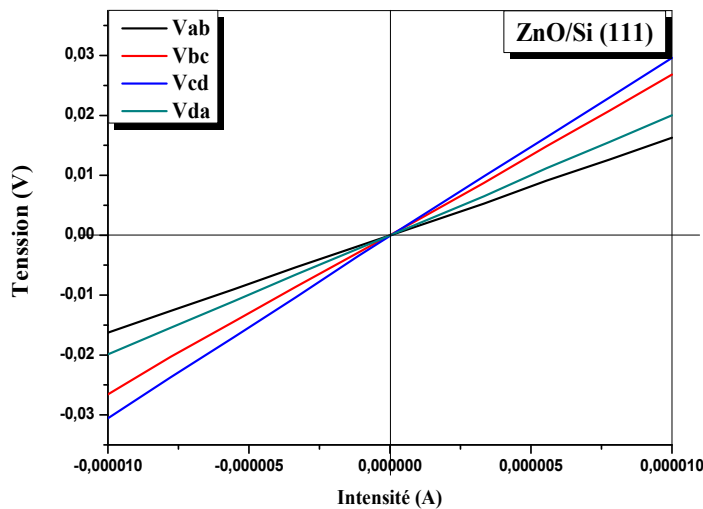
La relation entre le gap et la taille (ou rayon) de la nanoparticule semi-conductrice est donnée par :

$$E(d) = \frac{2\hbar^2 \pi^2}{d^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{3,572e^2}{\epsilon d} - \frac{0,124e^4}{\hbar^2 \epsilon^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right)^{-1}$$

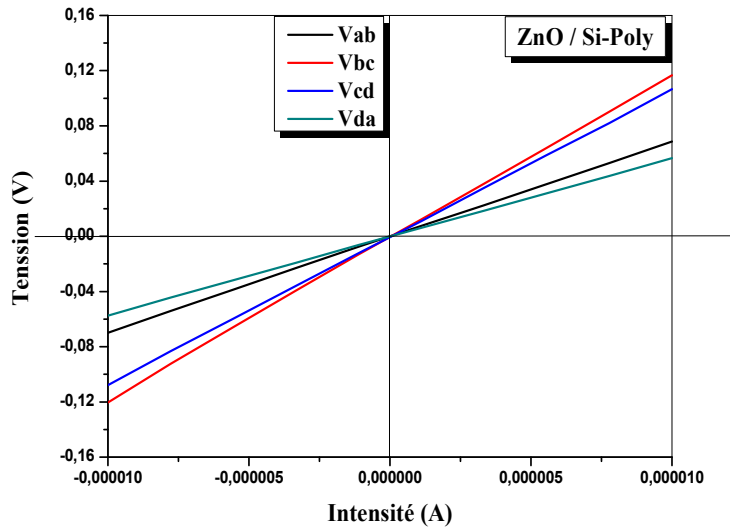
III.1.6. Mesures par effet Hall (propriétés électriques)

Les propriétés électriques telles que la résistivité ρ , la mobilité μ et la concentration volumique des porteurs de charges n_v , sont déterminées par des mesures d'effet Hall. Le banc de mesure de l'effet Hall utilisé est de marque Ecopia HMS 3000 automatisé permettant de faire des mesures électriques selon la méthode Van der Paw.

Avant de procéder aux mesures effectives de l'effet Hall, il est impératif de vérifier au préalable le bon emplacement des quatre contacts (quatre pointes) amovibles. Pour cela, des mesures I(V) (Figure III.11) ont été réalisées entre les contacts (ab, bc, cd et da) à la température ambiante et sans champ magnétique sur tous les échantillons. Le tracé I(V) au niveau des bornes (ab, bc, cd et da) présente dans chacune des configurations une forme linéaire, ce qui signifie que les contacts sont de type ohmique. Par conséquent, ces conditions rendent ainsi possible la mesure des propriétés de transport dans nos échantillons (par exemple ZnO sur Si(111) et sur Si-Poly)).



(a)



(b)

Figure III.11. Courbe $I=f(V)$ des contacts (bornes ab, bc, cd et da) réalisés sur des films ZnO non dopé déposés sur Si(111) (a) et sur Si-Poly (b).

Les valeurs de la mobilité Hall μ , de la concentration des électrons libres n et de la résistivité ρ sont mesurées à la température ambiante et elles sont regroupées dans les tableaux III.5.

Ces mesures indiquent que la conduction est de type n pour toutes les couches minces indépendamment du type du substrat ou du taux de dopage en cobalt. Les porteurs de charges majoritaires dans les couches minces ZnO et CZO sont les électrons, ce qui confirme que toutes les couches sont de type n. La concentration des porteurs de charges peut être très élevée (de l'ordre de 10^{19} atomes/cm³), ce qui permet d'atteindre des résistivités de l'ordre de 10^{-2} Ω . cm.

Comme on peut le constater, les couches CZO déposées sur différents substrats présentent une résistivité de l'ordre de 10^{-2} Ω . cm. La valeur minimale enregistrée est de 0.014×10^{-2} Ω .cm pour l'échantillon ZnO sur Si(111).

On remarque une augmentation dans la résistivité et cela est dû à une diminution de porteurs libres car dus en raison de la diminution des défauts du fait de l'augmentation de la taille des grains (joints de grains) par le mécanisme de croissance (Diminution du nombre d'atomes de zinc existant dans les positions interstitielles/substitutionnels ou augmentation dans les

lacunes d'oxygène dans les couches de ZnO).

Tableau III.5. Valeurs mesurées par effet Hall des paramètres caractéristiques électriques des films d'oxyde de zinc non dopé et dopé cobalt 3 et 5 at. % Co déposés sur différents substrats.

Echantillon	Concentration des électrons libres n (cm^{-3}) $\times 10^{19}$	Mobilité Hall μ ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	Résistivité ρ ($\Omega\cdot\text{cm}$) $\times 10^{-02}$	Taille des grains (nm)
ZnO / Verre	-1.058	8.56	6.891	37
CZ3 / Verre	-0.597	14.49	7.211	34
CZ5 / Verre	-0.662	16.33	7.702	31
ZnO / Si(100)	-0.750	18.23	4.563	38
CZ3 / Si(100)	-0.836	13.34	5.596	36
CZ5 / Si(100)	-1.063	14.59	4.024	39
ZnO / Si(111)	- 27.200	166.20	0.014	40
CZ3 / Si(111)	-29.760	2.05	1.021	39
CZ5 / Si(111)	-10.100	6.82	0.905	39
ZnO / Si-Poly	-4.057	2.69	5.713	25
CZ3 / Si-Poly	-13.230	116.70	4.044	27
CZ5 / Si-Poly	-2.778	12.09	1.859	24

Il est clair que le phénomène de diffusion des électrons libres dans les films dépend de la taille des grains dans ces films. En effet, plus la taille des grains cristallins est faible plus est important le nombre de joints (accroissement de la résistivité (Figure III.12), ce qui constitue un obstacle à la mobilité des électrons libres en réduisant le temps de leur durée de vie. Cette différence de valeur de résistivité est due dans ce cas à la microstructure.

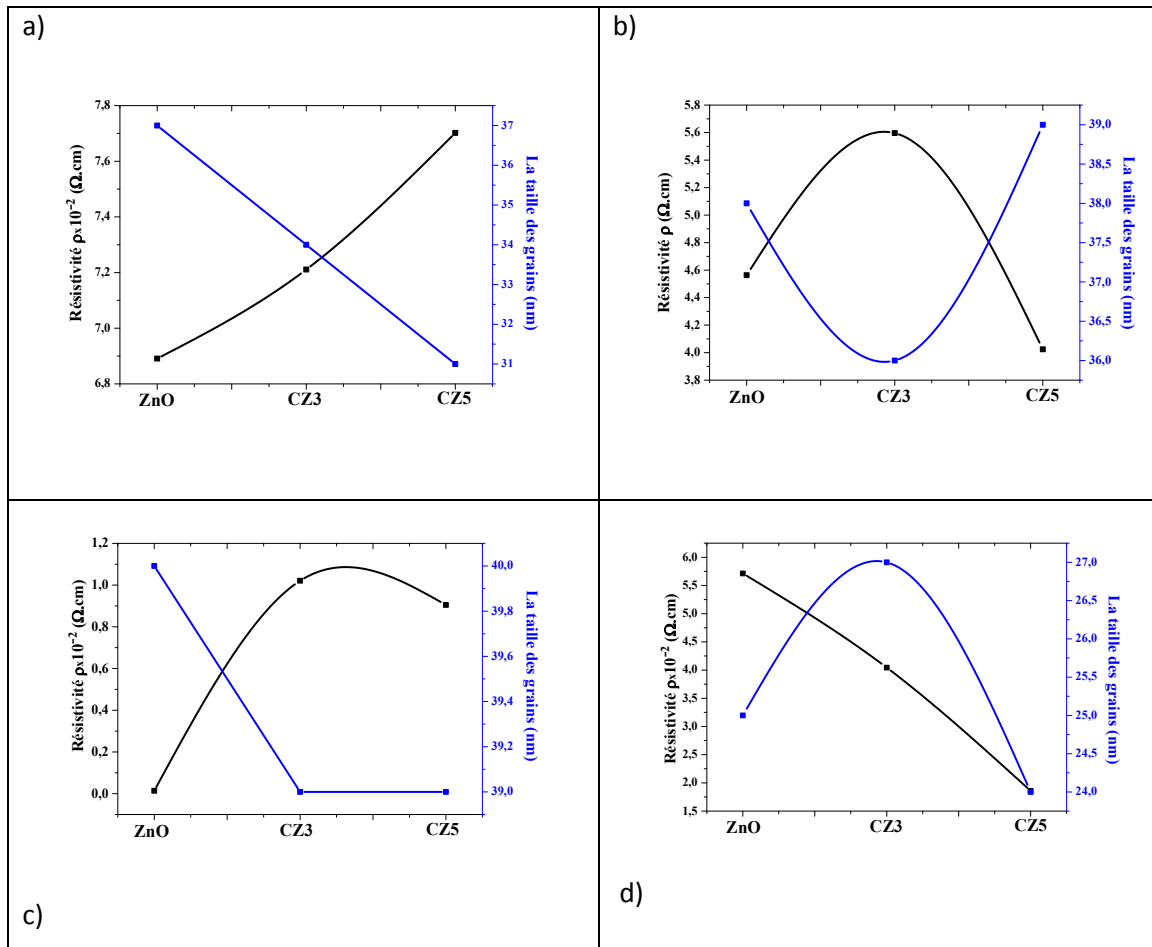


Figure III.12. Variation du gap optique et de la taille des grains des couches ZnO et CZO déposées sur différents substrats.

III.2. Couches ZnO déposées par spray pyrolyse ultrasonique

Les films ZnO obtenus par la technique chimique de spray sont déposés sur un substrat de verre maintenu à la température fixe 410 °C avec différents temps de dépôt (10, 20, 30 min). Ensuite, ils sont caractérisés par les techniques : DRX, AFM, m-lines, UV-visible et effet Hall.

III.2.1. Analyse par diffraction des rayons X

Sur la figure III.13 nous présentons le diffractogramme de la couche d'oxyde de zinc ZnO déposée pendant 10 min sur un substrat en verre. Les résultats de l'analyse structurale montrent que la couche ZnO déposée présentent généralement une structure hexagonale de type wurtzite. Un pic de diffraction est enregistré pour un angle de diffraction (2θ) égal à 34,45°. Ce pic correspond aux plans de diffraction (002) et, donc, à la structure hexagonale wurtzite (fiche ASTM N° 36-1451). La couche admet une orientation préférentielle suivant l'axe c perpendiculaire au substrat.

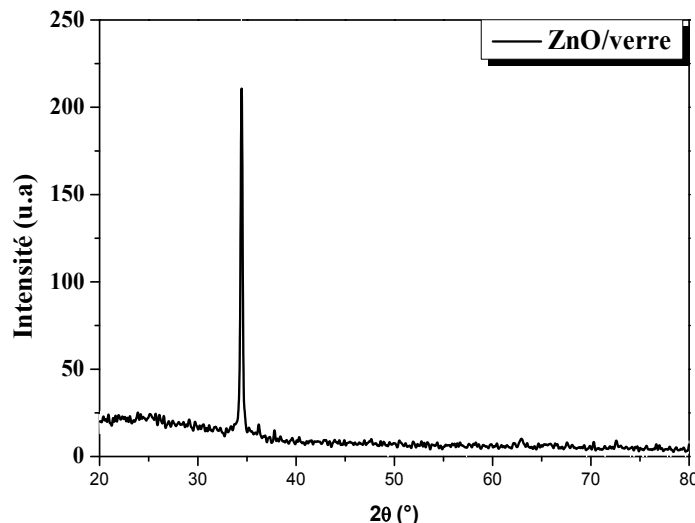


Figure III.13. Spectre de DRX de la couche mince ZnO déposée sur un substrat en verre.

Les résultats d'analyse déduits du spectre DRX obtenus sont regroupés dans le tableau III.6.

Tableau III.6. Paramètres du réseau cristallin du film mince ZnO déposé sur un substrat de verre.

Film	2θ (°)	Taille des grains (nm)	Distance inter réticulaire (nm)	Contrainte (GPa)	Paramètre de la maille c (nm)
ZnO	34.44	60	0.26023	- 0,52147	0.52046

Le tableau montre que la taille des grains est estimée égale à 60 nm pour cet échantillon. La valeur du paramètre c de la maille est 0.52046 nm.

III.2.2. Analyse par microscopie à force atomique (AFM)

Sur la figure III.14 nous présentons des images AFM de la morphologie de surface de la couche d'oxyde de zinc déposée sur un substrat en verre, avec un temps de dépôt de 10 min (172 nm d'épaisseur) (365nm et 15nm: PLD). Les analyses sont réalisées sur des surfaces carrées de l'ordre de $3.90 \mu\text{m} \times 3.90 \mu\text{m}$.

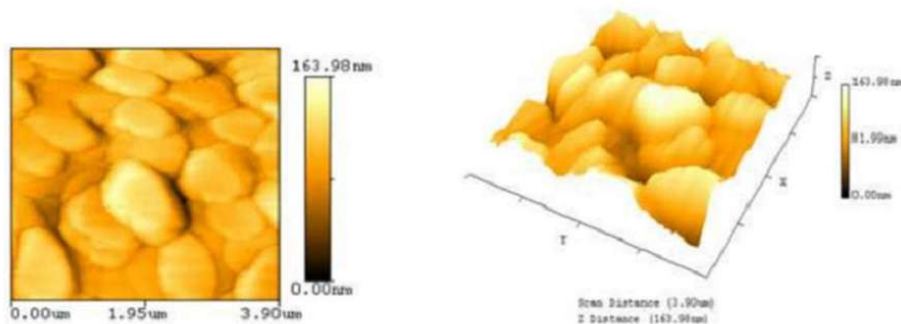


Figure III.14. Images 2D et 3D AFM d'un film mince ZnO déposé, pendant 10 minutes, sur un substrat en verre.

Les observations AFM permettent d'estimer la rugosité R_{ms} de la surface de cet échantillon à 20 nm environ. Par comparaison avec R_{ms} (15 nm) mesurée dans le film ZnO obtenu par PLD, nous notons que le film déposé par spray est relativement plus rugueux.

Ce résultat nous amène à confirmer la qualité des films obtenus par PLD sans pour autant

minimiser les avantages avérés (simplicité, coût très bas) du procédé de spray pyrolyse dans le dépôt de films nanométriques destinés à diverses applications technologiques.

III.2.3. Caractérisation par Spectroscopie des lignes noires (m-lines)

Sur la figure III.15 nous présentons les courbes m-lines enregistrées dans la couche d'oxyde de zinc déposée sur un substrat en verre avec trois différents temps de dépôt (10, 20, 30 min).

Les résultats expérimentaux montrent que les couches sont monomodes dans les deux polarisations TE et TM. L'étroitesse des profils obtenus des lignes noires (modes guidés) est synonyme d'un bon confinement de la lumière dans le film, ce qui confirme que la technique spray pyrolyse ultrasonique s'avère être un procédé simple et intéressant pour la fabrication des guides d'ondes à base de ZnO.

Les épaisseurs déduites des films ZnO non dopés sont environ 275, 215 et 172 nm pour différents des temps de dépôt de 10, 20 et 30 min respectivement (Tableau III.7). Les valeurs de l'indice de réfraction obtenues sont 1.8823 (172 nm), 1.9349 (215 nm) et 1.8707 (275 nm) et elles sont consignées dans le même tableau.

La comparaison des résultats obtenus permet de conclure que les films ZnO élaborés par PLD et par spray possèdent pratiquement un même indice de réfraction (1.98 pour PLD et 1.9 pour spray) avec une différence relative ne dépassant pas 3%.

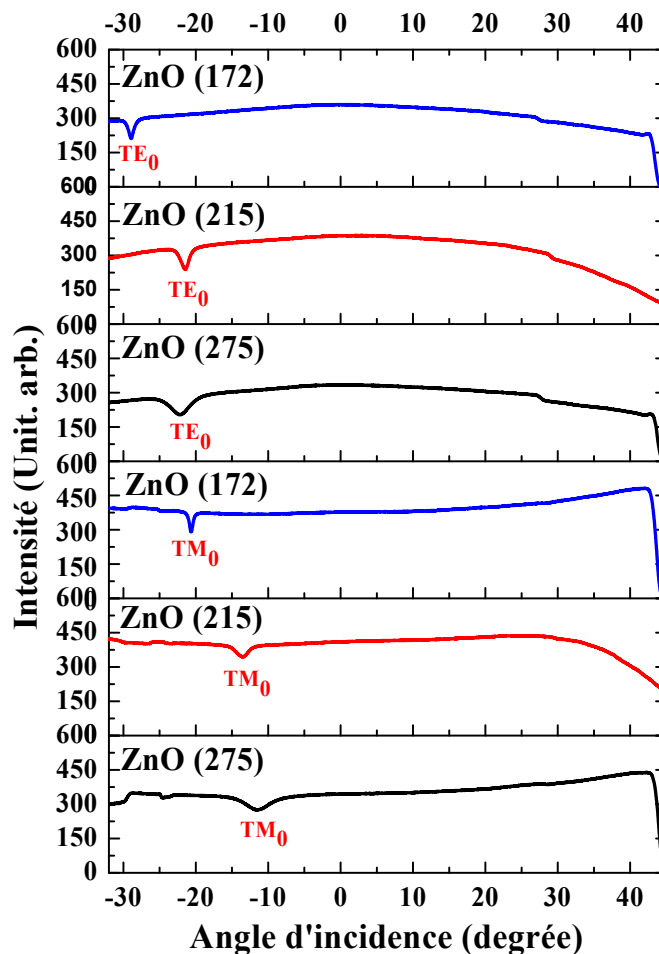


Figure III.15. Courbes m-lines montrant les modes optiques guidés en polarisations TM et TE enregistrés dans trois couches ZnO déposées sur du verre pendant: 10 min (172 nm), 20 min (215 nm), 30 min (275 nm).

Tableau III.7. Valeurs de l'épaisseur et de l'indice de réfraction des trois films ZnO déterminés par application de la spectroscopie des lignes noires.

	ZnO (10 min)		ZnO (20 min)		ZnO (30 min)	
	TE	TM	TE	TM	TE	TM
Indice de réfraction, N_0	1.6400	1.5472	1.7362	1.6417	1.7268	1.6677
Épaisseur [nm], d	172		215		275	
Indice de réfraction, n	1.8823		1.9349		1.8707	

III.2.3. Caractérisation par spectroscopie UV-visible

Les spectres de transmission UV-visible permettent d'estimer la transmission et la largeur optique de bande interdite des couches minces ZnO. La figure III-16 montre les spectres expérimentaux de transmission des couches ZnO.

La couche ZnO admet une transmission optique moyenne variant entre 70 et 90 % dans le visible et une forte absorption dans le domaine spectral UV pour des longueurs d'onde inférieures à 400 nm.

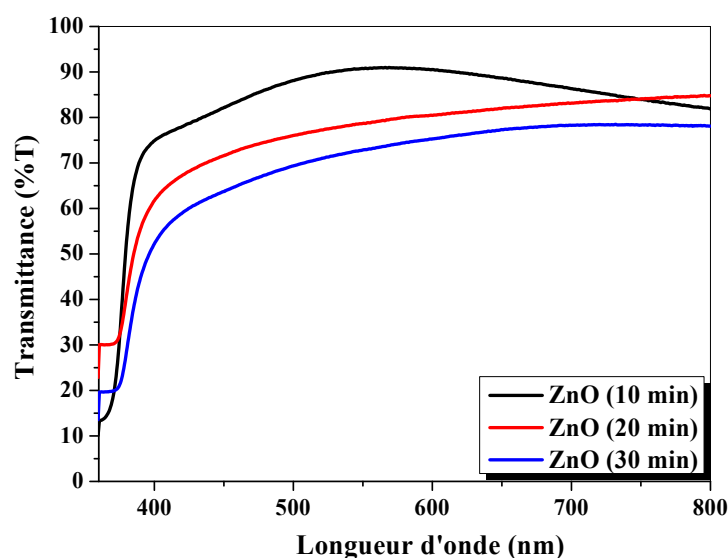


Figure III.16. Spectres de transmission optique des films ZnO non dopé déposés pendant 10, 20, 30 min.

Comme on peut le constater, la transmittance est fonction de l'épaisseur des films sachant que les films les plus épais sont les moins transparents [76,106].

À partir des spectres de transmittance, nous avons déduit le gap optique E_g dans nos films par application de la même méthode que précédemment. La figure III.17 montre le tracé $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie $h\nu$. Nous avons déjà vu que la largeur de la bande interdite d'un matériau à gap direct peut être déterminée par extrapolation de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$. Le point d'intersection avec l'axe horizontal correspond à la valeur du gap optique recherché.

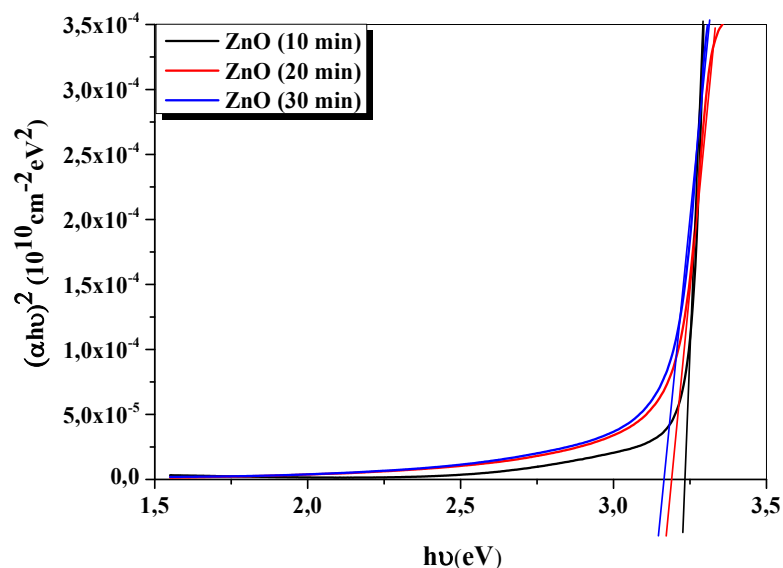


Figure III.17. Courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour des films ZnO non dopé déposés sur du verre pendant 10, 20, 30 min.

Les énergies de bande interdites déduites de l'extrapolation sont 3.23, 3.18 et 3.16 eV pour les films ZnO durant 10, 20 et 30 minutes respectivement. On remarque que l'énergie de la bande interdite des films ZnO augmente avec l'épaisseur [76].

III.2.4. Mesurés par effet Hall (propriétés électriques)

Afin de vérifier la qualité de nos contacts, les mesures I-V (Figure III.18) ont été effectuées à la température ambiante entre les contacts (ab, bc, cd et da) sur les surfaces des films ZnO ayant différentes épaisseurs (172, 215 et 275 nm). Le tracé I-V au niveau des bornes (ab, bc, cd et da) présente dans chacune des configurations une forme linéaire. Ce fait signifie que les contacts sont de type ohmique, rendant ainsi possible la mesure des propriétés de transport de nos échantillons.

Le tableau III.8 regroupe les données déduites pour la mobilité Hall μ , la concentration des électrons libres n et la résistivité ρ mesurées à la température ambiante. L'étude montre que la conduction est de type n pour l'ensemble des couches minces ZnO. Les mesures montrent d'une part que plus l'épaisseur augmente plus la mobilité croît et que, d'autre part, les films ZnO sont relativement résistifs ($10^3 \Omega \cdot \text{cm}$).

Ceci entraîne en conséquence une diminution du temps de vie des porteurs qui engendre alors une diminution de la mobilité et de la concentration des porteurs, conduisant finalement à une faible conductivité des films.

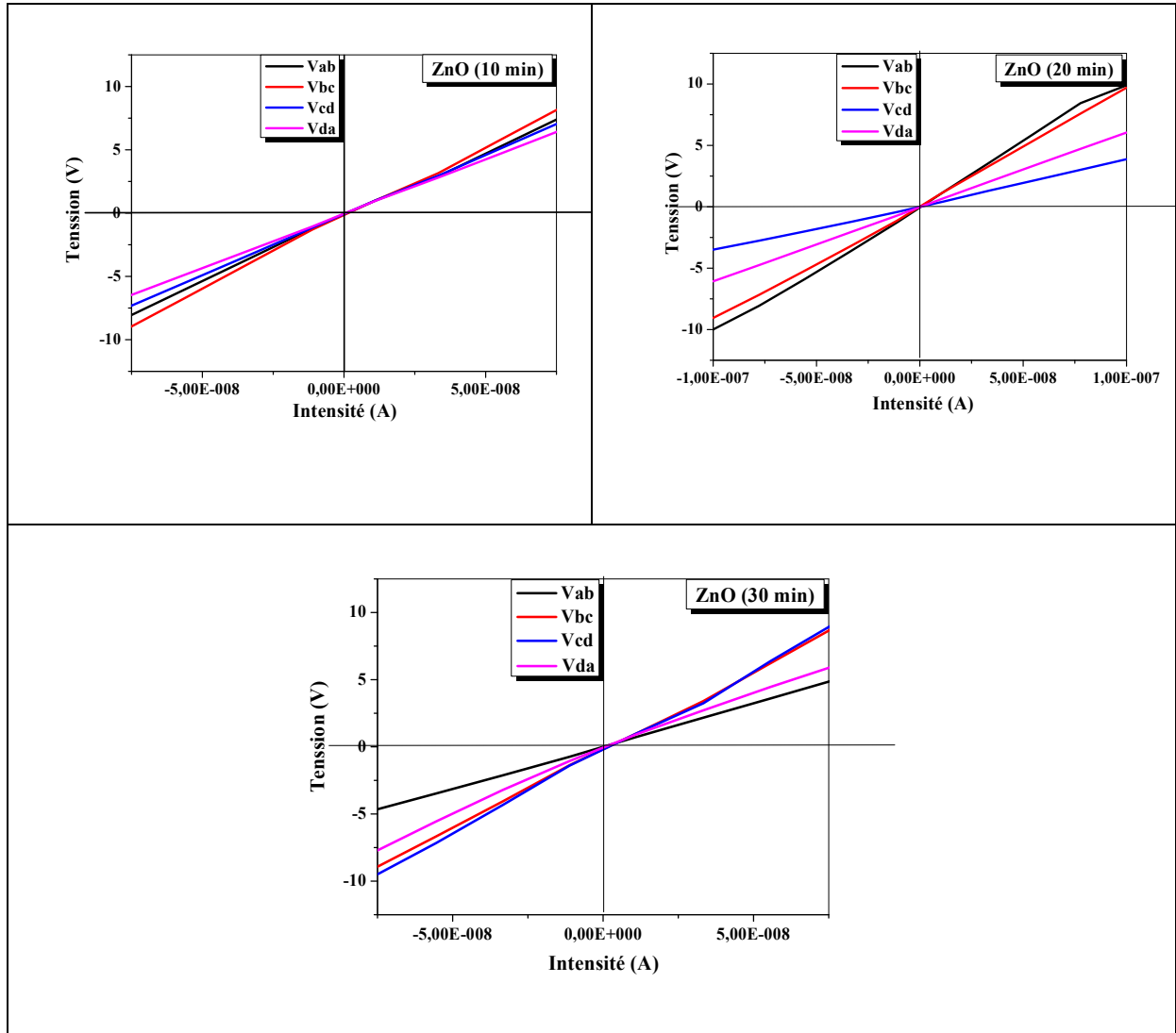


Figure III.18. Courbes $I=f(V)$ des contacts (bornes ab, bc, cd et da) des couches minces ZnO non dopé déposées sur du verre pendant 10, 20, 30 min.

Tableau III.8. Caractéristiques électriques mesurées par effet Hall dans les films d'oxyde de

zinc obtenus sur du verre pendant 10, 20, 30 minutes.

Echantillon	Concentration des électrons libres n (cm^{-3}) $\times 10^{+13}$	Mobilité Hall μ ($\text{cm}^2/\text{V.s}$) $\times 10^{+2}$	Résistivité ρ ($\Omega.\text{cm}$) $\times 10^{+3}$
ZnO (10 min)	-2.540	2.451	1.002
ZnO (20 min)	-0.151	21.950	1.877
ZnO (30 min)	-52.680	0.088	1.338

Comparaison des résultats expérimentaux obtenus sur des films élaborés par les deux méthodes d'élaboration

- La caractérisation structurale confirme la formation des cristallites de ZnO de structure hexagonale de type würtzite et une orientation préférentielle suivant la direction (002) parallèle à l'axe c perpendiculaire à la surface des substrats pour les deux techniques. Cependant, la cristallinité des couches ZnO obtenues par la méthode **PLD** est meilleure que celle des films déposés par le procédé **spray pyrolyse US**.
- La surface des films ZnO (**spray pyrolyse**) est plus rugueuse que celle des films ZnO (**PLD**).
- Les valeurs de l'indice de réfraction des films élaborés par **PLD** sont légèrement supérieures à celles des films élaborés par **spray**.
- Les couches ZnO obtenues par les techniques sont des guides d'onde monomodes pour les deux polarisations TE et TM, à l'exception du système ZnO/verre fabriqué par **PLD** (2 modes en TM).
- Les caractéristiques électriques de transport (concentration des porteurs de charges, conductivité,...) sont plus raisonnables pour les films ZnO synthétisés par **PLD**.
- La transmittance et le gap optique des films ZnO des deux séries sont globalement comparables.

- Contrairement à la méthode chimique de **spray pyrolyse** qui nécessite des moyens simples et accessibles, l'inconvénient majeur de la technique **PLD** réside dans le coût onéreux de ses équipements (source laser, chambre de déposition sous vide secondaire, préparation des cibles) et surtout les risques d'irradiation laser si les mesures de sécurité ne sont pas respectées durant la manipulation.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Ce travail de thèse a porté sur d'une part l'élaboration de couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) par deux techniques différentes, en l'occurrence l'ablation laser pulsé (méthode physique) et le procédé spray pyrolyse (méthodes chimique) et, d'autre part, l'étude de leurs propriétés physiques.

Notre étude a porté d'abord sur l'application de l'ablation laser pulsé (PLD) pour déposer les films ZnO avec comme paramètres la nature des substrats utilisés (verre, Si(100), Si(111), Si-Poly) et le taux de dopage en cobalt. Cette technique a permis la croissance de films bien orientés avec un très bon contrôle des éléments déposés.

Les résultats d'analyse par diffraction de rayons X (DRX) montrent que les couches minces d'oxyde de zinc non dopé et dopé cobalt 3 et 5 % at. Co: ZnO (CZO), déposées sur des substrats maintenus à 450°C sont polycristallines. Elles présentent globalement une structure hexagonale de type würtzite et une orientation préférentielle suivant la direction (002) parallèle à l'axe c perpendiculaire à la surface des substrats. De plus, il faut noter qu'aucune autre phase, telle que le cobalt Co ou les oxydes de cobalt CoO, CoO₂ ou Co₃O₄, n'est présente dans les films déposés. Ceci permet de confirmer que seul l'oxyde ZnO se forme et que l'incorporation du cobalt comme élément dopant n'affecte pas la nature de la maille de ZnO. Le procédé PLD nous a permis d'obtenir des films minces ZnO de haute qualité cristalline. La taille des grains dépend de la nature du substrat et ses valeurs varient de 24 à 40 nm pour respectivement les substrats Si-polycristallin et Si(111).

L'étude montre que la couche mince ZnO non dopé possède des grains de taille plus grande, présentant ainsi une meilleure cristallinité, et que la taille des grains des films CZO semble diminuer avec la teneur du dopant.

Un déplacement de la position angulaire du pic de diffraction (002) en fonction du dopage en Co est enregistré dans les couches déposées, ce qui atteste de la présence de contraintes de compression ou de dilatation dans ces films le long de l'axe de croissance c.

Les valeurs des contraintes apparaissant dans nos couches sont situées entre -0.2683 (Si(100)) et -0.6709 GPa (verre) pour la compression, +0.1341 (Si(111)) et +0.4920GPa (Si(100)) pour l'extension.

L'étude par AFM de la morphologie de la surface des échantillons ZnO dopé en cobalt permet de quantifier l'effet du dopage en cobalt et de la nature des substrats sur la rugosité surfacique

des films. La rugosité Rms (Root-Mean-Square ou hauteur moyenne quadratique) des échantillons diminue d'une façon sensible, de 16 à 7 nm, lorsqu'on dope le réseau de ZnO par Co indépendamment de la nature du substrat utilisé. Ceci peut être expliqué par la diminution de la taille des grains avec le dopant.

La simulation des spectres RBS met en évidence la formation des couches ZnO d'épaisseurs 305-370 nm avec une distribution homogène de la concentration de cobalt dans les films dopés. La concentration de Co, déduite des spectres RBS, est supérieure à la valeur nominale. De plus, il est constaté que la différence entre les concentrations nominale et réelle Co croît avec la concentration nominale. Ceci peut être associé à la faible solubilité limite de Co dans ZnO qui est imposée par la différence de rayons ioniques entre les deux éléments métalliques (0.58 Å pour Co^{+2} et 0.60 Å pour Zn^{+2}).

Pour investiguer les propriétés de guidage optique de nos échantillons, nous avons utilisé la spectroscopie des lignes noires (M-lines) basée sur le couplage optique par prisme. Les résultats montrent que les couches sont monomodes pour les deux polarisations TE et TM, à l'exception du système ZnO/verre (2 modes en TM). Les valeurs de l'indice de réfraction déduites sont 1.9785 (ZnO), 1.9202 (CZ3) et 1.9317 (CZ5). Les épaisseurs mesurées sont 365, 445 et 275 nm pour ZnO non dopé et dopé 3 et 5% at. Co respectivement. Ces valeurs sont en bon accord avec les valeurs des épaisseurs établies à partir de l'analyse RBS.

Les mesures de spectroscopie UV-Visible révèlent que les couches ZnO étudiées ont une transmission optique de 70 à 84% dans le visible. Les énergies de la bande optique interdite, déduites des spectres de la transmittance, dépendent de la teneur du dopage et elles croissent de 3.23 eV pour ZnO à 3.26 eV pour CZ3 et 3.37 eV pour CZ5.

L'étude des propriétés de transport électrique est réalisée à l'aide des mesures de l'effet Hall à température ambiante. Ces mesures indiquent une conduction de type n pour toutes les couches ZnO dopé ou non dopé, et un accroissement des porteurs de charges avec le dopage. L'insertion du cobalt dans le réseau ZnO abaisse la résistivité d'environ deux ordres de grandeur.

Ensuite, l'étude a concerné les films ZnO obtenu par la technique de spray ultrasonique sur un substrat de verre chauffé à 410 °C durant le temps de dépôt 10, 20 et 30 minutes. Les films ainsi préparés ont été caractérisés par les techniques: DRX, AFM, M-lines, UV-visible et effet Hall.

Les résultats de l'analyse structurale effectuée par DRX montrent que la couche ZnO déposé sur du verre possède généralement une structure hexagonale de type würtzite. Un pic de

diffraction est enregistré pour un angle de diffraction (2θ) égal à $34,45^\circ$. Ce pic correspond aux plans de diffraction (002) associé à la structure hexagonale wurtzite. L'étude montre que la taille des grains est 60 nm pour ces échantillons. La valeur du paramètre c de la maille est 0,520466 nm.

La rugosité du film ZnO (dépôt de 10 min par exemple) obtenu s par le procédé spray ultrasonique est environ 20 nm et elle est supérieure à celle des films préparés par PLD.

Les résultats de la spectroscopie des lignes noires montrent que les couches sont monomodes dans les deux polarisations TE et TM. Les épaisseurs de ZnO non dopé relatives aux trois temps de dépôt sont environ 170, 215 et 275 nm. Les valeurs de l'indice de réfraction déduites sont 1.8823 (épaisseur 172 nm), 1.9349 (épaisseur 215 nm) et 1.8707 (épaisseur 275 nm).

Les films ZnO de cette série d'échantillons sont caractérisés par une transmission moyenne de 70 - 90 % dans la région visible et par une énergie de bande interdite estimée à 3.16-3.23 eV.

A la lumière de cette étude, il ressort que ces résultats se confondent parfaitement avec ceux obtenus pour les films ZnO déposés par PLD.

Les mesures de l'effet Hall indiquent une conduction de type n pour tous les films ZnO. Cependant, ces couches se sont avérées plus résistives que celles élaborées par ablation laser.

En conclusion, nous pensons que le travail accompli dans cette thèse a montré que les films ZnO élaborés par les deux voies (PLD et Spray) sont de bonne qualité cristalline et possèdent des caractéristiques physiques très compatibles avec celles rapportées dans la littérature. L'étude a permis de mettre en évidence la possibilité de modifier les propriétés des films de d'oxyde de zinc en y insérant un dopant ou en utilisant des substrats différents.

Le développement et la poursuite de la déposition des films ZnO en vue des applications photo-catalytiques et photovoltaïques constitue une des perspectives envisagées à l'avenir.

Références

1. Sumati Pati, P. Banerji, S.B. Majumder, International Journal of Hydrogen Energy 39(2014) 15134-15141.
2. G. Poongodi, P. Anandan, R. Mohan Kumar, R. Jayavel, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 148(2015) 237-243.
3. Jun-ichi Nomoto, Tomoyasu Hirano, Toshihiro Miyata, Tadatsugu Minami, Thin Solid Films, 520 (2011) 1400-1406
4. Jianlin Chen, Jian Chen, Ding Chen, Yi Zhou, Wei Li, Yanjie Ren, Linlin Hu, Materials Letters, 117 (2014) 162-164
5. Wen-Ching Shih, Tzyy-Long Wang, Yan-Kai Pen, Applied Surface Science, 258 (2012) 5424-5428.
6. Hui Lu, Yuele Wang, Xian Lin, Materials Letters, 63 (2009) 2321-2323
7. Stéphane Brochen, « Propriétés électriques du ZnO monocristallin », These de DOCTORAT, UNIVERSITÉ DE GRENOBLE (2012).
8. Liu Yang, «Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu», These de DOCTORAT, Université du littoral côte d'opale (2012).
9. L.A. Patil, A.R. Bari, M.D. Shinde, V. Deo, Sens. Actuator B 149 (2010) 79.
10. D. Calestani, M. Zha, R. Mosca, A. Zappettini, M.C. Carotta, V. Di Natale, L. Zanotti, Sens. Actuator B 144 (2010) 472.
11. K.H. Zheng, Y.C. Zhao, K. Deng, Z. Liu, L.F. Sun, Z.X. Zhang, L.Song, H.F. Yang, C.Z. Gu, S.S. Xie, Appl. Phys. Lett. 92 (2008) 213116.
12. N. Katsarakis, M. Bender, V. Cimalla, E. Gagaoudakis, G. Kiriakidis, Sens. Actuator B 96 (2003) 76.
13. Noua Bouhssira, «Elaboration des films minces d'oxyde de zinc par evaporation et par pulverisation magnetron et etude de leurs proprietes», Thèse de DOCTORAT, UNIVERSITE CONSTANTINE 1 (2013).
14. K. Ramamoorthy, M. Arivanandhan, K. Sankaranarayanan, C. Sanjeeviraja, Materials Chemistry and Physics, 85 (2004) 257-262
15. E.S. Elmolla, M. Chaudhuri, J. Hazard. Mater. 173 (2010) 445.
16. N.V. Kaneva, D.T. Dimitrov, C.D. Dushkin, Appl. Surf. Sci. 257 (2011) 8113.
17. A. Laplanche, La revue trimestrielle du réseau Ecrin, N°60 (2005) 20.
18. Boudelal Riad, «Etude de couplage d'un guide d'ondes avec une fibre optique application en optique integree pour les telecoms optiques», Mémoire de MAGISTER, UNIVERSITE CONSTANTINE (2010).
19. Arnaud FOUCHET, «Croissance et caractérisations de films minces de ZnO et ZnO dopé cobalt préparés par ablation laser pulsé», These de DOCTORAT, UNIVERSITÉ de CAEN (2006).
20. S. Krishnamoorthy, A.A. Iliadis, Solid-State Electronics 52 (2008) 1710.

21. Y.C. Lin, C.R. Hong, H.A. Chuang, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 3780.
22. K.M. Zhang, Y.P. Zhao, F.Q. He, D.Q. Liu, *J. Chem. Phys.* 20 (2007) 721.
23. D. Royer, V. Kmetik, *J. Phys. IV France* 02 (1992) C1-785.
24. Benelmadjat Hannane, «Elaboration et caractérisation des composites dopes par des agrégats nanométriques de semiconducteurs», Mémoire de MAGISTER, Université Mentouri-Constantine (2007).
25. El Fissi Lamia, « Détection et mesure de nanoparticules pour les applications de capteurs en milieu liquide», Thèse de DOCTORAT, Université de Franche-Comté (2009).
26. F. Pan, C. Song, X.J. Liu, Y.C. Yang, F. Zeng, *Mater. Sci. Eng. R* 62 (2008) 1.
27. A. Fert, Présent et futur de la spintronique, Conférences du LAAS-CNRS (2008).
28. Yuan-Chang Liang, Hua Zhong, *Applied Surface Science*, 283 (2013) 490-497
29. Fang-Guang Kuang, Xiao-Yu Kuang, Shu-Ying Kang, Ming-Min Zhong, Xiao-Wei Sun, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 31 (2015) 700-708
30. Jousot-Dubien, Jacques, Nouveau Traité de Chimie Minérale, Vol. 5, Masson & Cie, Paris (1962).
31. BOUCHENAK KHELLADI Nesrine, «Etude et Réalisation par voie Sol- Gel de couches minces de ZnO et nanostructures (ZnO / verres) pour l'optique et l'optoélectronique», These de DOCTORAT, UNIVERSITE ABOU - BEKR BELKAID DE TLEMCEM (2013).
32. A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C.G. Van de Walle, *Phys. Rev.B*, 61 (2000) 15019.
33. Pierre-Marie CHASSAING, «Quelques illustrations du rôle de la surface dans des nanoparticules de ZnO», These de DOCTORAT, UNIVERSITÉ DE TOULOUSE (2009).
34. H. Morkoç, and Ü. Özgür, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany (2009).
35. D. Vogel, P. Krüger, and J. Pollmann, *Physical Review B* 52 (1995) 14316.
36. Handbook of Chemistry and Physics, 56th Edition, Ed. R.C. Weast, CRS Press (1975).
37. E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin Solid Films* 165 (1999) 348
38. T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, *Cryst. Res. Technol*, 35 (2000) 193.
39. Z. Fang, Y. Wang, D. Xu, Y. Tan, and X. Liu, *Optical Materials* 26(2004) 239.
40. C. Jagadish, and S. J. Pearton, *Zinc Oxide Bulk, Thin films and nanostructures*, Elsevier (2006).
41. J. Petersen, C. Brimont, M. Gallart, O. Crégut, G. Schmerber, P. Gillot, B. Hönerlage, C. Ulhaq Bouillet, J. L. Rehspringer, C. Leuvrey, S. Colis, H. Aubriet, C. Becker, D. Ruch, A. Slaoui, and A. Dinia, *Journal of Applied Physics* 104 (2008) 113539.
42. P. Zu, Z.K. Tang, G.K.L. Wong, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, and Y. Se *Solid State Communications* 103 (1997) 459.
43. G. Changxin, F. Zhuxi, and S. Chaoshu, *Chinese Physics Letters* 16 (1999) 146.

44. K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, and J. A. Voiget, *Applied Physics Letters* 68(1996) 403
45. M. Lu, A. H. Kitai, and P. Mascher, *Journal of Luminescence* 54 (1992) 35.
46. Chelouche Salim, «Propriétés des fenêtres optiques ZnO:Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS», Mémoire de MAGISTER, Université de ferhat abbas (2012).
47. MoustaghfirAbdellah, «Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate», Thèse de DOCTORAT, Université Blaise Pascal (2006).
48. X.L. Xu, S.P. Lau, J.S. Chen, Z. Sun, B.K. Tay, J.W. Chai, *Mater. Sci. Semicon. Proc.* 4 (2001) 617.
49. T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, *Opt. Mat.* 13 (1999) 239.
50. R. Al Asmar, G. Ferblantier, F. Mailly, P. Gall-Borrut, A. Foucaran, *Thin Solid Films* 473 (2005) 49.
51. Arab Louiza, «Elaboration par différentes méthodes et étude optique de poudres nanocristallines de ZnO pur et dopé par différents oxydes»,Thèse de DOCTORAT,Université Mentouri de Constantine(2012).
52. Fouad Kermiche, Adel Taabouche, Faouzi Hanini, Sarah Menakh, Abderrahmane Bouabellou, Yacine Bouachiba, Tahar Kerdja, Chawki Benazzouz, Chawki Benazzouz, Mohamed Bouafia and Saad Amara, *International Journal of Nanoparticles*, 6, 93 – 102, 2013.
53. S. Ben Ameer, A. Barhoumi, R. Mimouni, M. Amlouk, H. Guerhazi, *Superlattices and Microstructures*, 84 (2015) 99-112
54. Shuqun Chen, Michael E.A. Warwick, Russell Binions, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 137 (2015) 202-209
55. Muying Wu, Shihui Yu, Guihua Chen, Lin He, Lei Yang, Weifeng Zhang, *Applied Surface Science*, 324 (2015) 791-796
56. H.V.S. Pessoni, L.J.Q Maia, A. Franco Jr, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 30 (2015) 135-141
57. R. Vettumperumal, S. Kalyanaraman, R. Thangavel, *Journal of Luminescence*, 158 (2015) 493-500
58. Javed Iqbal, Nauman Safdar, Tariq Jan, Muhammad Ismail, S.S. Hussain, Arshad Mahmood, Shaheen Shahzad, Qaisar Mansoor, *Journal of Materials Science & Technology*, 31 (2015) 300-304
59. S. Karamat, R.S. Rawat, P. Lee, T.L. Tan, R.V. Ramanujan, *Progress in Natural Science: Materials International*, 24 (2014) 142-149
60. Soumia LARDJANE, «Étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semi-conducteur magnétique dilué : ZnO dopé au cobalt»,Thèse de DOCTORAT,Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen (2014).
61. Richard Mattana, «Transport polarisé en spin dans des nanostructures semiconductrices», Thèse de DOCTORAT, UNIVERSITE PARIS XI ORSAY (2003).

62. P.T. Chiu, A.J. Blattner, S.J. May, B.W. Wessels, *Physica B: Condensed Matter*, 344 (2004) 379-384
63. Richard Mattana, H. MUNEKATA, H. OHNO, S. VON MOLNAR, A. SEGMÜLLER, L. L. CHANG, AND L. ESAKI, *Phys. Rev. Lett*, 63 (1989) 1849
64. H. OHNO, H. MUNEKATA, T. PENNY, S. VON MOLNÁR, AND L. L.CHANG, *Phys. Rev. Lett*, 68 (1992) 2664
65. P.T. Chiu, H. OHNO, A. SHEN, F. MATSUKURA, A. OIWA, A. ENDO, S. KATSUMOTO, AND Y. IYE, *Appl. Phys. Lett*, 69 (1996) 363
66. T. Jungwirth, K.Y. Wang, J. Masek, K.W. Edmonds, Jürgen König, Jairo Sinova, M. Polini, N.A. Goncharuk, A.H. MacDonald, M. Sawicki, R.P. Campion, L.X. Zhao, C.T. Foxon, B.L. Gallagher, *Phys. Rev. B* 72 (2005), 165204-165216.
67. Xiaohong Yu, Changzhen Liu, Dawei Meng, Can Lu, Jie Liu, Huixia Li, Yongqian Wang, Junxia Wang, *Materials Letters*, 122 (2014) 234-236
68. Basavaraj Angadi, Ravi Kumar, Dong-Hee Park, Ji-Won Choi, Won-Kook Choi, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 272 (2012) 305-308
69. Said Benramache, Boubaker Benhaoua, Okba Belahssen, *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, 125 (2014) 5864-5868
70. Husam S. Al-Salman, M.J. Abdullah, *Superlattices and Microstructures*, 60 (2013) 349-357
71. BOUBEKEUR SOUMIA, «Etude des propriétés optoélectroniques des nanostructures de ZnO/Zn_{1-x}CoxO», Mémoire de MAGISTER, UNIVERSITÉ D'ORAN (2010).
72. R. O. Kuzian, A. M. Dare, P. Sati and R. Hayn, *Physical Review B* 74(2006) 155201.
73. T.C. Kaspar, T. Droubay, S.M Heald, P. Nachimuthu, C.M. Wang, V. Shutthanandan, C.A. Johnson, D.R. Gamelin and S.A. Chambers, *New Journal of Physics* 10 (2008), 055010.
74. M.Venkatesan, C.BFitzgerald, J.G.Lunney, and J.M.D.Coey, *Phys.Rev.Lett*, 93 (2004) 177206.
75. Sylvain Tricot, «Comparaison des procédés d'ablation par faisceau laser et par faisceau d'électrons pour la croissance de couches minces», Thèse de DOCTORAT, Université d'Orléans (2008).
76. Taabouche Adel, «Contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser», Mémoire de MAGISTER, Université Mentouri de Constantine (2010).
77. Bouzid khedidja, «Elaboration et caractérisations des couches minces ZnO par pyrolyse-pulvérisation par ultrasons et applications», Thèse de DOCTORAT, Université Kasdi Merbah (2012).
78. Yannick LAMBERT, «Étude de Films Nanocomposites LiIO₃/ Laponite pour l'Optique Guidée et l'Optique Non Linéaire», Thèse de DOCTORAT, Université de savoie (2008).
79. R.Soukhal Haroun, Mémoire de MASTER 1, M'hamed bougara boumerdes.

80. Adel Taabouche, Abderrahmane Bouabellou, Fouad Kermiche, Faouzi Hanini, Yacine Bouachiba, Azzedine Grid, Tahar Kerdja, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 28 (2014) 54.
81. Sesha Vempati, Amitha Shetty, P. Dawson, K.K. Nanda, S.B. Krupanidhi, *Thin Solid Films*, 524 (2012) 137.
82. Xiao-Hong Xu, Xiu-Fang Qin, Feng-Xian Jiang, Xiao-Li Li, Ya Chen, G.A. Gehring, *Applied Surface Science*, 254 (2008) 4956.
83. Fouad Kermiche, Adel Taabouche, Faouzi Hanini, Sarah Menakh, Abderrahmane Bouabellou, Yacine Bouachiba, Tahar Kerdja, Chawki Benazzouz, Chawki Benazzouz, Mohamed Bouafia and Saad Amara, *International Journal of Nanoparticles*, 6 (2013) 93.
84. F. K. Shan, B. C. Shin, S. W. Jang and Y. S. Yu, *Journal of the European Ceramic Society*, 24 (2004) 1015.
85. K. L. Chopra, S. Major and D. K. Pandya, *Thin Solid Films*, 102 (1983) 1.
86. Said Benramache, Hachemi Ben Temam, Ali Arif, Abderrazak Guettaf, Okba Belahssen, *Optik*, 125 (2014) 1816.
87. Ping Li, Sha Wang, Jibiao Li, Yu Wei, *Journal of Luminescence*, 132 (2012) 220.
88. X.Q. Wei, Z. Zhang, Y.X. Yu, B.Y. Man, *Optics & Laser Technology* 41 (2009) 530.
89. Wang Zhao-yang, Hu Li-zhong, Zhao Jie, Sun Jie, Wang Zhi-jun, *Vacuum* 78 (2005) 53–57.
90. C. Ristoscu, D. Caiteanu, G. Prodan, G. Socol, S. Grigorescu, E. Axente, N. Stefan, V. Ciupina, G. Aldica, I.N. Mihailescu, *Applied Surface Science* 253 (2007) 6499.
91. Varadhaseshan, Meenakshi Sundar, C. Prema, *Physics Procedia* 54 (2014) 55.
92. A. El Manouni, R. Casusus, M. Mollar et B. Marí, *Afrique SCIENCE* 05(3) (2009) 48.
93. Acosta-Humánez F., Almanza O., Vargas-HernándezC., *Superficies y Vacío* 27(2) 43.
94. Rongliang He, Rosalie K. Hocking, Takuya Tsuzuki, *J Mater Sci* (2012) 47:3150–3158.
95. Andreas Ney, *Materials*, 3 (2010) 3565-3613.
96. M. Vagadia, A. Ravalia, U. Khachar, P.S. Solanki, R.R. Doshi, S. Rayaprol, D.G. Kuberkar, *Materials Research Bulletin* 46 (2011) 1933–1937.
97. M. Nirmala, A. Anukaliani, *Materials Letters* 65 (2011) 2645–2648.
98. Husam S. Al-Salman, M.J. Abdullah, *Materials Science and Engineering B* 178 (2013) 1048–1056.
99. A. El Manouni, R. Casusus, M. Mollar et B. Marí, *Afrique SCIENCE* 05(3) (2009) 48 – 64.
100. Meihui Li, Jianping Xu, Ximing Chen, Xiaosong Zhang, Yanyu Wu, Ping Li, Xiping Niu, Chengyuan Luo, Lan Li, *Superlattices and Microstructures* 52 (2012) 824–833
101. Khalid DAKHSI, Bouchaib HARTITI, Samira ELFARRASS, Hervé TCHOGNIA, Mohamed Ebn TOUHAMI et Philippe THEVENIN, *Afrique SCIENCE* 10(3) (2014) 22 – 27

102. Karsten Rode, «Contribution à l'étude des semiconducteurs ferromagnétiques: Cas des films minces d'oxyde de zinc dopé au cobalt», These de DOCTORAT, UNIVERSITÉ PARIS XI ORSAY (2006).
103. E. Dogheche, X. Lansiaux, and D. Remiens, *Journal of Applied Physics*, 93 (2003)1165-1168.
104. A.J. Yin, G.R. Lai, J.S. Chen, J.S. Kao, *surface and coatings technology* 90 (1997) 239-246.
105. BERROUAL NADIA, «Caractérisation structurale et optique des nanocristaux des semiconducteurs GaAs et TiO₂ inclus dans les monocristaux de KCl et de KBr», Mémoire de MAGISTER, Université Mentouri de Constantine (2005).
106. Menakh Sarah, «Contribution à l'étude des propriétés de films ZnO», Mémoire de MAGISTER, Université Mentouri de Constantine (2010).

Liste des publications et communications

Publications :

1. **Adel Taabouche**, Abderrahmane Bouabellou, Fouad Kermiche, Faouzi Hanini, Yacine Bouachiba, Azzedine Grid, Tahar Kerdja, "Properties of Co-doped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition on glass substrates", *Materials Science in Semiconductor Processing*, 28 (2014) 54-58.
2. **Adel Taabouche**, Abderrahmane Bouabellou, Fouad Kermiche, Faouzi Hanini, Sarah Menakh, Yacine Bouachiba, Tahar Kerdja, Chawki Benazzouz, Mohamed Bouafia and Saad Amara, "Effect of Substrates on the Properties of ZnO Thin Films Grown by Pulsed Laser Deposition", *Advances in Materials Physics and Chemistry*, 3 (2013) 209-213.
3. Fouad Kermiche, **Adel Taabouche**, Faouzi Hanini, Sarah Menakh, Abderrahmane Bouabellou, Yacine Bouachiba, Tahar Kerdja, Chawki Benazzouz, Chawki Benazzouz, Mohamed Bouafia and Saad Amara, "Properties of Al-doped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition on Si(100) substrates", *International Journal of Nanoparticles*, 6 (2013) 93 – 102.

Communications :

1. **A. Taabouche**, A. Bouabellou, F. Kermiche, F. Hanini and Y. Bouachiba, "Properties of Co-doped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition on glass substrates", *1st International Semiconductor Science and Technology Conference (ISSTC-2014)*, période du 13 au 15 janvier 2014, Istanbul (Turkey).
2. **A. Taabouche**, A. Bouabellou, F. Kermiche, F. Hanini, Y. Bouachiba and A.Grid; "Piezoelectric Co-doped ZnO thin films grown by pulsed laser using a series of high quality ceramic targets", *International Conference on Nanostructures for Sensing & Energy Conversion (NaSEC'14)*, période du 16 au 19 mars 2014, Alger (Algeria).
3. **A. Taabouche**, A. Bouabellou, F. Kermiche, F. Hanini, Y. Bouachiba and A.Grid, "C-axis Oriented ZnO piezoelectric thin films prepared by Pulsed Laser Deposition", *Séminaire National sur le Laser et ses Applications (SENALAP'2014)*, période du 11 et 12 mai 2014 Sétif (Algeria).

4. Fouad. Kermiche , **Adel. Taabouche**, Faouzi. Hanini, Sarah. Menakh, Abderrahmane. Bouabellou, Yacine. Bouachiba, Tahar. Kerdja, Chawki. Benazzouz, Mohamed. Bouafia, Saad. Amara, “Studies on structural properties of Al-doped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition on Si(100) substrates”, *The 11th Beam Injection Assessment of Microstructures in Semiconductors (BIAMS) international Workshop*, période du 25 au 28 June 2012, *Annaba* (Algeria).
5. Fouad Kermiche, **Adel Taabouche**, Faouzi Hanini, Sarah Menakh, Yacine Bouachiba, Abderrahmane Bouabellou, Tahar Kerdja, Mohamed Bouafia, Saad Amara, “Growth and characterization of undoped and Al-doped ZnO thin films on Si(111) substrats by PLD”, *First International Conference on New Materials and Active Devices (NMCA'2011)* , période du 23 au 25 may 2011, Oum El-Bouaghi (Algeria).
6. Fouad Kermiche, **Adel Taabouche**, Faouzi Hanini, Sarah Menakh, Abderrahmane Bouabellou, Tahar Kerdja, Yacine Bouachiba, “Effect of different substrates on structural and optical properties of ZnO thin films prepared by pulsed laser deposition (PLD)”, *Séminaire International sur la Physique des Plasmas (SIPP'2011)*, période du 13 - 17 February 2011, Ouargla (Algeria).
7. F. Kermiche, **A. Taabouche**, A. Bouabellou, T. Kerdja, “Structural and optical characterization of Al doped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition”, *E-MRS 2010 Spring Meeting, 11 J: Laser materials processing for micro and nano applications*, période du 09 au 13 May 2011, *Strasbourg* (France).
8. F. Kermiche, **A. Taabouche**, A. Bouabellou, T. Kerdja, “Effect of substrates on the structural and optical properties of ZnO thin films grown by pulsed laser deposition”, *E-MRS 2010 Spring Meeting, 11 J: Laser materials processing for micro and nano applications*, période du 09 au 13 May 2011, *Strasbourg* (France).

Structural and optical study of ZnO thin films prepared by physical and / or chemical methods

In the present work, we have studied essentially the structural and optical properties of ZnO thin films elaborated using the physical techniques of the pulsed laser ablation (PLD) and the chemical method of the ultrasonic spray pyrolysis.

We have prepared undoped (ZnO) and cobalt-doped zinc oxide (CZO) thin films (Co: 3, 5 at.%) by means of the PLD method. Synthesized films have been deposited on glass and silicon substrates heated at 450°C. The used source was a KrF excimer laser (248 nm, 25 ns, 2 J/cm²). Different experimental techniques have been carried out to analyze the fabricated films: the X-ray diffraction (XRD), atomic force microscopy (AFM), Rutherford Backscattering spectrometry (RBS), UV-visible spectrophotometry, M-lines spectroscopy and Hall effect.

While the ZnO films obtained by the ultrasonic spray technique have been deposited with different deposition times (10, 20, 30 min) on a glass substrate heated at 410 °C, and then they have characterized by XRD, AFM, UV-visible, M-lines and hall effect techniques.

The carried out study shows that all the prepared zinc oxide films have a hexagonal wurtzite-type structure and a preferentially oriented along the direction (002) confused with the c-axis perpendicular to the surface of the substrates. The grain sizes deduced from the XRD measurements vary between 24 and 40 nm. The optical coupling analysis realized by M-lines show that the ZnO films are monomode (for both TE and TM polarizations). However, the undoped ZnO film obtained by PLD is found to be two guiding modes for TM. The films obtained have an optical transmission of 70 to 90% in the visible region of the spectrum and an optical band gap varying from 3.18 to 3.37 eV. The electrical conductivity and the concentration of carriers, deduced from Hall effect measurements, are relatively low namely for the films prepared by spray pyrolysis technique.

Keywords: *Thin films, ZnO, PLD, Spray, XRD, AFM, RBS, M-lines, UV-visible, Hall Effect.*

دراسة بنيوية و ضوئية لشرائح رقيقة من أكسيد الزنك المحضرة بطريقة فيزيائية و/أو كيميائية.

في هذه الأطروحة، قمنا أساساً بدراسة الخصائص البلورية و الضوئية للشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) باستخدام تقنيات الإستئصال الليزري (PLD) و الرش فوق الصوتي.

من خلال طريقة الاستئصال الليزري، قمنا بتحضير شرائح رقيقة من أكسيد الزنك غير المطعمة والمطعمة بالكوبالت (CZO) بنسبة ذرية 3 و 5 بالمئة. الشرائح الرقيقة تم وضعها على مساند من الزجاج و السليسيوم المسخنة في درجة حرارة $450^{\circ}C$. المنبع المستعمل هو الليزر eximer KrF ($248nm, 25 ns, 2 J/cm^2$). و قد تم تحليل هذه الشرائح بواسطة تقنيات مختلفة: انحراف الأشعة السينية (DRX)، مجهر القوة الذرية (AFM)، مطيافية رذرفورد (RBS)، مقياس الاطيف في المجال المرئي و الفوق البنفسجي (UV-Visible)، مطيافية الخطوط السوداء (M-Lines) و فعل هول.

في حين شرائح أكسيد الزنك المحضرة بطريقة الرش فوق الصوتي الت تم وضعها خلال 10, 20 و 30 دقائق على مساند الزجاج في درجة حرارة ثابتة $410^{\circ}C$ ، و تحليلها بالطرق التالية: DRX, AFM, UV-Visible, M-Lines و فعل هول.

و تظهر الدراسة البلورية باستعمال تقنية DRX أن كل الشرائح المصنعة لأكسيد الزنك لها بنية بلورية سداسية مع نمو مفضل وفق الاتجاه (002) يصادف المحور c و عمودي على سطح المساند، و أن حجم الحبيبات يتغير بين 24 و 40 nm. مطيافية الخطوط السوداء يشير الى أن هذه الشرائح تتصرف كأدلة موجة وحيدة النمط (في الاستقطابين TE و TM). و لكن في حالة شريحة أكسيد الزنك الغير مطعمة و المحضرة بطريقة الإستئصال الليزري فإنها ثنائية النمط في الاستقطاب TM. و أثبتت الأشعة فوق البنفسجية المرئية أن شفافية العينات ما بين 70 و 90% في المجال المرئي بعرض النطاق الممنوع يتغير ما بين 3,18 و 3,37 eV. الموصلية الكهربائية وتركيز حاملات الشحنة، المقاسة باستخدام تأثير هول منخفضة نسبياً للأفلام أكسيد الزنك الموضوعه بطريقة الرش فوق الصوتي.

الكلمات المفتاحية: شرائح رقيقة، أكسيد الزنك، الإستئصال الليزري، الرش فوق الصوتي، انحراف الأشعة السينية، مطيافية رذرفورد، مطيافية الخطوط السوداء، أثر هول.

Résumé

Dans ce travail de thèse, nous avons étudié essentiellement les propriétés structurales et optiques de couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) élaborées à l'aide des techniques de l'ablation laser pulsé (PLD) et de spray pyrolyse ultrasonique.

Par la méthode physique PLD, nous avons préparé des couches ZnO non dopé et dopé au cobalt 3 et 5 %at. Co: ZnO (CZO). Les films ont été déposés sur des substrats de verre et de silicium chauffés à 450°C. La source utilisée est un laser excimer KrF (248 nm, 25 ns, 2 J/cm²). Les couches fabriquées ont été analysées par différentes techniques : la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie à force atomique (AFM), la spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS), la spectrophotométrie UV-visible, la spectroscopie des lignes noires (M-Lines) et l'effet Hall.

Tandis que les films ZnO, obtenus par la technique chimique de spray ultrasonique, ont été déposés pendant 10, 20 et 30 minutes sur un substrat de verre chauffé à 410°C, et caractérisés ensuite par les techniques : DRX, AFM, UV-visible, M-lines et l'effet Hall.

L'étude réalisée montre que tous les films d'oxyde de zinc ainsi fabriqués possèdent une structure hexagonale de type würtzite et une orientation préférentielle suivant la direction (002) confondue avec l'axe c perpendiculaire à la surface des substrats. La taille des grains déduite des mesures DRX varie entre 24 et 40 nm. Les mesures de couplage optique par prisme (M-lines) montrent que les couches ZnO sont monomodes (pour les polarisations en TE et en TM). Par contre, le film ZnO non dopé fabriqué par PLD s'avère être un guide d'onde bimode en TM. Les couches obtenues ont une transmission optique variant de 70 à 90% dans la région visible du spectre. Les valeurs des énergies de la bande interdite, déterminées à partir des spectres de transmission pour les films déposés sur du verre, varient entre 3.18 et 3.37 eV. La conductivité électrique et la concentration des porteurs de charge, mesurées à l'aide de l'effet Hall, sont relativement faibles pour les films ZnO préparés par la voie chimique de spray.

Mots clés : *Couche mince, ZnO, PLD, Spray, DRX, AFM, RBS, M-lines, UV-visible, Effet Hall.*