



HAL
open science

Élaboration et caractérisation de couches minces co-dopées In, Co, préparées par la pulvérisation cathodique, applications aux cellules photovoltaïques

Houyem Slimi

► **To cite this version:**

Houyem Slimi. Élaboration et caractérisation de couches minces co-dopées In, Co, préparées par la pulvérisation cathodique, applications aux cellules photovoltaïques. Physique [physics]. Université du Littoral Côte d'Opale; Université de Sfax. Faculté des sciences, 2019. Français. NNT : 2019DUNK0533 . tel-02381224

HAL Id: tel-02381224

<https://theses.hal.science/tel-02381224v1>

Submitted on 26 Nov 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Université de Sfax
Faculté des Sciences de Sfax



Université du Littoral Côte d'Opale

THESE EN COTUTELLE

Pour obtenir le grade de :

Docteur en Physique

Présentée par

Houyem SLIMI

Elaboration et caractérisation de couches minces co-dopées In, Co, préparées par la pulvérisation cathodique, applications aux cellules photovoltaïques

Soutenue publiquement le 29 Janvier 2019

Pr. Mohamed ELLOUZE	Faculté des Sciences de Sfax	Président
Pr. Abdelillah EL HDIY	Université de Reims	Rapporteur
Pr. Mosbeh AMLOUK	Faculté des Sciences de Bizerte	Rapporteur
Pr. Hajer GUERMAZI	Faculté des Sciences de Sfax	Examineur
Mc. Najla FOURATI-ENNOURI	Conservatoire National des Arts et Métiers	Examineur
Pr. Gérard LEROY	Université du Littoral Côte d'Opale	Directeur de thèse
Mc. Nicolas WALDHOFF	Université du Littoral Côte d'Opale	Co-encadrant de thèse
Pr. Samir GUERMAZI	Faculté des Sciences de Sfax	Directeur de thèse

Remerciements

Ce travail a été réalisé dans l'Unité de Recherche Physique des Matériaux Isolants et Semi-Isolants (PMISI) à la Faculté des Sciences de Sfax (FSS), Tunisie et dans l'Unité de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires (UDSMM) de l'Université du Littoral Côte d'Opale (ULCO), Calais, France dans le cadre d'une cotutelle. Ce travail a été dirigé par le Professeur **Samir GUERMAZI** de la FSS et le Professeur **Gérard LEROY** de l'Université du Littoral Côte d'Opale.

En premier lieu, je tiens à remercier chaleureusement **M. Samir GUERMAZI**, mon directeur de thèse pour la confiance qu'il m'a donnée. Je le remercie pour sa méthode de diriger ces travaux de thèse, sa disponibilité, son sérieux.

J'exprime toute ma gratitude envers **M. Gérard LEROY**, mon directeur de thèse pour son aide scientifique. Je lui suis très reconnaissant pour ses critiques constructives et sa rigueur scientifique qui m'ont été très utiles pour mener à bien ce travail.

Un grand merci à **M. Nicolas WALDHOFF**, co-encadrant de thèse, pour l'aide qu'il m'a apportée.

J'adresse mes remerciements à **M. Abdelillah El HDIY**, Professeur à Université de Reims et à **M. Mosbeh AMLOUK**, Professeur à Faculté des Sciences de Bizerte, de m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être les rapporteurs de cette thèse.

Je suis très reconnaissant envers **Mme Hajer GUERMAZI**, Professeur à Faculté des Sciences de Sfax, et **Mme Najla FOURATI-ENNOURI**, Maître de conférences au Conservatoire National des Arts et Métiers à Paris, de m'avoir fait l'honneur de participer au jury en tant qu'examinateur.

Merci à **M. Mohamed ELLOUZE**, Professeur à Faculté des Sciences de Sfax, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ma soutenance.

Je tiens à remercier **M. Benoît DUPONCHEL**, Ingénieur de Recherche au Laboratoire UDSMM à Dunkerque, pour sa collaboration dans la réalisation des photos AFM et MEB et **M. Patrick ROPA**, Ingénieur de Recherche à l'UDSMM.

J'associe mes remerciements à tous les membres de l'Unité de recherche Physique des Matériaux Isolants et Semi-Isolants et l'Unité de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires pour les échanges scientifiques et humains.

Enfin, je dédie ces années de thèse à mes proches et plus particulièrement à mes parents sans qui rien n'aurait été possible. Mes sœurs et mes beaux frères, je les remercie d'être positif et de toujours trouver les mots justes qui permettent d'aller de l'avant.

Introduction générale	1
Chapitre I: Etude Bibliographique	
Introduction.....	6
I- Propriétés de l'oxyde de zinc.....	6
I-1 Propriétés cristallographiques.....	6
I-2 Propriétés électroniques.....	8
II- L'oxyde de zinc en couches minces.....	9
II-1 Notions sur les couches minces.....	9
II-2 Choix des dopants.....	9
II-3 Propriétés structurales.....	10
II-4 Propriétés optiques.....	11
II-5 Propriétés électriques.....	13
II-6 Propriétés piézoélectriques.....	15
III- Techniques d'élaboration en couches minces.....	16
III-1 Influence de substrat.....	16
III-2 Les méthodes PVD (dépôt physiques en phase vapeur).....	17
III-2-1 La pulvérisation cathodique.....	17
III-2-2 Evaporation sous vide.....	18
III-3 Les méthodes CVD (dépôt chimique en phase vapeur).....	18
III-3-1 Sol gel.....	19
III-3-2 Spray pyrolyse.....	20
IV- Domaines d'applications.....	20
IV-1 Les cellules photovoltaïques.....	21
IV-2 Protection UV.....	23
IV-3 Les diodes électroluminescentes.....	23
IV-4 Capteurs chimiques et détecteurs mécaniques.....	24
Conclusion.....	25
Références bibliographiques.....	26
Chapitre II: Techniques de préparations et de caractérisation de couches minces de CIZO	
Introduction.....	34
I- Elaborations des couches minces de CIZO.....	34

I-1	Choix du substrat.....	34
I-2	Dépôt par pulvérisation cathodique RF magnétron.....	34
II-	Techniques de caractérisation.....	37
II-1	Diffraction des Rayons X.....	38
II-1-1	Paramètre de maille.....	40
II-1-2	Taille de cristallite D_c	41
II-1-3	Nombre de cristallites N	42
II-1-4	Densité de dislocation δ	42
II-1-5	Les contraintes.....	42
II-2	Spectroscopie Raman.....	44
II-3	Caractérisations morphologiques.....	45
II-3-1	Microscopie électronique à balayage.....	45
II-3-2	Microscopie à Force Atomique.....	46
II-4	Caractérisations optiques.....	48
II-4-1	Principe de la photoluminescence.....	48
II-4-2	Spectroscopie UV-Visible et proche IR.....	49
II-4-2-1	Principe.....	49
II-4-2-2	Traitement de spectre de transmission.....	51
II-4-2-3	Détermination des coefficients d'absorption et d'extinction.....	54
II-4-2-4	Indice de réfraction complexe.....	56
II-4-2-5	Permittivité diélectrique.....	56
II-5	Caractérisations électriques.....	57
II-5-1	Mesure en courant continu.....	58
II-5-2	Bruit électrique dans un matériau.....	59
II-5-2-1	Généralités.....	59
II-5-2-2	Bruit thermique.....	60
II-5-2-3	Bruit en $1/f$	60
II-5-2-4	Dispositif de mesure.....	62
II-5-2-5	Bruit en $1/f$ des contacts électriques.....	63
II-5-2-6	Bruit en $1/f$ du matériau.....	64
	Conclusion.....	64

Références bibliographiques.....	65
Chapitre III: Etude de l'effet de l'épaisseur sur les de propriétés physiques des films CIZO	68
Introduction.....	69
I- Effet de l'épaisseur de CIZO non recuit.....	69
I-1 Propriétés morphologiques: Microscopie à Force Atomique.....	69
I-2 Propriétés vibrationnelles : Spectroscopie Raman.....	70
I-3 Propriétés optiques : Photoluminescence.....	72
II- Effet de l'épaisseur de CIZO recuit.....	73
II-1 Caractérisation structurale : DRX.....	73
II-2 Caractérisation morphologique.....	78
II-3 Caractérisation par Spectroscopie Raman.....	82
II-4 Caractérisations optiques.....	84
II-4-1 Spectres de transmission et de réflexion.....	84
II-4-2 Coefficient d'absorption et d'extinction.....	87
II-4-3 Energie de gap et énergie d'Urbach.....	88
II-4-4 Indice de réfraction.....	92
II-4-5 Permittivité diélectrique.....	93
II-4-6 Photoluminescence.....	97
II-5 Caractérisations électriques.....	99
II-5-1 Effet de l'épaisseur sur la résistivité.....	99
II-5-2 Effet de l'épaisseur sur le bruit $1/f$	103
II-5-3 Facteur de mérite.....	108
Conclusion.....	109
Références bibliographiques.....	112
Chapitre IV: Etude de l'effet du temps de recuit sur les propriétés physiques des films de CIZO	118
Introduction.....	119
I- Description des échantillons étudiés.....	119
II- Caractérisations structurales : Diffraction des Rayons X	120

Table des matières

III-	Caractérisations morphologiques.....	125
	III-1 Microscopie à Force Atomique.....	125
	III-2 Microscopie Electronique à Balayage.....	129
IV-	Caractérisations optiques.....	130
	IV-1 Spectres de transmission et de réflexion.....	130
	IV-2 Coefficient d'absorption et d'extinction.....	132
	IV-3 Energie de gap et énergie d'Urbach.....	134
	IV-4 Indice de réfraction.....	138
	IV-5 Photoluminescence.....	140
V-	Caractérisations électriques : Mesure à quatre pointes.....	142
	Conclusion.....	144
	Références bibliographiques.....	145
	Conclusion générale.....	147

Introduction générale

Les oxydes transparents et conducteurs (TCO) sont des matériaux remarquables dans de nombreux domaines. Un TCO doit présenter deux paramètres intéressants : une grande transparence optique et une faible résistivité électrique. L'existence de leur double propriété: conductivité électrique et transparence, fait d'eux des candidats idéaux pour des applications en photovoltaïque et en optoélectronique.

Les principaux TCO utilisés en tant qu'électrodes transparentes pour les cellules solaires ont été, pendant longtemps le SnO_2 et l'ITO. Depuis les années 80, un troisième TCO est de plus en plus utilisé pour ces applications, c'est l'oxyde de zinc (ZnO). Avec son large gap (3.37 eV), ce dernier est considéré comme le matériau semi-conducteur le plus prometteur pour des applications technologiques tels que le photovoltaïque comme électrode de contact ou comme dispositif pour la conversion des photons (up et down) , la détection de gaz, les diodes électroluminescentes (LED) dans les fenêtres réfléchissant la chaleur ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans la fabrication des varistances.

Un autre avantage majeur de l'oxyde de zinc est sa forte énergie de liaison de l'exciton qui permet de conserver les propriétés excitoniques jusqu'à la température ambiante. L'énergie de cohésion de l'exciton est en effet deux fois plus grande dans le ZnO (60 meV) que dans le GaN (25 meV) et plus de dix fois supérieure que dans le GaAs (4,8 meV). Les transitions excitoniques ont, de plus, une grande force d'oscillateur dans le ZnO , ce qui renforce l'interaction lumière-matière. Ces propriétés intéressantes ont fait de ce matériau un candidat prometteur pour diverses applications.

Différents procédés technologiques peuvent être utilisés pour déposer l'oxyde de zinc en couches minces. On peut noter les processus chimiques qui consistent à élaborer la matière par réaction chimiques ou décomposition de molécule et les processus physiques qui consistent à élaborer le film par extraction de la matière provenant d'une cible.

Plusieurs facteurs peuvent modifier les propriétés physicochimiques de l'oxyde de zinc. Le dopage et le co-dopage de ZnO par des éléments appropriés peuvent améliorer les caractéristiques optiques et électriques pour accélérer la course pour ses applications recherchées. Plusieurs études antérieures montrent que le ZnO dopé Cobalt et le ZnO dopé Indium sont les oxydes les plus importants dans la famille des TCO grâce à leurs diverses caractéristiques optoélectroniques. Le ZnO a une grande

sensibilité, une excellente sélectivité pour certains gaz, une transmittance supérieure à 90% et une faible résistivité électrique, de l'ordre de 10^{-4} Ω .cm. Il possède une grande stabilité thermique et une bonne durabilité dans un plasma d'hydrogène.

C'est dans ce cadre que s'intègre notre travail, qui s'introduit dans un nouvel axe de recherche pour nos deux laboratoires.

L'objectif de notre travail consiste à :

- Elaborer des couches minces de ZnO co-dopé avec 2% Cobalt et 1% Indium par la pulvérisation cathodique en Radio Fréquence sur des substrats de verre.
- Etudier l'effet de l'épaisseur sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques des couches minces élaborées non recuit et recuit.
- Etudier l'effet du temps de recuit sur ces propriétés.

Ces structures ont été réalisées dans le cadre d'un projet de cotutelle entre l'Unité Physique de Matériaux Isolant et Semi-isolant à la Faculté de sciences de Sfax, Tunisie et l'Unité Dynamique de Structure de Matériaux Moléculaires de l'Université de Littoral Côte d'Opale , France.

Ce mémoire, organisé en quatre chapitres, s'intitule « Elaboration et caractérisation de couches minces de ZnO co-dopées In, Co, préparées par la pulvérisation cathodique, applications aux cellules photovoltaïques ».

Dans le chapitre I, après avoir présenté les principales caractéristiques de l'oxyde, nous citons les propriétés de l'oxyde de zinc en couches minces (structurales, optiques, électriques et piézoélectriques). Ensuite, nous décrivons les différentes techniques d'élaboration. Pour conclure ce chapitre, nous allons évoquer les domaines d'applications.

En ce qui concerne le chapitre II, nous détaillons, en premier lieu, la technique de pulvérisation cathodique en Radio Fréquence utilisée dans cette thèse pour le dépôt des couches minces de ZnO co-dopé Cobalt et Indium. En deuxième lieu, nous présentons les différentes techniques de caractérisation.

Le chapitre III est essentiellement consacré à l'étude et à la discussion des caractérisations structurelle, morphologique, optique et électrique d'une série d'échantillons de CIZO déposés en couche mince d'épaisseur variant de 50 à 450 nm.

Ces caractérisations ont été réalisées par différentes techniques telle que la diffraction de rayons X, spectroscopie Raman, microscopie à force atomique, la microscopie à balayage électronique, la spectrophotométrie UV-Visible, photoluminescence et des mesures électriques à quatre pointes ; mesures en courant continu et mesures de bruit en basse fréquence.

Le chapitre IV présente une étude de l'effet du temps du recuit ex-situ sur les propriétés structurales, optiques et électriques de couches minces CIZO d'épaisseur 450 nm.

Enfin, une conclusion générale sera présentée pour achever ce travail, dans laquelle nous présentons la synthèse des principaux résultats obtenus dans ce travail.

Chapitre I :
Etude Bibliographique

Introduction

Dans ce chapitre, nous nous intéressons d'abord aux principales propriétés de l'oxyde de zinc telles que sa structure cristalline, sa structure de bandes électroniques, ses caractéristiques optiques, et électriques. Ensuite, nous présentons la description des différents processus d'élaboration de l'oxyde de zinc en couche mince. Finalement, nous terminons ce chapitre par les différents domaines d'applications de l'oxyde de zinc.

I-Propriétés de l'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc ZnO fait partie des matériaux les plus prometteurs dans la famille des oxydes transparents et conducteurs (TCO). C'est un semi-conducteur à large bande interdite (3,37 eV à la température ambiante), il possède une grande valeur d'énergie de liaison de l'exciton (60 meV) et une conductivité naturelle de type n [1]. C'est un matériau non toxique pour l'environnement, son abondance dans la nature en fait un matériau peu coûteux. L'oxyde de zinc est un bon candidat pour des applications technologiques telles que par exemple les cellules photovoltaïques, les diodes laser et les diodes émettrices de lumière.

I-1 Propriétés cristallographiques

L'oxyde de zinc, connu sous le nom de zincite à l'état naturel, peut aussi être synthétisé de manière artificielle sous forme massif. L'oxyde de zinc peut cristalliser selon trois formes : la structure Wurtzite hexagonale, la structure Zinc Blende et la structure Rocksalt cubique (NaCl). La structure Wurtzite est la structure thermiquement la plus stable dans les conditions normales ayant comme groupe d'espace $C46v$ dans la notation de Schönflies et $P63mc$ en notation standard, les groupes ponctuels de symétrie étant respectivement $C6v$ et $6mm$.

Dans la structure Wurtzite (cf. Figure 1), chaque atome de Zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre décalé par rapport au centre de 0,11 Å dans la direction parallèle à l'axe c. Les atomes de Zinc et d'Oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal [2], laissant des espaces vides de rayon 0,95 Å. Donc, il est possible que les atomes de zinc en excès puissent se loger dans cet espace en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines

propriétés de l'oxyde de zinc liées aux phénomènes de semi-conductivité, de luminescence de photoconductivité [3].

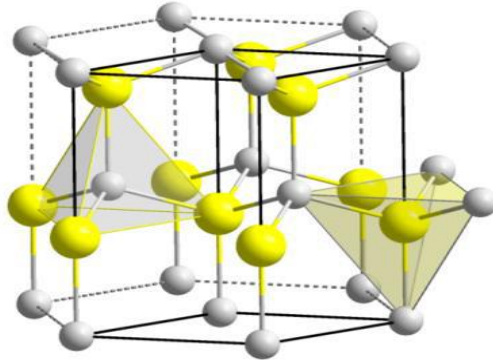


Figure 1. Structure cristalline du ZnO de type Wurtzite [4]

On dit que l'empilement des plans atomiques de zinc (Zn) et l'atome d'oxygène (O) de la structure Wurtzite sont de type AaBbA. La maille élémentaire de la structure Wurtzite est prismatique avec un motif de quatre atomes :

- Deux atomes de Zn occupent les sites : $(0, 0, 0)$ et $(1/3, 2/3, 1/2)$.
- Deux atomes de O occupent les sites : $(0, 0, 3/8)$ et $(1/3, 2/3, 7/8)$.

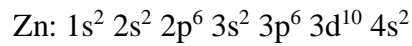
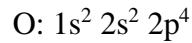
Le tableau 1 donne les caractéristiques et la configuration de la maille hexagonale de ZnO.

Tableau 1. Caractéristiques de la maille hexagonale Wurtzite de ZnO

Type de structure	Hexagonale Wurtzite
Paramètre de maille (Å)	$a = 3,250$, $c = 5,207$, $(c/a = 1,60)$ $\mu = 0.379 c$ $\gamma = 120,28^\circ$
Distance entre plus proches coordinations tétraédriques O^{2-} et Zn^{+2} (Å)	Suivant l'axe c : $d = 1,96$ Suivant les autres directions : $d = 1,98$
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique (Å)	Zn : 0,74 O : 1,24

I-2 Propriétés électroniques

La structure électronique de l'Oxygène et du Zinc présente les configurations suivantes :



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

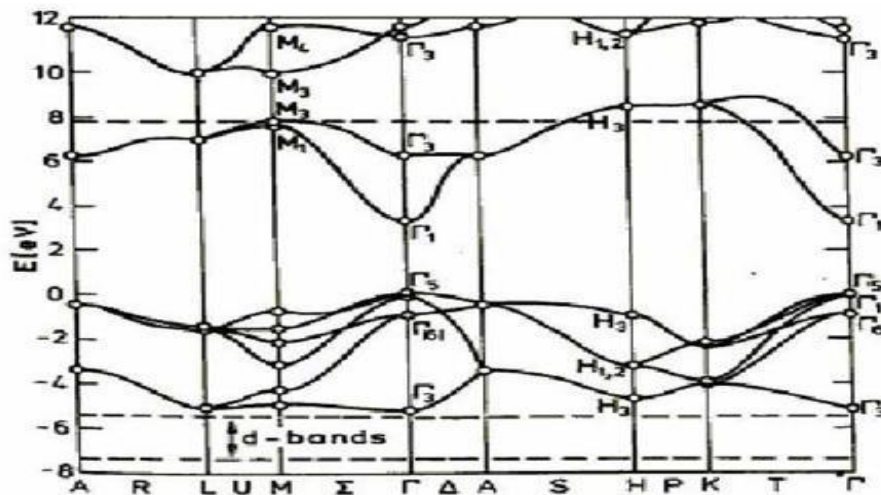


Figure 2. Structure de bande d'énergie de ZnO [5]

La structure électronique de bandes montre que ZnO est un semi-conducteur à gap direct, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point Γ .

D'une manière générale, l'oxyde de zinc est considéré comme un semi-conducteur de type n. Sa résistivité électrique est susceptible d'être modifiée par les traitements thermiques, le dopage et/ co-dopage, l'augmentation de la température et l'augmentation de l'épaisseur [6-8].

II- L'oxyde de zinc en couches minces

II-1 Notions sur les couches minces

Par simple définition, une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposé sur un substrat, dont l'une des dimensions a été fortement réduite de telle sorte que l'épaisseur s'exprime habituellement en "nm". Cette faible distance entre les deux surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques [9-10], très souvent un petit nombre de couches atomiques possède des propriétés très différentes du même élément à l'état massif. La différence entre le matériau à l'état massif et celui en couche mince est liée au fait que dans l'état massif on néglige, généralement avec raison, le rôle des limites (substrat, population des molécules environnements...) dans les propriétés, alors que pour une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux limites qui sont prépondérantes. Ainsi, la diminution de l'épaisseur rend le comportement de bi-dimensionnalité plus intéressant et inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil, l'effet d'épaisseur deviendra minimal et le matériau retrouvera les propriétés connues du matériau massif [10]. Une couche mince est toujours liée à un support quelle que soit la procédure employée pour sa préparation. Pour cela, il faut toujours tenir compte de la nature du substrat qu'on utilise pour la fabrication des couches minces. Autrement dit, une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur, pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon le support utilisé pour son dépôt.

II-2 Choix des dopants

L'oxyde de zinc est très intéressant pour diverses applications technologiques grâce à ses différentes propriétés physico-chimiques qui le rendent intéressant par rapport aux autres oxydes. Plusieurs chercheurs ont étudié l'effet de dopage des couches minces de ZnO par différents dopants. En effet, le ZnO peut être dopé par Co [11], In [12], Al [13], B [14], Mn [15], Ga [16] et Ni [17, 18]... Le choix du dopant est régi par le type d'application recherchée. Les dopants les plus importants pour l'oxyde de zinc pour plusieurs applications telles que les cellules solaires, sont l'Indium et le Cobalt. Le ZnO dopé Indium (IZO) ou Cobalt (CZO) sont les oxydes les plus importants dans la famille des oxydes transparents conducteurs TCO grâce à leurs caractéristiques optiques et électriques obtenues. De plus, IZO et CZO sont des matériaux non-toxique et peu

couteux. Ils sont caractérisés par une grande stabilité thermique et une bonne durabilité dans un plasma d'hydrogène.

Au cours des dernières années, les films minces ZnO dopé avec le Cobalt ont fait l'objet d'études approfondies car ils présentent une mobilité élevée, une transparence optique élevée et une conductivité électrique élevée [11, 19, 20]. De plus CZO est un très bon candidat en tant que matériau ferromagnétique à température ambiante.

Parmi les films à base de ZnO, les couches minces IZO ont été largement étudiées et sont considérés comme une alternative possible et prometteuse aux films ITO [21-25] en raison leurs conductivités élevées, leurs transmittances optiques élevées et d'une excellente rugosité de surface [26-27].

D'autre part, le dopage à l'indium peut améliorer les propriétés électriques des couches minces de ZnO déposées par pulvérisation cathodique [28-29]. Plusieurs facteurs telles que : la température du substrat [30] et la température de recuit [31-32] ont une influence importante sur les propriétés électriques, structurales et optiques des couches minces de ZnO.

II-3 Propriétés structurales

Selon le procédé d'élaboration et les conditions de dépôt, il est possible d'obtenir des couches minces poly-cristallines de ZnO composées de grains avec des orientations différentes.

Pour des applications optoélectroniques ou électriques, le co-dopage des couches minces est primordial, car il influe considérablement les propriétés structurales et cristallines des couches. Prenons par exemple, les travaux de Lei Zhang et son équipe [33], qui ont élaborés des couches minces ZnO co-dopé Bore et Gallium BGZO par la pulvérisation cathodique en RF. Ils montrent que l'augmentation de l'épaisseur augmente la taille de cristallite et diminue la densité de dislocation, ce qui induit une amélioration de la qualité cristalline.

La figure 3 présente un diagramme de diffraction des rayons X (DRX) d'une couche mince de ZnO:B:Ga codopé B et Ga (BGZO) en fonction de l'épaisseur étudiée par Lei Zhang et al [33]. L'analyse structurale montre que la couche de BGZO est bien cristallisée et possède une structure hexagonale de type Wurtzite, avec une orientation préférentielle (002) suivant l'axe c .

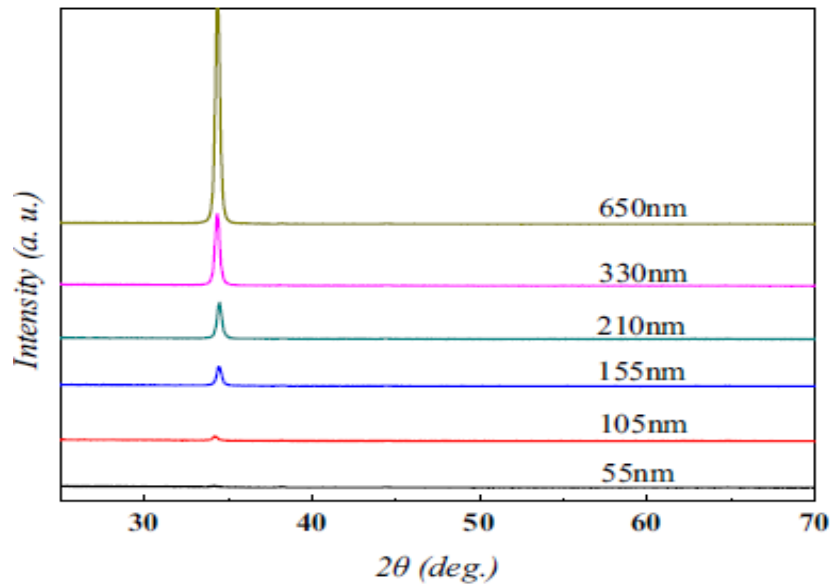


Figure 3. Diffraction du rayon X pour les couches minces GBZO préparée par la pulvérisation cathodique en RF [33]

D'autre part, A. Hafdallah et al [34] ont montré que IZO a une structure hexagonale Wurtzite avec une orientation préférentielle suivant l'axe c. De plus, plusieurs travaux antérieurs ont montré que le dopage du ZnO avec l'Indium permet de modifier les paramètres du réseau [18, 35-36]. Selon Changgang Huang et al [24], la déformation structurelle du ZnO avec le dopage In est due à la différence de la valence et du rayon ionique des ions Zn^{2+} et In^{3+} . Le rayon ionique d' In^{3+} est 0,80 Å et 0,72 Å pour Zn^{2+} .

II-4 Propriétés optiques

Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc ont été étudiées par plusieurs chercheurs [18, 37-40]. Ces propriétés définissent sa susceptibilité à la transmission, l'absorption optique, la réflexion, la luminescence ou encore le gap optique et l'indice de réfraction.

L'oxyde de zinc est un matériau très sensible à la présence des impuretés et des défauts intrinsèques tels que les lacunes d'oxygène et les atomes de zinc en position interstitielle. B. N. Pauer et al [41] montrent que l'oxyde de zinc est un matériau à large bande interdite de grand gap ($E_g = 3.3$ eV), il présente une forte absorption dans l'Ultraviolet et une transmittance plus élevée dans le visible et proche infrarouge.

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2. Par ailleurs sous forme de couche mince, son indice de réfraction varie entre 1,90 et 2,20 suivant les conditions de préparation. D'un autre côté, les traitements thermiques induisent des effets importants sur les propriétés d'absorption optique, tel que l'effet du recuit post dépôt. S. J. Chen et al [42] montrent que l'absorption optique après le recuit sous air et sous atmosphère d'azote augmente considérablement, elle dépend essentiellement de la condition d'élaboration (temps de dépôt, température de substrat,...) et de la température de recuit.

Les couches minces ZnO dopé Cobalt et les couches minces ZnO dopé Indium sont caractérisées par leurs transmissions importantes dans le visible et le proche infrarouge ainsi que par leur forte absorption dans l'Ultraviolet [37].

M. S. Tokumoto et al [43] ont montré que les couches minces de ZnO dopé Indium déposées à différentes températures de dépôt ont une transmission de l'ordre de 85% dans le visible. Un décalage du seuil d'absorption vers les fortes longueurs d'onde est observé dans les spectres de transmission. Un décalage dans le bleu de la bande interdite (de 3.29 eV à 3.33 eV) pour les couches déposées à température croissante a été observé. Ils ont expliqué ce décalage par la diminution de l'effet de Burstein-Moss due à la diminution de la concentration des porteurs avec l'augmentation de la température du dépôt.

Dhruvashi et al [44] ont montré que les couches minces ZnO en fonction de la concentration de dopage de Cobalt ont une transparence importante supérieure à 90% dans le visible (400-750 nm) et l'infrarouge. Trois bandes d'absorption situées à 568, 608 et 659 nm qui peuvent être attribuées aux transitions dd de l'ion Co^{2+} à coordinence tétraédrique dans l'état de spin élevé, qui sont attribuées respectivement : ${}^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^2\text{A}_1(\text{G})$, ${}^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{P})$ et ${}^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^2\text{E}(\text{G})$. La valeur de E_g pour le film mince de ZnO s'est révélée être augmentée de 3.26 eV à 3.31 eV avec une augmentation de la concentration en dopage du Co. L'augmentation de la bande interdite peut être attribuée à la forte interaction d'échange sp – d entre les électrons de la bande et les électrons d localisés du dopant.

La figure 4 montre un exemple de la variation de la transmittance des couches minces d'IZO déposées à différentes concentrations de dopage [45].

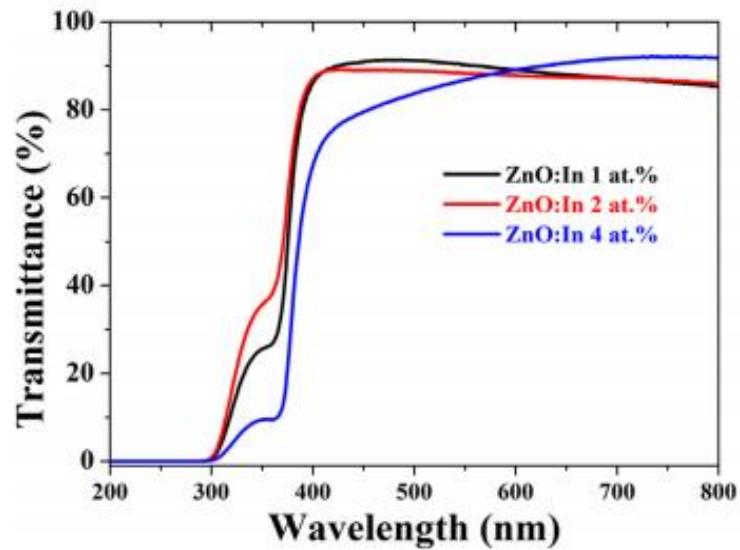


Figure 4. Variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde pour des couches de ZnO:In déposées à différents concentrations de dopage [45]

II-5 Propriétés électriques

Généralement, l'oxyde de zinc est un semi-conducteur dégénéré de type n, la conductivité électrique est attribuée à la forte concentration en porteurs (électrons), étant donné que la mobilité dans les films minces ZnO est considérablement plus faible que celle en volume. La forte concentration en porteurs est due à la déviation par rapport à la stœchiométrie (ou défauts dans la structure).

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur du groupe AII-BVI qui présente une énergie d'exciton de 60 meV à température ambiante. Il présente une bande interdite d'environ 3,30 eV, Cette valeur peut varier suivant le taux de dopage et le mode de préparation entre 3,30 eV et 3,39 eV.

Il est possible de modifier les propriétés électriques de ZnO par dopage :

- Soit en s'écartant de la stœchiométrie ZnO, principalement par l'introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou par la création de lacunes d'oxygène (les centres créés se comportent alors comme des donneurs d'électrons).
- Soit en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente (élément du groupe III, F, Cl).

La résistivité électrique dépend du nombre de porteurs libres et de leur mobilité. Selon le mode de préparation, on peut obtenir des mobilités différentes. Les valeurs de la résistivité électrique de l'oxyde de zinc en couche mince se situent dans une gamme de 10^{-4} - $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$. Ces valeurs sont très dépendantes des paramètres technologiques et en particulier des traitements thermiques. Les mobilités rapportées des électrons dans les couches minces ZnO sont typiquement de l'ordre ~ 20 à $30 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$.

Kun Tang et al [46] ont étudié l'effet de la concentration du dopage Indium sur les propriétés électriques des couches minces de ZnO élaboré sur un substrat de verre avec la méthode MOCVD. Ils ont montré que la résistivité électrique diminue et que la concentration en porteurs augmente de façon monotone en augmentant le rapport In / Zn. Cette étude montre donc une modification de la conductivité et de la concentration des porteurs en présence d'indium dans le réseau ZnO [47]. Par conséquent, la mobilité de Hall augmente de façon inhabituelle en augmentant la concentration d'électrons. Ce résultat a été confirmé par C.E. Benouis et al [48] qui ont montré aussi que le dopage de ZnO par In conduit à l'augmentation de la concentration de porteurs et par conséquent, à la diminution de la résistivité.

H. Mahthi et al [49] ont montré que la résistivité électrique de couches minces de ZnO dopé Gallium diminue avec l'augmentation de l'épaisseur (cf. Figure 5). Notons ici que la résistivité électrique des films GZO diminue rapidement avec l'augmentation de l'épaisseur de 100 nm à 300 nm puis diminue ensuite plus lentement. Ils ont expliqué cette diminution par l'augmentation de la mobilité. Cette augmentation de la mobilité est attribuée à l'amélioration de la cristallinité et à l'augmentation de la taille des cristallites qui affaiblit la diffusion aux limites inter-cristallites et par la suite augmente la durée de vie des porteurs [50].

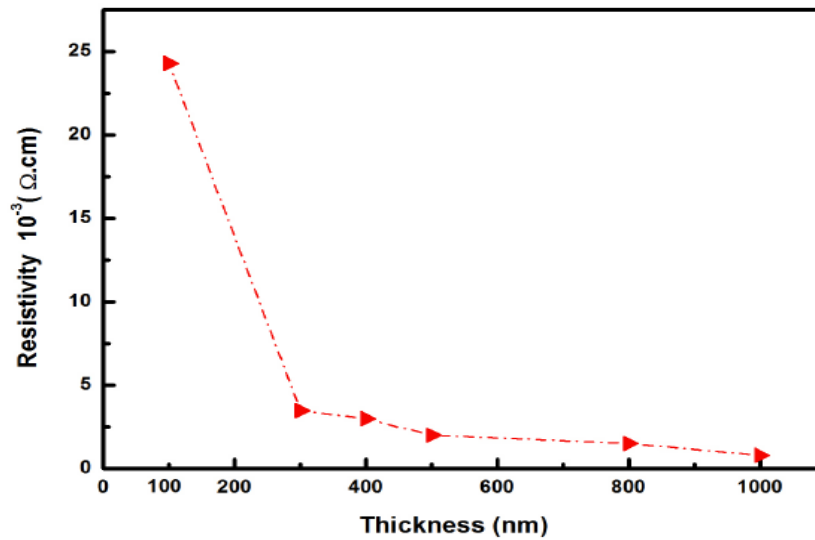


Figure 5. Résistivité électrique de couches minces ZnO:Ga en fonction de l'épaisseur [49]

II-6 Propriétés piézoélectriques

La piézoélectricité désigne la propriété que possèdent certains corps de se polariser électriquement soit en générant un champ ou un potentiel électrique sous l'action d'une contrainte mécanique. L'oxyde de zinc appartient à la classe des matériaux piézoélectriques.

Le ZnO fait partie des matériaux piézoélectriques les plus appréciés du fait de son couplage électromécanique et piézoélectrique important. L'effet piézoélectrique de l'oxyde de zinc a été montré par Z.L. Wang al [51]. L'origine de la propriété piézoélectrique du ZnO provient de sa structure cristalline hexagonale qui ne possède pas de centre de symétrie.

En effet, la maille élémentaire est constituée d'un empilement de charges positives et de charges négatives, on peut y voir un dipôle électrique élémentaire. Ce dipôle possède une polarisation spontanée, si l'on applique une contrainte extérieure, les charges positives et négatives vont se déplacer. Il y a création d'une polarisation piézoélectrique. Cette polarisation se propage dans tout le cristal du fait de sa périodicité créant ainsi une différence de potentiel entre les faces. En revanche, lorsqu'un champ électrique externe est appliqué au cristal, les ions des mailles élémentaires sont déplacés par des forces électrostatiques, ce qui engendre la déformation mécanique du cristal. C'est pourquoi, la piézoélectricité de ZnO a été

intensivement étudiée et a trouvé différents champs d'application tels que les résonateurs d'onde acoustique et les modulateurs acousto-optique.

III- Techniques d'élaboration en couches minces

La préparation d'une couche mince est une étape décisive parce que les propriétés physiques du matériau en dépendent. Selon la nature du processus, les techniques utilisées pour la synthèse de couches minces de ZnO peuvent être divisées en deux groupes : les processus chimiques et les processus physiques (cf. Figure 6).

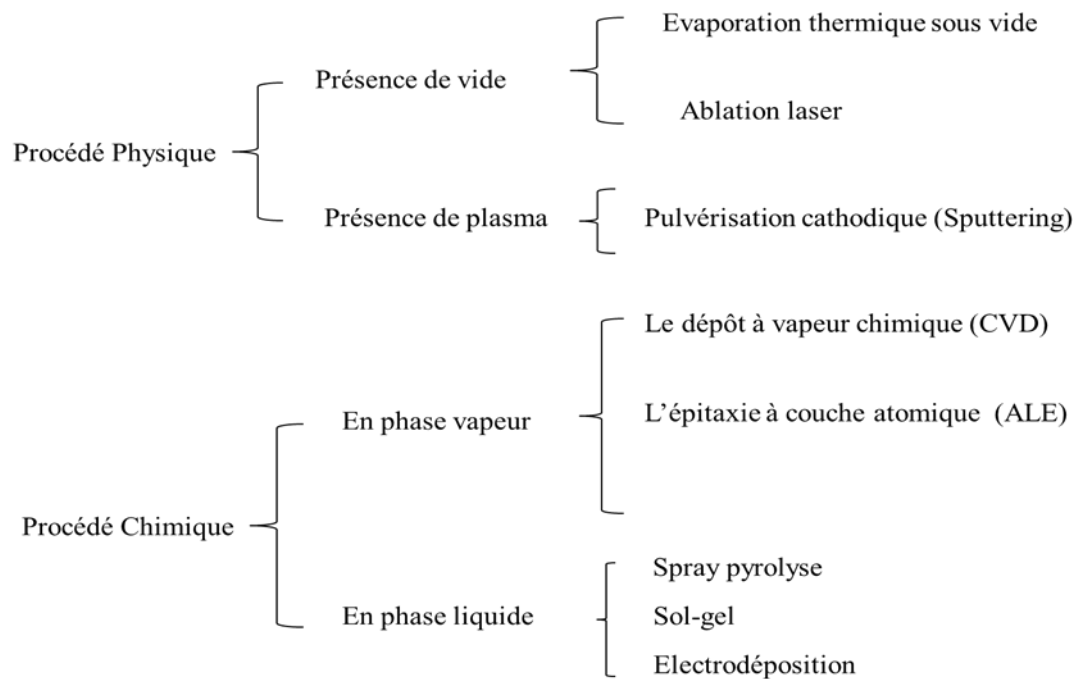


Figure 6. Classification des principales méthodes de dépôt en couches minces

III-1 Influence du substrat

Les différentes propriétés de la couche mince de ZnO à déposer sont fortement liées à la nature du substrat. En effet, une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques différentes selon qu'elle soit déposée sur un substrat isolant amorphe tel que le verre [52], un substrat conducteur comme l'ITO [53] ou un substrat monocristallin de silicium par exemple [54] ou un substrat polymère [19, 55] : ces substrats sont adaptés pour la caractérisation optique dans le

domaine de l'infrarouge (poly-optique sur les deux faces), où une épaisseur relativement importante et une résistivité élevée sont indispensables pour éviter respectivement les effets d'interférences et l'absorption due aux porteurs libres. La qualité du dépôt, et par la suite celle de l'échantillon élaboré, dépend fortement de la propriété de l'état du substrat. Un nettoyage préalable au dépôt est nécessaire pour permettre une bonne adhérence du dépôt sur le substrat et à son uniformité (épaisseur uniforme).

III-2 Les méthodes PVD (dépôt physique en phase vapeur)

Les techniques de dépôt physique en phase vapeur présentent plusieurs avantages par rapport aux techniques de dépôt chimique en phase vapeur. Elles permettent de fabriquer des films denses et leur processus de dépôt est facile à contrôler [56]. Ils ne provoquent pas de pollution atmosphérique comme les techniques CVD. Ces processus de dépôt physique regroupent principalement les processus thermiques et la pulvérisation cathodique.

III-2-1 La pulvérisation cathodique [57]

La technique de pulvérisation cathodique ayant une grande popularité en milieu industriel, a connu un grand succès dans le domaine de l'élaboration des métaux. La figure 7 représente l'installation utilisée pour la pulvérisation cathodique, elle contient quatre éléments essentiels :

- Une enceinte équipée pour la pulvérisation (chambre de dépôt),
- Un système de pompage (primaire et secondaire) permettant d'atteindre des pressions très basses et d'entretenir une pression dynamique stable durant la période de dépôt,
- Un générateur de haute tension (continue DC ou radio fréquence RF),
- Un système d'injection de gaz.

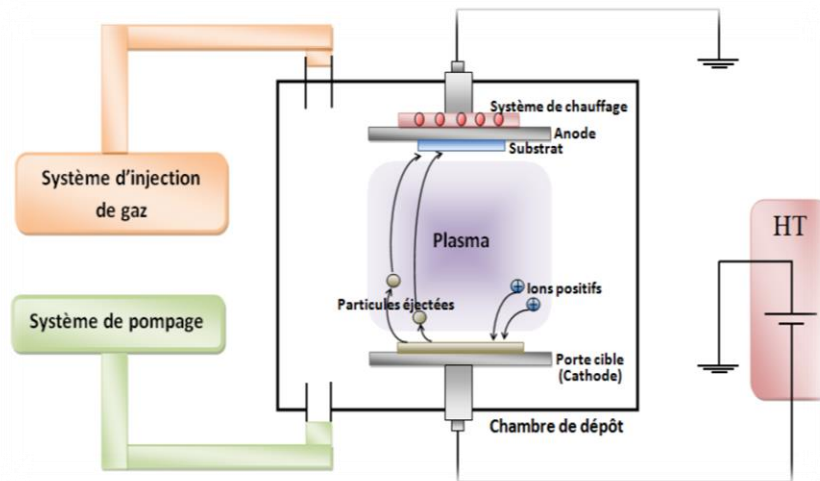


Figure 7. Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique

L'avantage de cette méthode est de produire des couches minces avec une bonne homogénéité de dépôt sur des surfaces qui peuvent être grandes, présentant un aspect rugueux et une vitesse de dépôt élevée. Nous pouvons aussi réaliser des dépôts sous atmosphères contrôlées. Tout cela a permis à cette méthode de montrer ses capacités à produire des dépôts de bonne qualité.

Dans ce travail, nous avons utilisé la pulvérisation cathodique magnétron RF pour préparer nos échantillons. La pulvérisation cathodique magnétron est basée sur le principe de la pulvérisation cathodique à laquelle un dispositif magnétron est intégré. Nous décrirons cette méthode en détail dans le chapitre suivant.

III-2-2 Evaporation sous vide [58]

Cette méthode consiste à sublimer ou évaporer un matériau sous vide. Ceci conduit à la formation d'une vapeur qui est transportée du creuset contenant le matériau à déposer vers un substrat. Le vapeur se condense sur le substrat et forme une couche mince.

Différentes couches minces de ZnO intrinsèque ou dopé ont été préparées avec succès par évaporation sous vide [59-60].

III-3 Les méthodes CVD (dépôt chimique en phase vapeur)

Ce procédé est souvent utilisé dans l'industrie du semi-conducteur pour produire des couches minces. Les méthodes CVD sont basées sur la réaction chimique d'un ou

de plusieurs précurseurs en phase gazeuse. Dans un procédé CVD typique, le substrat est exposé à un ou plusieurs précurseurs en phase gazeuse, qui réagissent entre eux pour former ainsi un matériau solide.

III-3-1 Sol gel [61]

La technique correspond à l'abréviation de « solution gélification ». L'idée de base est simple : un mélange de précurseurs liquides se transforme en un solide par une réaction. Le « spin-coating » (cf. Figure 8.a) et le « dip-coating » (cf. Figure 8.b) sont les deux techniques les plus utilisées pour le sol gel.

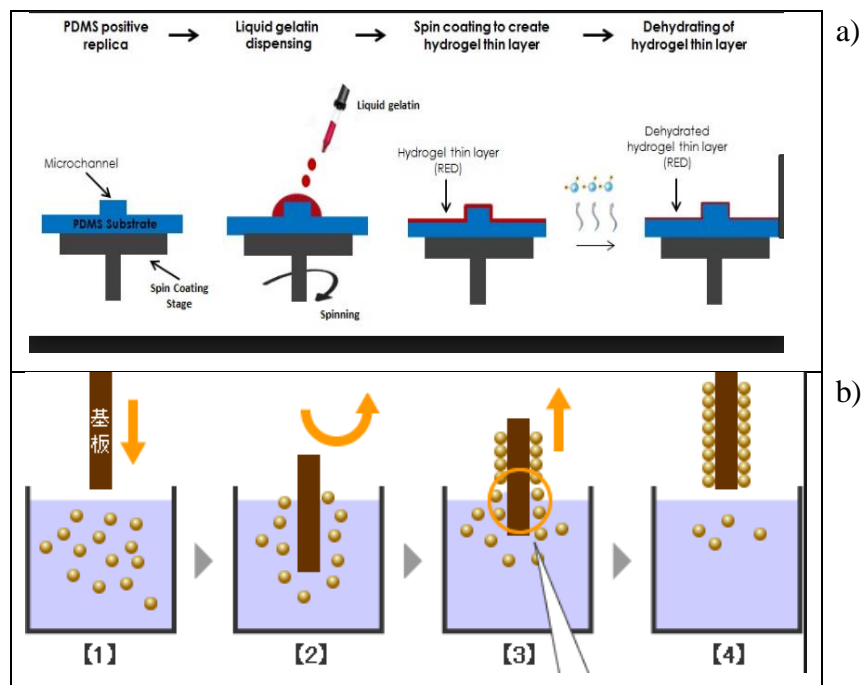


Figure 8. Représentation schématique du principe de dépôt par Spin-coating (a) et Dip-coating (b)

Spin-coating [62] : est une procédure utilisée pour déposer des films minces uniformes sur des substrats plats. Elle consiste à étaler la solution par centrifugation sur un substrat tournant à une vitesse élevée. Ce procédé commence tout d'abord par un dépôt d'une solution liquide sur le substrat immobile, puis ce dernier est mis en rotation, de cet effet le liquide est étalé et l'excédent de liquide déposé est évacué.

Dip-coating [63] : le revêtement de la couche sur le substrat s'effectue par tirage lent (quelques cm/min) et vertical d'un substrat immergé préalablement dans une solution de façon à y déposer une couche mince liquide qui conduira, après évaporation du solvant, drainage liquide en excès et polymérisation du dépôt, à un film xérogel (gel contenant encore du solvant).

III-3-2 Spray pyrolyse [64]

Dans cette technique (cf. Figure 9), une solution de différents composés réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés. La technique de spray pyrolyse n'exige pas de substrats ou de produits chimiques de haute qualité. Cette méthode a été utilisée pour le dépôt de films poreux, films denses et aussi pour la production de poudre.

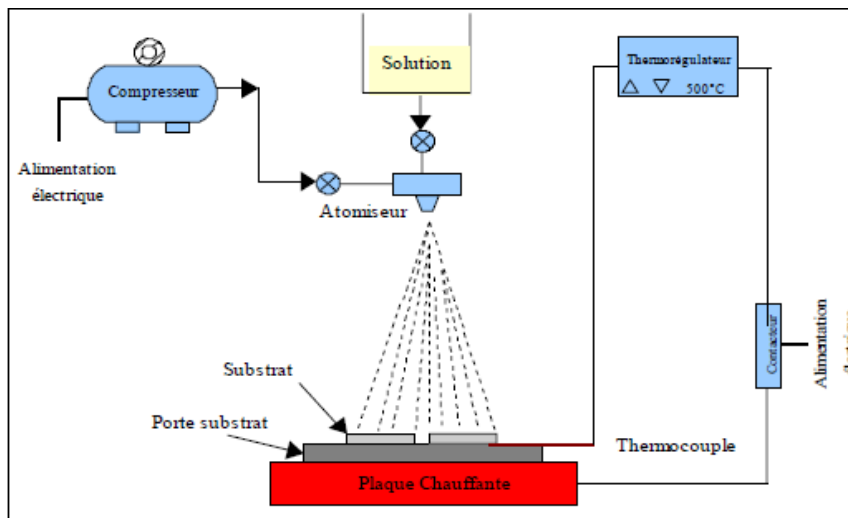


Figure .9. Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse

IV- Domaines d'applications

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. Par exemple, grâce à ses propriétés optoélectroniques, l'oxyde de zinc peut être utilisé comme électrode transparente dans les cellules solaires et dans des dispositifs optoélectroniques pour la réalisation de diodes électroluminescentes pour

l'affichage couleur, la signalisation ou l'éclairage [65, 66]. Grâce à ses propriétés piézoélectriques, ZnO est utilisé dans le domaine de l'industrie électronique telle que pour la réalisation de redresseurs, de filtres et de résonateurs pour les communications radio et dans le traitement d'images [67].

IV-1 Les cellules photovoltaïques

Depuis quelques années plusieurs recherches s'accordent sur la nécessité de diversifier les sources d'énergie et particulièrement les énergies renouvelables. Dans ce contexte, les cellules photovoltaïques sont présentées dans la transformation directe de l'énergie lumineuse en énergie électrique, cette transformation est due à l'effet photovoltaïque du matériau utilisé. Le stockage d'énergie consiste à combiner trois phénomènes physiques : l'absorption de la lumière dans le matériau, le transfert de l'énergie lumineuse aux électrons et la collecte des porteurs de charge aux électrodes. Lorsque la cellule solaire est illuminée, les photons dont l'énergie est supérieure à la bande interdite du semi-conducteur sont absorbés entraînant la création de paires électron-trou.

Au sein de la cellule solaire, un dispositif constitué de deux semi-conducteurs de type n et de type p permet la séparation des charges photo-générées comme présenté dans la figure 10.

Au niveau du contact, les électrons et les trous se recombinent par diffusion, il se crée une zone dépourvue de charge mobiles appelée zone de charge d'espace (ZCE) : dans cette zone de charge d'espace (ZCE), un champ électrique apparaît à cause de la présence de dopants chargés et immobiles. Une paire électron-trou photo-générées dans la (ZCE) est immédiatement dissociée par le champ électrique: les trous accélérés vers la zone p et les électrons vers la zone n. Finalement, l'énergie lumineuse des rayons solaire est transformée en électricité par le biais de la production et du transport dans un matériau semi-conducteur de charges électriques positives et négatives sous l'effet de la lumière.

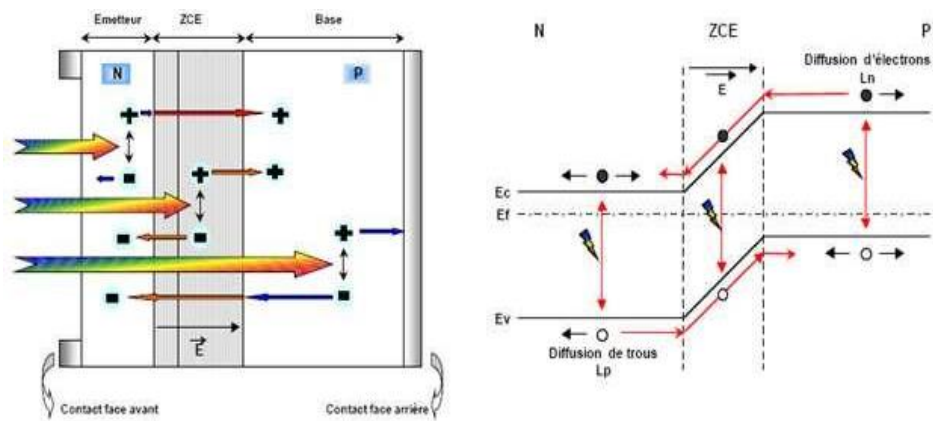


Figure 10. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque composé d'une jonction p-n

L'utilisation de l'oxyde de zinc en surfaces ou sous certaines conditions peuvent également améliorer le rendement des cellules solaires [68]. Des nombreux chercheurs montrent en effet que selon les conditions de préparation de l'oxyde de zinc, on peut faire apparaître une surface plus ou moins rugueuse. La rugosité des films est un facteur intéressant pour la fabrication de cellules photovoltaïques. Plus la surface de la cellule est rugueuse, plus la lumière peut se diffuser dans le matériau, ceci a pour conséquence d'allonger le parcours des photons et d'augmenter les chances d'absorber la lumière pour libérer des porteurs de charge.

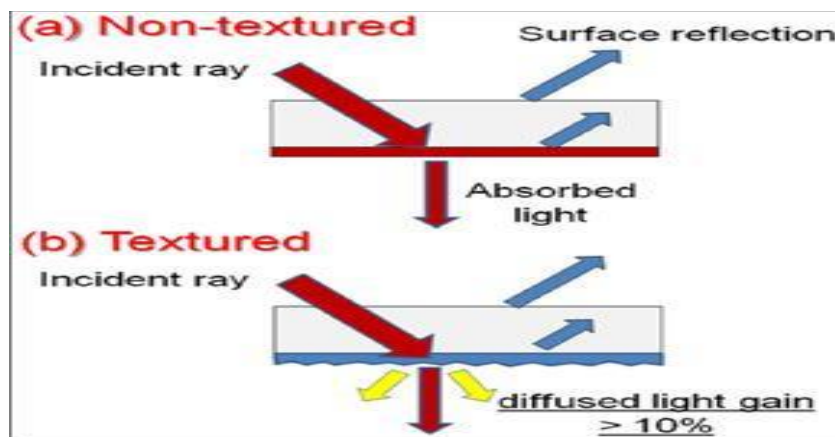


Figure 11. Influence de la rugosité de la surface de couche sur l'absorption de la lumière [69]

IV-2 Protection UV

De nombreux matériaux de type oxyde métallique sont classés dans la formulation de produits à usage cosmétique, préventif et curatif. Récemment, l'Oxyde de Titane et l'Oxyde de Zinc ont gagné en popularité en tant que filtres solaires inorganiques parce qu'elles peuvent refléter et disperser les rayonnements UVA et UVB tout en prévenant les irritations cutanées et les perturbations du système endocrinien généralement induits par les filtres UV chimique [69]. Les écrans solaires contenant de l'oxyde de zinc sont les seuls à pouvoir offrir une protection soutenue sans qu'il soit nécessaire d'ajouter d'autres ingrédients actifs. Les consommateurs doivent rechercher des écrans solaires contenant au moins 15 % ou plus d'oxyde de zinc. De nouvelles préparations d'écrans solaires contiennent des nanoparticules de zinc qui évitent désormais de laisser un film blanc ou crayeux sur la peau, contrairement aux anciennes.

IV-3 Les diodes électroluminescentes

A l'inverse du principe de la cellule photovoltaïque, une diode électroluminescente (Light Emitting Diode : LED) consiste à convertir l'énergie électrique en énergie lumineuse. Comme le nitrure de gallium (GaN), l'oxyde de zinc possède une énergie de gap interdite (3,37 eV) et sa grande énergie de liaison de l'exciton (60 meV, par contre 21 meV pour le GaN), lui conférant potentiellement de bonnes capacités d'émission lumineuse à température ambiante. Grâce à ses propriétés l'oxyde de zinc trouve sa place dans la réalisation des jonctions PN à partir desquelles seront développés des lasers et des diodes électroluminescentes émettant dans l'UV. La fabrication des diodes électroluminescentes classiques sont à base d'une jonction p-n constituée de deux couches de GaN, une dopée p et l'autre dopée n déposées sur un substrat en silicium ou saphir comme le montre la figure 13.

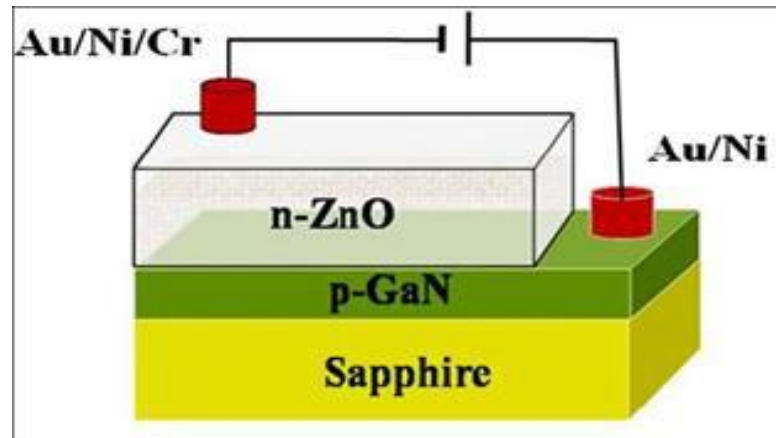


Figure 12. Schéma d'une cellule de LED basée sur une couche de ZnO [71]

Afin d'améliorer la génération de la lumière, une couche mince de ZnO est insérée entre la couche GaN et le saphir. L'insertion du ZnO réduit considérablement les dislocations dans le GaN. La luminosité et la durée de vie de la diode sont limitées par les dislocations dans les LEDs classiques, ainsi avec le dépôt d'une couche de ZnO la luminosité et la durée de vie se voient changer. Les LEDs obtenues avec ZnO sont plus brillantes, ce qui améliore leur efficacité et leur durée de vie.

L'énergie de liaison excitonique importante (60 meV contre 24 meV pour l'exciton du GaN) fait qu'il serait possible d'observer et d'utiliser des effets excitoniques au-dessus de la température ambiante ($k_B T = 26$ meV à $T = 300$ K). Chen et al [42] ont montré que l'Oxyde de Zinc ZnO peut mieux générer la lumière que le nitrure de Gallium GaN.

L'importance du dopage de l'Oxyde de Zinc par des métaux de transition (par exemple : Mg, Cu, Ni, Co, In...), permet de moduler la valeur de l'énergie de la bande interdite [61] et ainsi d'avoir des lasers ou des diodes électroluminescente avec des valeurs de gap prédéfinies.

IV-4 Capteurs chimiques et détecteurs mécaniques

Vu leurs propriétés semi-conductrices, les couches minces de l'Oxyde de Zinc ont de multiples applications telles que l'absorption de surface. La conductivité électrique de ce matériau varie en fonction de la nature et la qualité des espèces chimiques absorbées par sa surface d'où son application en tant que capteur chimique

ou d'humidité [71]. L'oxyde de zinc est aussi utilisé dans les détecteurs de mouvement en raison de ses propriétés piézoélectriques [72].

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré dans un premier temps les différentes propriétés de l'oxyde de Zinc (ZnO), tel que les propriétés cristallographiques, structurales, optiques, électriques, piézoélectrique,... Dans un second temps, nous avons fait une présentation des différentes techniques d'élaboration de l'Oxyde de Zinc en couches minces. Enfin, nous avons terminé par les principales applications qui concernent les cellules solaires, protection UV, les diodes électroluminescentes,

Références bibliographies

- [1] Mohd Arif, Shagun Monga, Amit Sanger, Paula M. Vilarinho, Arun Singh, “Sol-gel deposited ZnO thin films on glass substrate: Investigation of structural, optical and vibrational properties”, *Vacuum*, 2018.
- [2] J. Jousot-Dubien, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, **5**, Masson & Cie, Paris, 1962.
- [3] J. L. Deschanvres, B. Bochu, J. C. Joubert, “Elaboration par le procédé pyrosol de couches minces texturées de ZnO pour la réalisation de microcapteurs”, *Journal Physics, III France*, **4**, 1243-1251, 1994.
- [4] R. Chosh, G. K. Paul, D. Basak, “Effect of thermal annealing treatment on structural, electrical and optical properties of transparent sol-gel ZnO thin films”, *Materials Research Bulletin*, **40**, 1905-1914, 2005.
- [5] Ming-Zhu Huang and W. Y. Ching, “A minima basis semi-ab initio approach to the band structures of semiconductors”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **46**, 977-995, 1985.
- [6] R. Kraya, J. Baskar, A. Arceo, H. Katz, N. Thakor, “Ultra-low resistivity aluminum doped ZnO thin films on flexible substrates using sol-gel solution deposition”, *Thin Solid Films*, **664**,41-45,2018.
- [7] V. Anand, A. Sakthivela, K. Deva Arun Kumar, S. Valanarasu, V. Ganesh, Mohd Shkir, A.A.Kathalingam, S. AlFaily, “Novel rare earth Gd and Al co-doped ZnO thin films prepared by nebulizerspray method for optoelectronic applications”, *Superlattices and Microstructures*, **123**, 311-322, 2018
- [8] Fany-Hsing Wang, Chiao-Lu Chang, “Effect of substrate temperature on transparent conducting Al and F co-doped ZnO thin films prepared by rf magnetron sputtering”, *Applied Surface Science*, **370**, 83-91, 2016.
- [9] Pere Rocai Cabarrocas, Thèse de Doctorat, Paris VII, 1988.
- [10] http://fr.wikipedia.org/wiki/couche_mince.
- [11] Prashant Shukla, Shristi Tiwari, Shalik Ram Joshi, V. R. Akshang, M. Vasundhara, Shikla Varma, Jai Singh, Anupama Chanada, “ Investigation on structural, morphological and optical properties of co-doped ZnO thin films”, *Physica B : Condensed Matter*, **550**, 303-310, 2018.
- [12] S.M. Rozati, F. Zarenejad, N. Memarian, “Study on physical properties of

- indium-doped zinc oxide deposited by spray pyrolysis technique”, *Thin Solid Films*, **520**, 1259–1262, 2011.
- [13] W.T. Seeber, M.O. Abou-Helal, S. Barth, D. Beil, T. Hoche, H.H. Afify, S.E. Demian, “Transparent semiconducting ZnO:Al thin films prepared by spray pyrolysis”, *Materials Science in Semiconductor Processing*, **2**, 45-55, 1999.
- [14] B.N. Pawar, S.R. Jadkar, M.G. Takwale, “Deposition and characterization of transparent and conductive sprayed ZnO:B thin films”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **66**, 1779–1782, 2005.
- [15] G. G. Rusu, P. Gorley, C. Baban, A. P. Rambu, M. Rusu, “Preparation and characterization of Mn-doped ZnO thin films”, *Journal of optoelectronics and advanced materials*, **12**, 895–899, 2010.
- [16] A. Kh. Abduev, A. K. Akhmedov, A. Sh. Asvarov, A. A. Abdullaev, S. N. Sulyanov, “Effect of Growth Temperature on Properties of Transparent Conducting Gallium-Doped ZnO Films”, *Semiconductors*, **44**, 32–36, 2010.
- [17] S. Rajeh, A. Mhamdi, K. Khirouni, M. Amlouk, S. Guerhazi, “Experiments on ZnO:Ni thin films with under 1% nickel content *Optics & Laser Technology*”, **69**, 113–121, 2015.
- [18] S. Rajeh, A. Barhoumi, A. Mhamdi, G. Leroy, B. Duponchel, M. Amlouk and S. Guerhazi, “Structural, morphological, optical and opto-thermal properties of Ni-doped ZnO thin films using spray pyrolysis chemical technique”, *Bulletin of Materials Science* February 2016.
- [19] S. Ben Ameer, A. Barhoumi, R. Mimouni, M. Amlouk, H. Guerhazi, « Low-temperature growth and physical investigations of undoped and (In, Co) doped ZnO thin films sprayed on PEI flexible substrate”, *Superlattices and Microstructures*, **84**, 99–112, 2015.
- [20] Said Benramache, Boubaker Benhaou, “Influence of substrate temperature and Cobalt concentration on structural and optical properties of ZnO thin films prepared by Ultrasonic spray technique”, *Superlattices and Microstructures*, **52**, 807–815, 2012.
- [21] Leenheer A J, Perkins J D, Hest M F AM van, Berry J J, O’hayre R P and Ginley D S 2008 *Phys. Rev. B* **77** 115215.

- [22] Lee C, Dwivedi R P, Lee W, Hong C, Lee W I and Kim H W 2008 *J. Mater. Sci: Mater. Elecron.* **19** 981
- [23] Kruse C, Einfeldt S, Bottcher T and Hommel D 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 3425
- [24] Changgang Huang, Meili Wang, Quanlin Liu, Yongge Cao, Zhonghua Deng, ZhiHuang, Yuan Liu, QiufengHuang, Wang Guo, “Physical properties and growth kinetics of co-sputtered indium-zinc oxide films”, *Semicond. Sci. Technol.* **24**, 095019 (6pp), 2009.
- [25] A. Souissi, M. Amlouk, H. Khemakhem, S. Guermazi , “Deepanalysis of Raman spectra of ZnO:Mo and ZnO:Insprayed thin films along with LO and TA \downarrow LO bands investigation ”, *Superlattices and Microstructures*, **92**, 294-302, 2016.
- [26] S. Jung, J.Y. Seo, D.W. Lee, D.Y. Jeon, *Thin Solid Films*, **445**, 63–71, 2003.
- [27] Y.R. Park, E.K. Kim, D. Jung, T.S. Park, Y.S. Kim, “Growth of transparent conducting nano-structured In doped ZnO thin films by pulsed DC magnetron sputtering ”, *Applied Surface Science*, **254**, 2250– 2254, 2008.
- [28] E. Muchuweni , T.S.Sathiaraj, H.Nyakoty , “Physical properties of gallium and aluminium co-doped zinc oxide thin films deposited at different radio frequency magnetron sputtering power”, *Ceramics International*, **42**, 17706-17710, 2016.
- [29] Cong-sheng Tian, Xin-liang Chen, Jie-ming Liu, De-kun Zhang, Chang-chun Wei, Ying Zhao, Xiao-dan Zhang, “Wide-spectrum Mg and Ga co-doped ZnO–TCO thin films with introduced hydrogen grown by magnetron sputtering at room Temperature”, *Applied Surface Science* **314**, 786–793, 2014.
- [30] Weifeng Yang, Zhengyun. Wu, Zhuguang. Liu, Aisuo Pang, Yu-Li Tu, Zhe chaun Feng, “Room temperature deposition of Al-doped ZnO films on quartz substrates by eadio-frequency magnetron sputtering and effects of thermal annealing ”, *Thin Solid Films*, **519**, 31-36, 2010.
- [31] L. Yang, *Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu, thèse doctorat, Université du Litoral côte d’Opale*, 2013.
- [32] A. Benzagouta, *Thèse de doctorat, Université de Constantine*, 2004.
- [33] Lei Zhang, Jian Huang, Jin Yang, Ke Tang, Bing Ren, Yan Hu, Lin Wang, Lin jun Wang, “The effects of thickness on properties of B and Ga co-doped ZnO

- films grown by magnetron sputtering”, *Materials Science in Semiconductor Processing* **42**, 277–282, 2016
- [34] A. Hafdallah, F. Yanineb, M.S. Aida, N. Attaf, “In doped ZnO thin films”, *Journal of Alloys and Compounds* **509**, 7267–7270, 2011.
- [35] M.S. Tokumoto a,b,c, A. Smithb, C.V. Santillia, S.H. Pulcinellia, A.F. Craievichc, E. Elkaimd, A. Traversed, V. Briois Structural electrical and optical properties of undoped and indium doped ZnO thin films prepared by the pyrosol process at different temperatures *Thin Solid Films*, **416**, 284–293, 2002.
- [36] Taj Muhammad Khan, “ A comparative study of physical properties of pure and In-doped nanostructured ZnO polycrystalline thin film for optoelectronic applications”, *J Mater Sci: Mater Electron*, **25**, 1673–1680, 2014
- [37] A. Barhoumi, G. Leroy , B. Duponchel , J. Gest, L. Yang, N. Waldhoff , S. Guermazi, “ Aluminum doped ZnO thin films deposited by direct current sputtering: Structural and optical properties ”, *Superlattices and Microstructures* **82**, 483–498, 2015.
- [38] E.F. Keskenler G. Turgut, S. Dog˘an Investigation of structural and optical properties of ZnO films co-doped with fluorine and indium *Superlattices and Microstructures*, **52**, 107–115, 2012.
- [39] Yoon Seog Song a, Nak Jin Seong b, Kyu Jeong Choi b, Sang Ouk Ryu , “Optical and electrical properties of transparent conducting gallium-doped ZnO electrodes prepared by atomic layer deposition for application in organic solar cells”, *Thin Solid Films*, **546**, 271–274, 2013.
- [40] A. Barhoumi, G. Leroy, B. Duponchel, J. Gest, and S. Guermazi , « Effect of aging under ambient conditions on the optical properties of Al-doped ZnO thin films deposited by direct current sputtering, *Eur. Phys. J. Plus* (2017) **132**: 5.
- [41] B. N. Pauer, S. R. Jadkar, M. G. Takwal, *Solar Energy Materials and solar cell*.
- [42] S. J. Chen, Y. C. Liu, J.G. Ma, D.X. Zhao, Z.Z. Zhi, Y.M. Lu, J.Y. Zhang, D.Z. Shen, X.W. Fan, “High-quality ZnO thin films prepared by two-step thermal oxidation of the metallic Zn ”, *Journal of Crystal Growth*, **240**, 467–472, 2002.
- [43] M.S. Tokumoto, A. Smith, C.V. Santilli, S.H. Pulcinelli, A.F. Craievich, E. Elkaim, A. Traverse, V. Briois, “ Structural electrical and optical properties of undoped and indium doped ZnO thin films prepared by the pyrosol process at

- different temperatures”, *Thin Solid Films*, **416**, 284–293, 2002.
- [44] Dhruvashi, P.K. Shishodia, “Effect of Cobalt doping on ZnO thin films deposited by sol-gel method”, *Thin Solid Films*, **612**, 55-60, 2016.
- [45] Abdelhamid Bouaine, Amira Bourebia, Hassan Guendouz, Zieneb Riane, “Syntheses and caractérisation of In doped ZnO thin films as efficient transparent conducting oxid-condidate”, *Optik*, **166**, 317-322, 2018.
- [46] Kun Tang, Shulin Gu, Jiagao Liu , Jiandong Ye, Shunming Zhu , Youdou Zheng, “Effects of indium doping on the crystallographic, morphological, electrical, and optical properties of highly crystalline ZnO films”, *Journal of Alloys and Compounds*, **653**, 643-648, 2015.
- [47] J.B. Park, S.H. Park, P.K. Song, *J. Phys. Chem. Sol.* **71**, 669, 2010.
- [48] C.E. Benouis, M. Benhaliba, A. Sanchez Juarez, M. S. Aida, F. Chami, F. Yakuphanoglu, “The effect of indium doping on structural, electrical conductivity, photoconductivity and density of states properties of ZnO films”, *Journal of Alloys and Compounds*, **490**, 62-67, 2010.
- [49] H. Mahdhi, S. Alaya, J.L. Gauffier, K. Djessas, Z. Ben Ayadi, “ Influence of thickness on the structural, optical and electrical properties of Ga-doped ZnO thin films deposited by sputtering magnetron”, *Journal of Alloys and Compounds*, **695**, 697-703, 2017.
- [50] A.F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, C. G. Van. Walle, “First-principles study of native point defects in ZnO”, *Physical Review*, B 61, 15019, 2000.
- [51] Z.L. Wang J. Song, “Piezoelectric Nanogenerators Based on Zinc Oxide Nanowire Arrays”, *Science*, **312**, 242-246, 2006.
- [52] Kenta Sato, Hiroaki Hoshino, Md. Suruz Mian, Kunio Okimura, “Low-temperature growth of VO₂ films on transparent ZnO/glass and Al-doped ZnO/glass and their optical transition properties”, *651*, 2018, 91-96, 2018.
- [53] A.RenittaK. Vijayalakshmi, “ High performance hydrogen sensor based on Mn implanted ZnO nanowires array fabricated on ITO substrate”, *Materials Science and Engineering: C*, **77**, 245-256, 2017.

- [54] N.AitAhmed, G.Fortas, H.Hammache, S.Sam, A.Keffous, A.Manseri, L.Guerbous, N.Gabouze, “Structural and morphological study of ZnO thin films electrodeposited on n-type silicon”, *Applied Surface Science*, **256**, 7442-7445, 2010.
- [55] S.BenAmeur, H.Belhadjltaief, A.Barhoumi, B.Duponchel, G.Leroy, M.Amlouk, H.Guermazi, “Physical investigations and photocatalytic activities on ZnO and SnO₂ thin films deposited on flexible polymer substrate”, *Vacuum* **155**, 546-552, 2018.
- [56] H. Benelmadjat, “élaboration et caractérisation des composites dopés par des agrégats nanométriques de semi-conducteurs”, rapport de magistère, Constantine, 2007.
- [57] Alexandre Morilhat, “Synthese de couches minces resistives par pulvérisation cathodique magnetron pour l’elaboration de resistances etalonscalculables en courant alterntif, 2011.
- [58] T. Miyata, Y. Minamino, S. Ida, T. Minami, “Highly transparent and conductive ZnO:Al thin films prepared by vacuum arc plasma evaporation”, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, **22**, 1711-1715, 2004.
- [59] Magdalena Valentina Lunga, Acordie Sabetkii, Arcodii A. Sobetkii, Delia Patroi, Paula. Priodeasa, Loara Ion, Constantin. Gatalin Negrila, Mariana Carmen Chifriuc, “Functional properties improvement of Ag-ZnO thin films using Inconel 600 interlayer produced by electron beam evaporation technique, *Thin Solid Films* **667**, 76-87, 2018.
- [60] G. Gordillo, C. Calderon, “Properties of ZnO thin films prepared by reactive evaporation”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **69**, 251-260, 2001.
- [61] S-Y. Kuo, W-C. Chen, F-I. Lai, C-P. Cheng, H-C. Kuo, S-C. Wang, W-F. Hsieh, “Effects of doping concentration and annealing temperature on properties of highly-oriented Al-doped ZnO films”, *Journal of Crystal Growth*, **287**, 78–84, 2006.
- [62] S-Y. Kuo, W-C. Chen, F-I. Lai, C-P. Cheng, H-C. Kuo, S-C. Wang, W-F. Hsieh, “Effects of doping concentration and annealing temperature on properties of

- highly-oriented Al-doped ZnO films”, *Journal of Crystal Growth*, **287**, 78–84, 2006.
- [63] H-m. Zhou, D-q. Yi, Z-m. Yu, L-r. Xiao, J. Li, “Preparation of aluminum doped zinc oxide films and the study of their microstructure, electrical and optical properties”, *Thin Solid Films*, **515**, 6909–6914, 2007.
- [64] R. Ayouchi, F. Martin, D. Leinen and J.R. Ramos-Barrado, “Growth of pure ZnO thin films prepared by chemical spray pyrolysis on silicon”, *Journal of Crystal Growth*, **247**, 497- 504, 2003.
- [65] P. Fons, K. Iwata, A. Yamada, L. Matsubara, S. Niki, K. Nakahara, T. Tanabe and H. Takasu, *Applied Physics Letters*, **77**, 1801, 2000.
- [66] Abdellah Moustaghfir, “Élaboration et caractérisation de couches minces d’oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate”. Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, France 2004.
- [67] J. Ma, F. Ji, D.H. Zhang, L.L. Ma, S.Y. Li, “Optical and electronic properties of transparent conducting ZnO and ZnO:Al films prepared by evaporating method”, *Thin Solid Films*, **357**, 98-101, 1999.
- [68] D. Kim, H. Kim, Self-textured transparent conductive oxide film improves efficiency of solar cells, *SPIE*, 2010.
- [69] Pei-Jia Lu, Shou-Chieh Huang, Yu-Pen Chen, Lih-Ching Chiueh, Daniel Yang-Chih Shih , “Analysis of titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in cosmetics”, *Journal of Food and Drug Analysis*, **23**, 587-594, 2015.
- [70] J.Y. Lee, J.H. Lee, H.S. Kim, C.-H. Lee, H.-S. Ahn, H.K. Cho, Y.Y. Kim, B.H. Kong, H.S. Lee, “A study on the origin of emission of the annealed n-ZnO/p-GaN heterostructure LED”, *Thin Solid Films*, **517**, 5157-5160, 2009.
- [71] X. Wang, J. Song, I. Liu, and Z. L. Wang, “Direct-Current Nanogenerator Driven by Ultrasonic Waves”, *Science*, **316**, 102-105, 2007.
- [72] C. Klingshirm, “ZnO: Material, Physics and Applications,” *Chem. Phys. Chem.*, **8**, 782-803, 2007.

Chapitre II :
Préparation et méthodes de
caractérisation des couches minces
de CIZO

Introduction

Dans ce chapitre, nous décrivons la technique d'élaboration des couches minces de ZnO co-dopé Cobalt Indium (CIZO), les différentes conditions expérimentales ainsi que les différentes méthodes de caractérisations.

Les couches minces CIZO sont déposées par la pulvérisation cathodique magnétron en Radio Fréquence (RF). La caractérisation structurale et morphologique des couches est faite par la diffraction des Rayons X (DRX), la Microscopie à Force Atomique (AFM) et la Microscopie à Balayage Electronique (MEB) respectivement. Nous avons déduit les modes vibrationnelles à partir de la Spectroscopie Raman. Les propriétés optiques sont étudiées par la spectrophotométrie optique UV-Vis-PIR et la photoluminescence à l'ambiante. Enfin, nous donnons quelques généralités sur les mesures électriques et plus particulièrement sur les mesures de bruit en $1/f$ en basse fréquence (1 Hz – 1 MHz). Ces mesures de bruit sont intéressantes car elles sont directement liées à la qualité du matériau.

I-Elaboration des couches minces de CIZO

I-1 Choix du substrat

La nature du substrat est un élément très important dans la préparation des couches minces, car elle influe directement sur les propriétés physico-chimiques (coefficient de dilatation thermique, composition chimique, stabilité chimique...) et les propriétés topologiques (état de surface, rugosité, homogénéité...). Le choix du substrat dépend de l'adhésion, de la composition chimique et des propriétés physiques souhaitées.

Dans cette thèse, nous utilisons un substrat de verre borosilicate borofloat 33 (Neyco) pour déposer les couches de ZnO co-dopé Cobalt Indium. Le verre possède un bon accord de coefficient de dilatation thermique avec le ZnO ($\alpha_{verre} = 8.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [1], $\alpha_{ZnO} = 7.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [2]).

I-2 Dépôt par la pulvérisation cathodique RF magnétron

Les dépôts ont été synthétisés dans un réacteur de pulvérisation cathodique en RF magnétron. Cette technique présente l'avantage d'élaborer des couches minces sur de grandes surfaces.

Le principe de cette technique est le suivant : dans une chambre de dépôt, on dispose de deux électrodes planes (cathode et anode) distantes de quelques centimètres (dans notre cas 9 cm), sur lesquelles la cible est fixée sur la cathode et le substrat sur l'anode. Une tension radiofréquence de 13.56 MHz est appliquée entre la cathode et l'anode ce qui provoque l'apparition d'une décharge lumineuse permettant d'ioniser les atomes du gaz. Le processus de dépôt peut se définir comme étant l'éjection d'atomes superficiels d'une cible par des atomes ionisés d'un gaz neutre (généralement l'argon: Ar^+) et le transfert de ces atomes éjectés sur un substrat (cf. Figure 1).

La pulvérisation cathodique RF magnétron présente l'avantage d'être simple et de bien contrôler la formation du dépôt [3]. Cette technique permet aussi la réalisation de dépôts sous atmosphères contrôlées, d'assurer une bonne homogénéité de la couche et une forte adhérence au substrat.

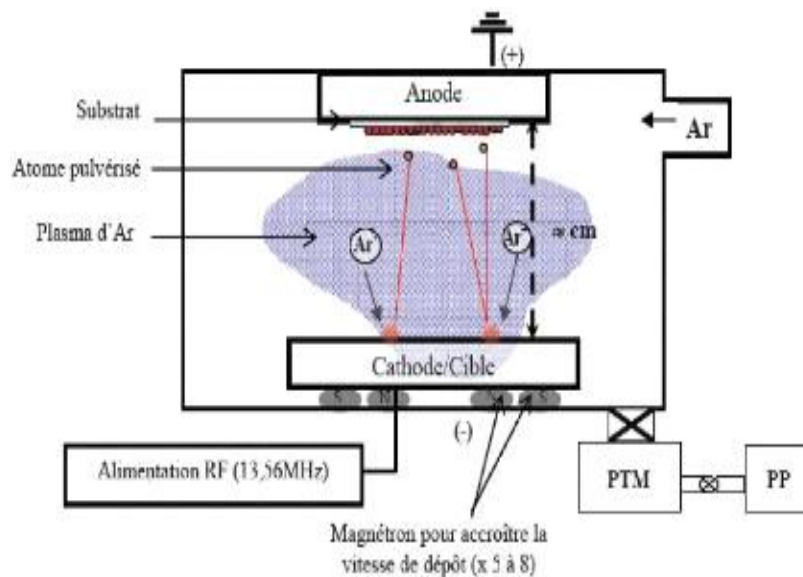


Figure 1. Schéma de principe de la pulvérisation cathodique RF Magnétron RF [4]

Dans notre travail, les couches minces de ZnO co-dopé $\text{Co}_{2\%}$ et $\text{In}_{1\%}$ (CIZO) ont été déposées au sein de l'Institut d'Electronique de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN) à Lille, France. La figure 2 montre une photo du bâti de pulvérisation utilisé.



Figure 2. Bâti de pulvérisation cathodique en RF (Institut d'Electronique de Microélectronique et de Nanotechnologie, Université de Lille, France), Alliance Concept DP 650 N340

Les couches minces de CIZO ont été déposées sur un substrat de verre par pulvérisation cathodique RF magnétron à température ambiante à partir d'une cible commerciale (Neyco) d'oxyde de zinc 99,99 % et Co/In/ZnO (2/1/97) %.

Avant chaque dépôt, le substrat de verre (50 mm x 10 mm x 1,1 mm d'épaisseur) est nettoyé à l'acétone, l'éthanol et l'eau DI dans un bain ultrasonique pendant 10 minutes, puis séché dans un four à 120 °C pendant 5 min. La chambre de dépôt est pompée jusqu'à $2,2 \times 10^{-3}$ mTorr pour empêcher l'oxydation du film et éliminer la densité des contaminants dans le film, causée par le gaz résiduel.

En utilisant un flux d'argon de 40 sccm en tant que gaz plasma, la pression a été conservée à 3,3 mTorr, pendant le dépôt à l'aide d'une soupape à papillon. La distance entre la cible et le support du substrat est de 9 cm et la puissance RF fournie par impulsions était de 100 W. Ces conditions ont conduit à un taux de dépôt de 0,35 nm/s. Après le dépôt du film, un processus de recuit thermique rapide est effectué, en utilisant le four RTA (Jet First JIPELEC 200) pour stabiliser la structure du matériau et obtenir des films minces CIZO texturés, plus conducteurs et de haute qualité. Le recuit a été effectué à la pression atmosphérique sous atmosphère de N₂ et H₂ à 400 °C pendant 10 min pour la série 1 et sous atmosphère O₂ à 400°C à des temps variant de 0.5 min à 30 min. Pour les 2 séries, les taux de chauffage et de refroidissement étaient de 15 °C/s.

Dans notre travail, nous avons étudié l'influence de l'épaisseur de la couche mince de CIZO et du temps de recuit sur les propriétés des couches. Pour cela, nous avons déposé 2 séries d'échantillons :

- i) Dans la 1^{ère} série, nous avons fait varier l'épaisseur de la couche de CIZO de 50 à 450 nm (cf. Chapitre III). Chaque échantillon de cette série a subi un recuit après dépôt de 10 min sous N₂ et H₂ à 400°C ;
- ii) Dans la 2^{ème} série, nous avons fait varier le temps du recuit sous O₂ à 400°C de 0.5 à 30 min après dépôt (cf. Chapitre IV). L'épaisseur de chaque échantillon de cette série est de 450 nm.

Les deux séries d'échantillons se distinguent donc par différents paramètres qui sont résumés dans le tableau 1.

Tableau 1. Caractéristiques des couches minces CIZO déposées

Série 1	Epaisseur (nm)	50	150	250	350	450
	Temps de dépôt (s)	143	429	714	1000	1286
	Temps de recuit (min) sous N ₂ et H ₂ à 400°C	10				
Série 2	Epaisseur (nm)	450				
	Temps de dépôt (s)	1286				
	Temps de recuit (min) sous O ₂ à 400°C	0,5	1	5	10	30

II- Techniques de caractérisation

La structure cristalline et l'orientation des couches minces élaborées ont été étudiées par diffraction des rayons X (XRD). Les tailles des cristallites des échantillons ont été calculées par la méthode de Debye-Scherrer et par la suite les différents paramètres tels que les contraintes, le nombre de cristallites par unité de surface et la densité de dislocation, etc. ont été déterminés. Les paramètres de topographie de surface des couches tels que la rugosité de surface et la taille des grains sont mesurés en

utilisant un Microscope à Force Atomique (AFM) et un Microscope à Balayage Electronique (MEB) respectivement. Les modes vibrationnels des couches ont été enregistrés par la spectroscopie Raman. Les spectres de transmittance optique et d'absorption ont été enregistrés au moyen d'un spectrophotomètre UV-Visible et proche IR dans la gamme de longueurs d'onde de [200-1100 nm]. A partir des données de transmission et d'absorption, les paramètres optiques tels que la bande interdite optique, les énergies d'Urbach, le coefficient d'absorption, le coefficient d'extinction, l'indice de réfraction, les paramètres de dispersion et les constantes diélectriques ont été déterminés. Finalement, les propriétés électriques (mesure de la résistivité électrique et mesure de bruit en $1/f$) des films ont été mesurées à température ambiante en utilisant un dispositif composé de 4 pointes métalliques alignées.

II-1 Diffraction des Rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode couramment utilisée pour caractériser la structure des matériaux. Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques de longueurs d'ondes comprises entre $(0,1 - 10\text{\AA})$ pour la caractérisation des matériaux. Ils possèdent un double caractère : ondulatoire et corpusculaire. Les rayons X peuvent être assimilés dans le second cas à un ensemble de particules se propageant à la vitesse de la lumière et dont l'énergie est donnée par : $E = h\nu = hc/\lambda$ avec h la constante de Planck.

La diffraction des rayons X permet de déterminer la structure, la phase cristalline des matériaux étudiés, les paramètres de maille, la taille de cristallites ainsi que l'état des contraintes qui s'exercent sur la couche lors de dépôt. Son principe repose sur la relation de Bragg [5]:

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

avec d_{hkl} : la distance inter-réticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h, k, l) , θ : représente l'angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié, n : l'ordre de la diffraction et λ : longueur d'onde du faisceau des rayons X.

En combinant l'équation de la loi de Bragg, reliant la distance inter-réticulaire d'un cristal à l'indice de Miller, il est possible d'avoir les angles pour lesquels les plans (hkl) diffractent, pour une longueur d'onde et des paramètres de mailles données. Les

directions de diffraction vont donc dépendre de la structure et de la taille des mailles élémentaires.

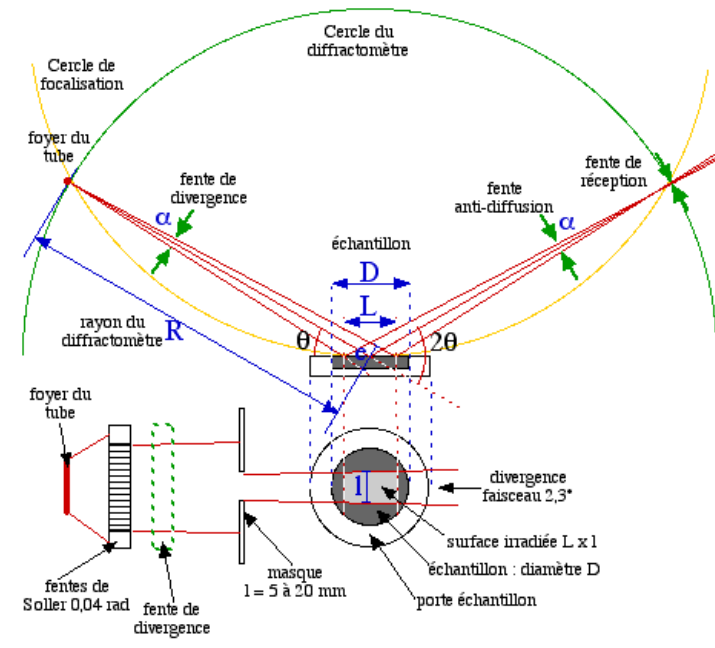


Figure 3. Principe du diffractomètre (DRX)

La figure 3 présente le schéma de principe du diffractomètre. Il comprend une source de rayonnement X, un porte échantillon, un système de détection et un goniomètre sur lequel se déplace le détecteur. Lorsqu'un faisceau électromagnétique de longueur d'onde λ est envoyé sur un cristal constitué de plans atomiques séparés d'une distance d , il est focalisé sur un échantillon à caractériser, le rayonnement interagit avec le nuage électronique des atomes. Les rayons X incidents émis par l'anticathode sont diffractés par l'échantillon. Le détecteur de photons X mesure l'intensité du rayonnement X en fonction de l'angle 2θ qu'il forme avec le faisceau de rayons X incidents. On obtient donc des diagrammes de diffraction appelés diffractogrammes qui représentent l'intensité des raies en fonction de l'angle de détection 2θ . La mesure des angles de diffraction permet d'accéder aisément aux distances inter-réticulaires et de mettre en évidence les orientations cristallines préférentielles.



Figure 4. Diffractomètre RX: Bruker D8 Advance (Laboratoire UCEIV, Dunkerque, France)

Dans notre travail, les spectres de diffraction des échantillons sont obtenus par 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 $CuK\alpha_1$ a une longueur d'onde de 0,15406 nm, une tension de 40 kV et un courant de 40 mA. Cet équipement est disponible au laboratoire UCEIV de l'Université de Littoral Côte d'Opale à Dunkerque (cf. figure 4).

II-1-1 Paramètre de maille

Les paramètres de maille désignent la dimension d'une maille élémentaire. Dans le cas d'une structure hexagonale wurtzite telle que dans notre étude pour le ZnO, on s'intéresse à deux paramètres : la distance entre deux atomes de zinc adjacents dans un plan horizontal a et la distance la plus grande entre deux atomes de zinc dans deux plans adjacents c (cf. Figure 5).

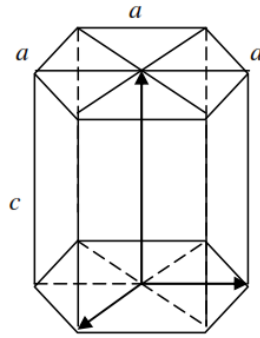


Figure 5. Schéma de la structure hexagonale de ZnO

La distance inter-réticulaire d_{hkl} est liée aux paramètres de maille ainsi qu'aux indices de Miller par la relation suivante [6]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{II.2})$$

Au premier ordre d'approximation ($n = 1$) :

$$\sin^2 \theta_{hkl} = \frac{\lambda^2}{4a^2} \left[\frac{4}{3} (h^2 + k^2 + hk) + l^2 \left(\frac{a}{c} \right)^2 \right] \quad (\text{II.3})$$

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{\frac{4}{3 \left(\frac{a}{c} \right)^2} (h^2 + hk + l^2)} \quad (\text{II.4})$$

Selon la loi de Bragg, on a :

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin \theta_{(100)}} \quad (\text{II.5})$$

$$c = \frac{\lambda}{\sin \theta_{(002)}} \quad (\text{II.6})$$

où λ correspond à la longueur d'onde de la radiation utilisée ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) et θ à la position angulaire des pics de diffraction (100) et (002) pour a et c respectivement [5]. En plus de c et d_{hkl} , on peut déterminer à partir du pic (002), la taille des cristallites D_c , la densité de dislocation δ et les contraintes σ .

II-1-2 Taille de cristallites D_c

L'étude par diffraction des rayons X permet la mesure des paramètres de maille et la taille des cristallites dans les structures poly-cristallines. La taille des cristallites des différents échantillons a été déterminée tout d'abord à partir des spectres de

diffraction en utilisant la relation de Scherrer [7] basée sur l'élargissement des pics de diffraction dû à la taille des cristallites:

$$D_c = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta_{hkl}} \quad (\text{II.7})$$

où D_c (nm) est le diamètre moyen des cristallites, λ est la longueur d'onde du faisceau de rayon X, θ est l'angle de diffraction et β la largeur à mi-hauteur exprimée en radian.

II-1-3 Nombre de cristallites N

Le nombre de cristallites par unité de surface N des films minces est calculé en utilisant la relation suivante [8] :

$$N = \frac{t}{D_c^3} \quad (\text{II.8})$$

où t est l'épaisseur en nm de la couche et D_c est la taille moyenne des cristallites.

II-1-4 Densité de dislocation δ

La densité de dislocation δ (m^{-2}) représente l'imperfection du réseau cristallin. Elle correspond à la longueur de la ligne de dislocation par unité de volume de cristal. Contrairement aux vacances (O^{2-}) ou aux atomes interstitiels (Zn^{2+}), les dislocations sont des imperfections hors équilibre. La densité de dislocation s'écrit comme suit [9]:

$$\delta = \frac{1}{D_c^2} \quad (\text{II.9})$$

II-1-5 Les contraintes

Tout changement de distance à l'échelle microscopique dans les films minces génère des contraintes, car les dimensions macroscopiques latérales de la couche sont limitées par le substrat. En effet, la contrainte est liée directement aux déformations imposées au matériau (film et substrat). C'est une contrainte bi-axiale car elle est nulle dans la direction de croissance, dans la mesure où le film peut adapter librement sa dimension. Il existe deux types de contraintes :

- Contraintes extrinsèques comme les contraintes thermiques,
- Contraintes intrinsèques comme les contraintes de cohérence et de croissance.

Dans notre étude, on s'intéresse uniquement aux contraintes de cohérence.

Contrainte de cohérence :

L'influence des contraintes se traduit directement sur le déplacement des pics de diffraction. Selon le modèle de contrainte bi-axiale, la déformation ε suivant l'axe c est calculée à partir du paramètre de maille c [10] :

$$\varepsilon = \frac{c_{film} - c_0}{c_0} \quad (\text{II.10})$$

où c_{film} est le paramètre de maille de la couche pulvérisée et c_0 est le paramètre de maille de la couche sans contrainte ($c_0 = 5,206 \text{ \AA}$) [11]. La contrainte résiduelle σ parallèle à la surface de couche s'écrit sous la forme suivante [12] :

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

où c_{ij} est la constante élastique pour une structure monocristalline du ZnO ($c_{13} = 104,2 \text{ GPa}$, $c_{33} = 213,8 \text{ GPa}$, $c_{11} = 208,8 \text{ GPa}$, $c_{12} = 119,7 \text{ GPa}$)

En utilisant ces valeurs, l'équation de la contrainte résiduelle σ (GPa) est exprimée par la relation [13]:

$$\sigma = -233 \times \varepsilon \quad (\text{II.12})$$

- i) Si $\varepsilon > 0$ la couche subit une contrainte extensive suivant l'orientation de la croissance de la couche (suivant l'axe c).
- ii) Si $\varepsilon < 0$ la couche subit une contrainte compressive suivant l'orientation de la croissance de la couche (suivant l'axe c).

La figure 6 illustre les différentes contraintes pouvant être subies par la couche dans différentes directions.

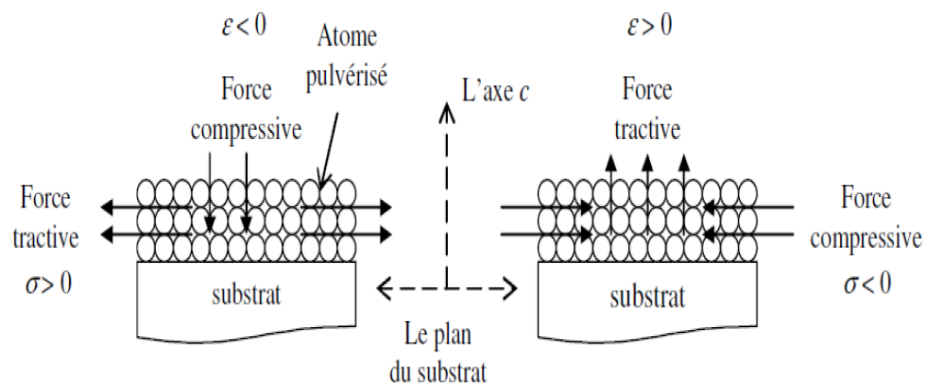


Figure 6. Schéma des contraintes subies dans le matériau

II-2 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique non destructive qui permet de déterminer les différents niveaux d'énergies vibrationnelles et rotationnelles du composé analysé et la structure d'un matériau. Le spectre Raman se présente comme un ensemble de raies d'intensités variables dont l'observation est permise par les règles de sélection de la symétrie moléculaire et dont les positions correspondent aux fréquences de vibrations existantes dans la molécule.

La technique Raman consiste à envoyer une lumière monochromatique sur l'échantillon et à analyser la lumière diffusée. Cette lumière est recueillie à l'aide d'une autre lentille (ou la même lentille, dans le cas d'une rétrodiffusion) et analysée par un spectromètre.

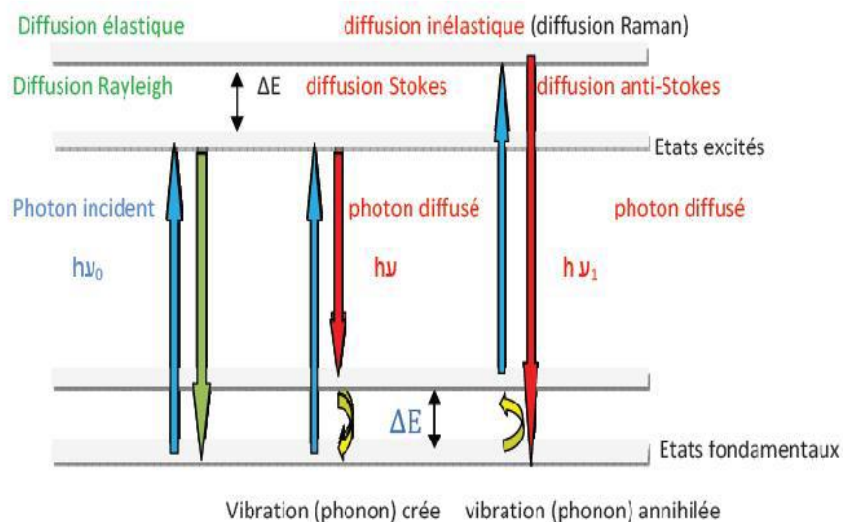


Figure 7. Processus de diffusion Raman (Laboratoire LaMMA, Sfax, Tunisie)

Des mesures en micro-Raman ont été réalisées en utilisant le dispositif expérimental dont le schéma du processus de diffusion est représenté sur la figure 7. Ce dispositif est constitué :

- d'une source de lumière monochromatique intense,
- un porte échantillon,
- une optique de collection de la lumière diffusée et de couplage avec le dispositif d'analyse spectrale (spectromètre),
- un détecteur de lumière très sensible,
- une carte d'acquisition et de traitement des données spectrales.

II-3 Caractérisations morphologiques

II-3-1 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou Scanning Electron Microscopy (SEM) en anglais est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces des matériaux. Cette technique est capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon.

Le schéma de principe de la microscopie électronique à balayage est donné dans la Figure 8.a. Elle est principalement basée sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un très fin pinceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée et permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champ.

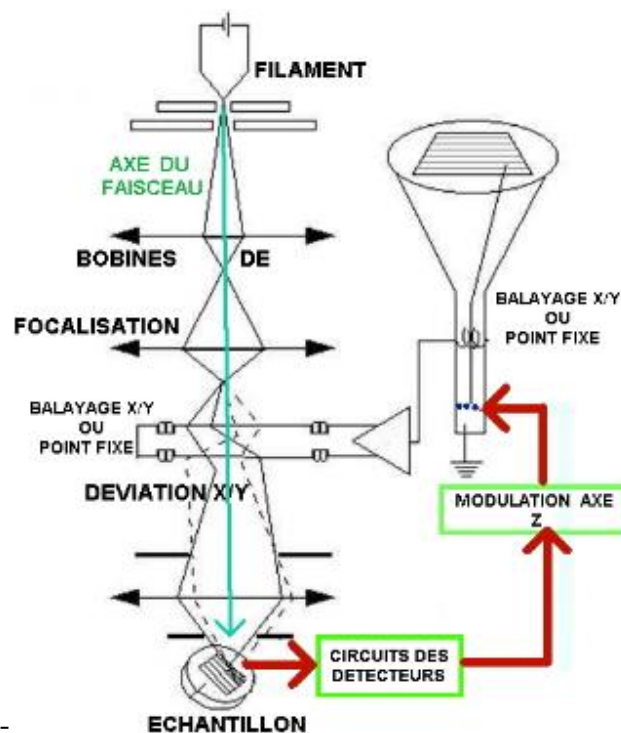


Figure 8.a. Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage

Dans ce travail, les images ont été obtenues à partir du MEB JEOL JSM7100F du laboratoire UDSMM de l'Université de Littoral Côte d'Opale à Dunkerque dont le faisceau d'électron est celui du filament de Tungstène (cf. Figure 8.b).

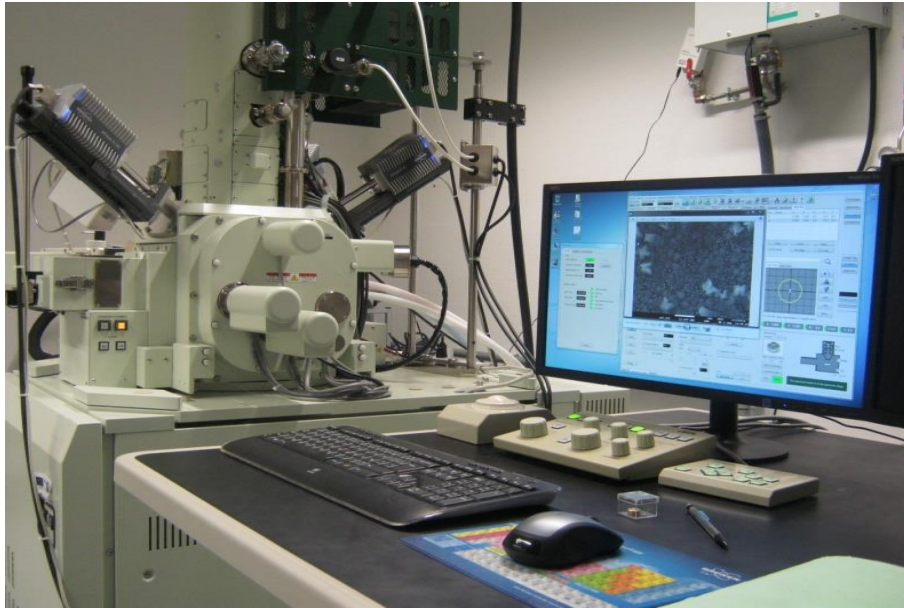


Figure 8.b. Microscope Electronique à Balayage JEOL JSM7100F (UDSMM, Dunkerque, France)

II-3-2 Microscope à force atomique

Le microscope en champ proche est apparu au début des années 1981 (inventeur Gerd Binnig). La microscopie à force atomique ou AFM (pour Atomic Force Microscope) est un instrument permettant d'analyser le relief à l'échelle atomique. La caractérisation par AFM constitue une méthode non destructive d'analyse de la topographie d'un échantillon et de caractérisation de ses propriétés physiques à l'échelle nanométrique. Elle définit la morphologie de la surface par une vue 3D et/ou 2D. A partir de cette méthode, nous pouvons connaître la rugosité (Root Mean Square) qui permet de donner une information sur l'adhésion et l'écart de surface des échantillons, nous pouvons aussi avoir des informations sur la distribution de la taille des particules et la distance entre les joints de grains.

Deux modes sont principalement utilisés pour la réalisation des images topographiques :

- Le mode contact : la pointe est en contact avec la surface de l'échantillon qui est soumise à des forces de répulsions de courtes portées,

- Le mode Tapping : la pointe oscille au-dessus de la surface à sa fréquence de résonance (contact pointe/surface intermittent). On distingue le mode répulsif et attractif. Les forces mises en jeu sont faibles en comparaison à celles du mode contact.

La figure 9.a représente le principe de fonctionnement de la microscopie AFM.

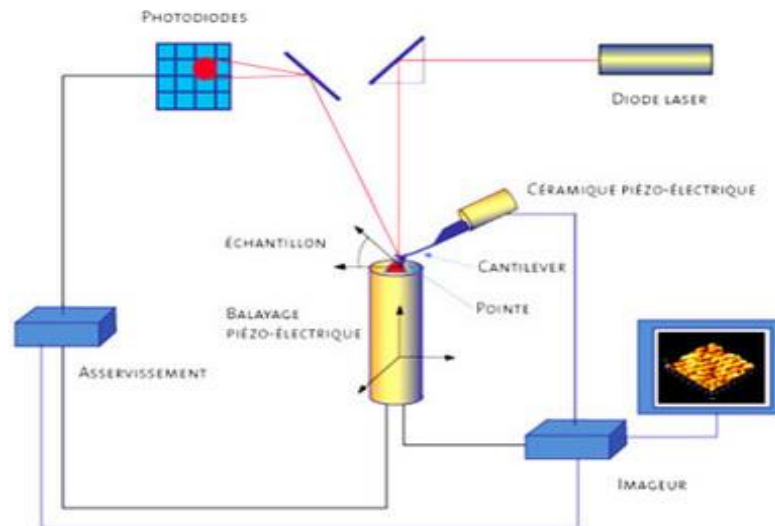


Figure 9.a. Schéma de principe d'un Microscopie à Force Atomique (AFM)

Les topographies des échantillons ont été obtenues par un Microscopie à Force Atomique en mode contact. L'AFM utilisé est de type Brüker (ex-Veeco) Multimode équipé d'un contrôleur Nanoscope III (cf. figure 9.b). Toutes les caractérisations ont été faites à la température ambiante.

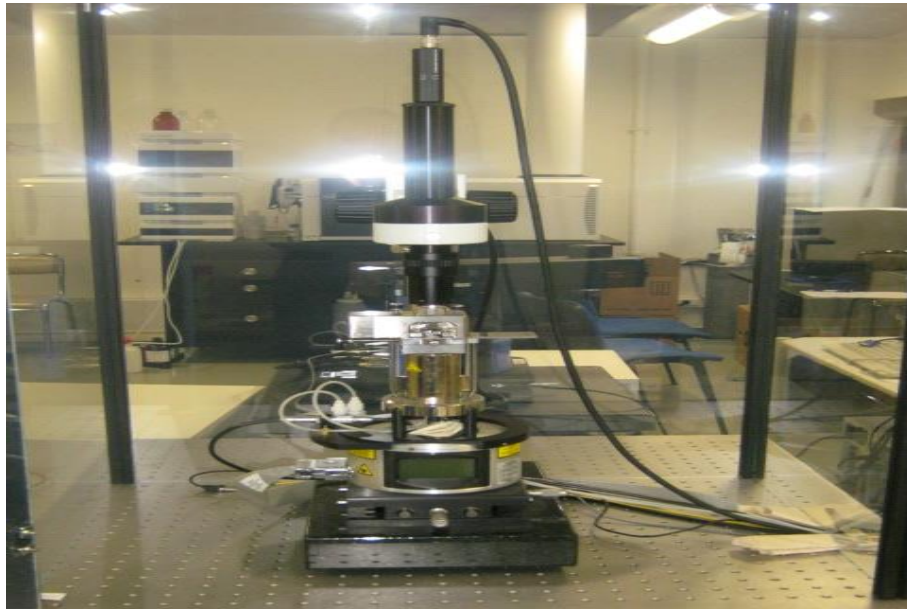


Figure 9.b. Microscopie à Force Atomique Bruker ex-Veeco (UDSMM, Dunkerque, France)

II-4 Caractérisations optiques

L'oxyde de zinc présente des propriétés optiques intéressantes pour différentes applications, en particulier pour la réalisation de cellules solaires, ce qui fait l'objet de notre thèse.

Dans notre étude, nous allons distinguer deux types de méthode de mesure optiques:

- La photoluminescence (PL) qui permet d'étudier les propriétés intrinsèques des matériaux semi-conducteurs.
- Les mesures par spectroscopie UV-Visible et proche Infrarouge (transmittance, absorbance,...). Ces mesures permettent de déterminer l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption, le coefficient d'extinction, le gap optique et l'énergie d'Urbach et les constantes diélectriques.

II-4-1 Principe de la photoluminescence

La photoluminescence caractérise la luminescence émise par un matériau dans un état hors équilibre après absorption d'énergie sous forme de photons. Le mécanisme est d'exciter des électrons de la bande de valence avec un photon d'une énergie

supérieure à l'énergie de gap du composé, de telle sorte qu'ils se retrouvent dans la bande de conduction.

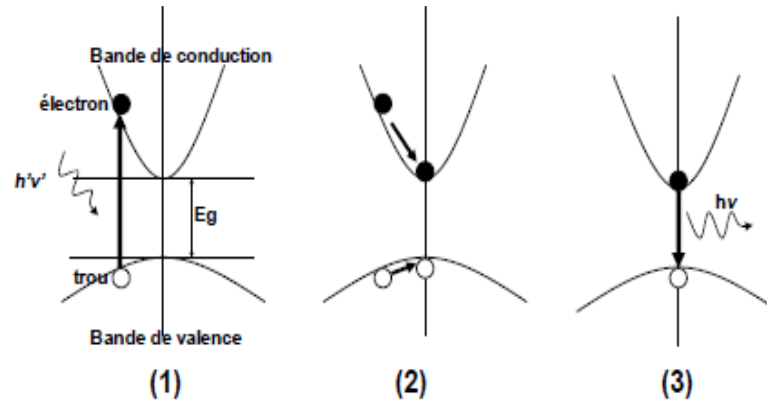


Figure 10. Mécanisme de photoluminescence

Le principe de photoluminescence se décompose en trois étapes (voir figure 10):

- 1) Excitation d'une paire électron-trou par absorption d'un photon.
- 2) Relaxation des porteurs vers les extrema des bandes de conduction et de valence.
- 3) Recombinaison de la paire électron-trou et émission de lumière.

II-4-2 Spectroscopie UV-Visible et proche IR

Cette spectroscopie fait intervenir une radiation électromagnétique d'énergie notablement élevée. Le domaine utile de longueur d'onde dans les appareils est : Ultraviolet : $200 \leq \lambda \leq 400\text{nm}$ l'UV-Visible et proche de l'infrarouge : $400 \leq \lambda \leq 800\text{ nm}$. Nous avons utilisé un spectrophotomètre à double faisceaux avec lequel nous avons pu tracer l'absorption, la transmission. L'exploitation de ces courbes a permis de déterminer l'énergie de gap, le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, le coefficient d'extinction, l'énergie d'Urbach, l'indice de réfraction et les constantes diélectriques.

II-4-2-1 Principe

Le spectrophotomètre est équipé d'une sphère intégrante (LISR 3200). Il dispose d'un monochromateur à double faisceau et possède une énergie suffisante pour faire les

mesures optiques (transmission, absorption,...). Cependant l'utilisation de la sphère intégratrice pour l'obtention de la réflectivité limite la gamme de balayage (240 nm à 2600 nm). Une ouverture P laisse passer le faisceau réfléchi spéculaire et permet alors de mesurer la réflexion. Mais quand elle est bloquée, on mesure la réflexion totale. Les mesures sont effectuées en incidence normale et à température ambiante. Le schéma de principe d'un spectrophotomètre est présenté sur la figure 11.a.

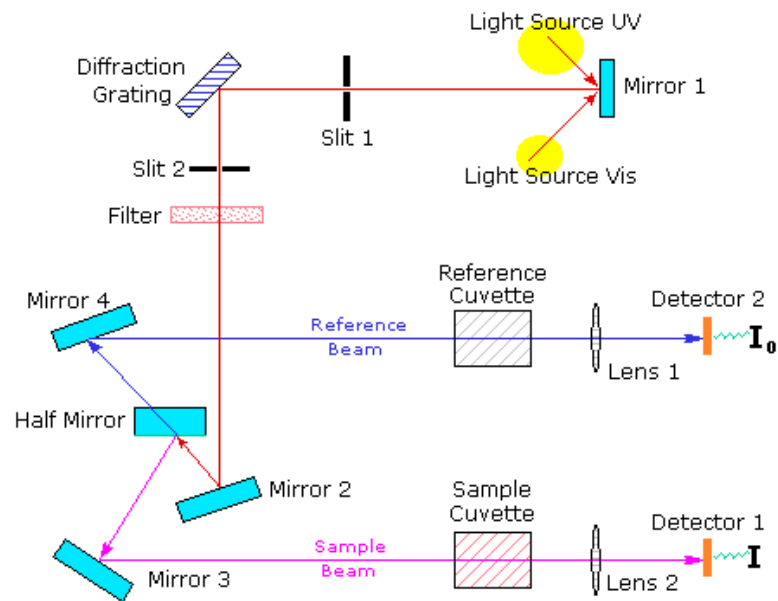


Figure 11.a. Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceaux

Dans notre cas, les mesures de transmission et de réflexion ont été faites au moyen d'un spectrophotomètre de type Hach DR4000 (cf. figure 11.b)



Figure 11.b. Spectrophotomètre Hach DR4000 (UDSMM, Dunkerque, France)

II-4-2-2 Traitement du spectre de transmission

La figure 12.a présente un spectre de transmission d'une couche mince de CIZO d'épaisseur 450 nm préparée par pulvérisation cathodique RF magnétron. A partir de ce spectre, on note la présence de deux régions:

- Une région de forte absorption dans l'ultraviolet ($360 \text{ nm} < \lambda < 400 \text{ nm}$) qui correspond à l'absorption fondamentale. Cette absorption est due à la transition inter-bande dans le matériau (transition de la BV vers la bande BC).
- Une région présentant des franges d'interférences dans le visible, dont l'exploitation nous permet de déterminer l'indice de réfraction.

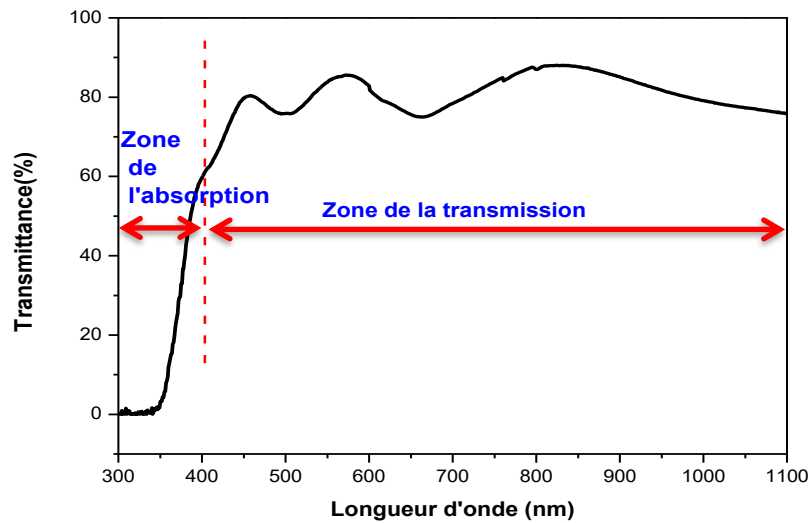


Figure 12.a. Spectre de transmission d'un film ZnO co-dopé Co et In(450 nm) préparé par pulvérisation cathodique en RF

Energie de gap :

La détermination de l'énergie de gap optique E_g est basée sur le modèle de Tauc [14]. E_g est relié au coefficient d'absorption α par la relation suivante :

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = A(h\nu - E_g) \quad (\text{II.13})$$

où A est une constante reflétant le degré de désordre de la structure solide amorphe, E_g est le gap optique exprimé en eV, $h\nu$ est l'énergie photonique en eV.

La valeur $\left(\frac{1}{2}\right)$ a été trouvée la mieux appropriée pour les couches minces de ZnO car elle donne la meilleure courbe linéaire à la région du bord d'absorption maximale. En effet, la représentation graphique de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ présente une partie linéaire par extrapolation avec l'axe des énergies qui donne la valeur de l'énergie du gap optique.

Energie d'Urbach :

Un autre paramètre important permettant de caractériser le désordre d'un matériau est l'énergie d'Urbach E_u . Il correspond à des transitions entre les états étendus de la bande de valence et les états localisés de la bande de conduction. Bougrine et al. [15] ont interprété l'énergie d'Urbach E_u comme étant la largeur des bandes des états localisés dans la bande interdite (cf. figure 12.b).

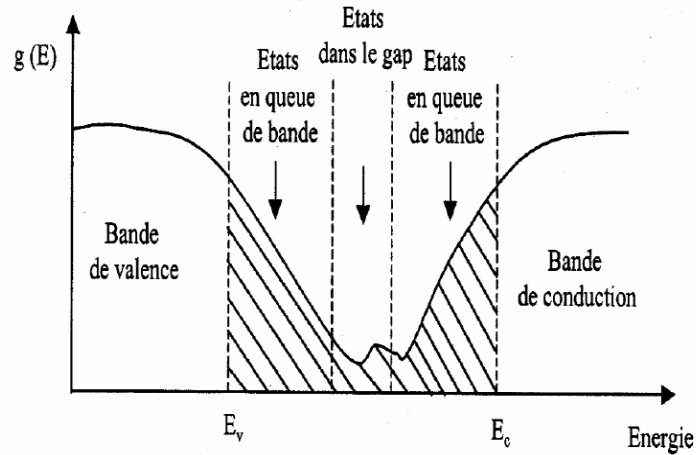


Figure.12.b. Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [15]

Dans les couches minces, les atomes du réseau ne sont pas dans une position idéale, il apparaît ce qu'on appelle des « désordres ». Dans ce cas, les bords de bande décrits dans les réseaux cristallins et délimités par E_v et E_c peuvent disparaître. On observe ce que l'on appelle des états localisés formés en queue de bande aux frontières de la bande interdite dans la bande de valence et de conduction et des états étendus se trouvent pour les énergies supérieures à E_c et inférieures à E_v (cf. Figure 12.b) à partir de la relation suivante :

$$\alpha(\lambda) = \alpha_0 e^{\frac{hv}{E_u}} \quad (\text{II.14})$$

Et en traçant $\ln \alpha$ en fonction de hv , on peut accéder à la valeur d' E_u .

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{hv}{E_u} \quad (\text{II.15})$$

L'énergie d'Urbach est déterminée à partir de l'inverse de la pente de la partie linéaire de la courbe $\ln \alpha = f(hv)$ comme le montre la figure 12.c.

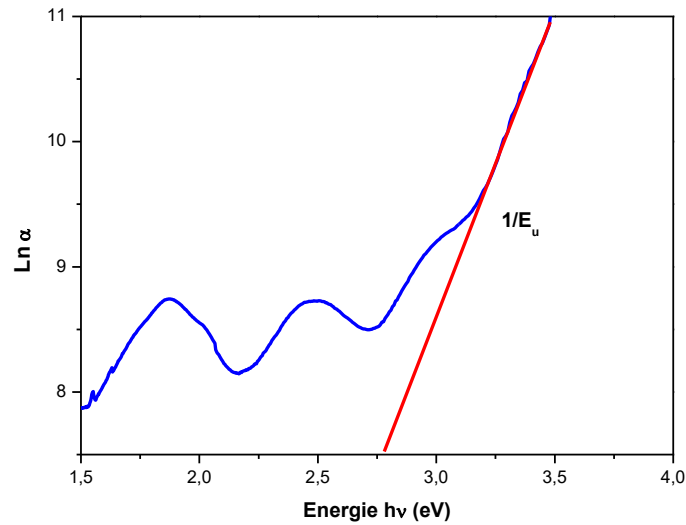


Figure 12.c. Détermination du désordre par extrapolation à partir de la variation de $\text{Ln } \alpha$ en fonction de $h\nu$

Lorsque le désordre devient trop important, *e.g.* avec l'apparition de liaisons pendantes ou d'impuretés dans le matériau, les queues peuvent se chevaucher et par la suite l'énergie d'Urbach augmente. Nous définissons alors le paramètre d'Urbach (E_u) qui correspond à des transitions entre les états étendus de la bande de valence et les états localisés de la bande de conduction.

II-4-2-3 Détermination des coefficients d'absorption $\alpha(\lambda)$ et d'extinction $k(\lambda)$

A partir des spectres de transmission, nous pouvons déterminer le coefficient d'absorption α et le coefficient d'extinction k du matériau, en utilisant les deux relations suivantes [16, 17] :

$$\alpha = \frac{1}{d} \text{Ln} \left[\frac{(1 - R)^2}{T} \right] \quad \text{(II.16)}$$

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad \text{(II.17)}$$

où R et T sont respectivement la valeur de la réflexion et de la transmission, d est l'épaisseur de la couche et λ est la longueur d'onde. Dans la région de l'absorption fondamentale, le coefficient d'absorption est donné par la formule suivante [18] :

$$\alpha = \frac{1}{d} \text{Ln} \left[\frac{1}{T} \right] \quad \text{(II.18)}$$

L'épaisseur de la couche mince est déterminée par l'expression suivante :

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad (\text{II.19})$$

avec n_1 et n_2 les indices de réfraction de la couche pour deux maximums adjacents correspondant aux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 (cf. figure 13).

Pour traiter les spectres de transmission, nous nous basons sur les équations obtenues par Swanepoel [19]. L'expression de la transmittance de la couche est donnée par la formule :

$$T = \frac{Ax}{B - Cx \cos \varphi + Dx^2} \quad (\text{II.20})$$

avec

$$A = 16n^2s \quad (\text{II.21})$$

$$B = (n + 1)^3(n + s^2) \quad (\text{II.22})$$

$$C = 2(n^2 - 1)(n^2 - s^2) \quad (\text{II.23})$$

$$D = (n - 1)^3(n - s^2) \quad (\text{II.24})$$

$$\varphi = \frac{4\pi nd}{\lambda} \quad \text{Et} \quad x = \exp(-\alpha d)$$

A partir des spectres de réflexion, l'indice de réfraction d'une couche mince est déterminé à partir la méthode de Swanepoel [20, 21] :

$$n = \left[N + (N^2 - s^2)^{\frac{1}{2}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.25})$$

où s est l'indice de réfraction du substrat ($s = 1.52$ pour le verre) et N est donné par la formule suivante :

$$N = 2s \left[\frac{T_M - T_m}{T_M \times T_m} \right] + \left(\frac{s^2 + 1}{2} \right) \quad (\text{II.26})$$

où T_M et T_m sont les transmissions maximales et minimales pour la même longueur d'onde.

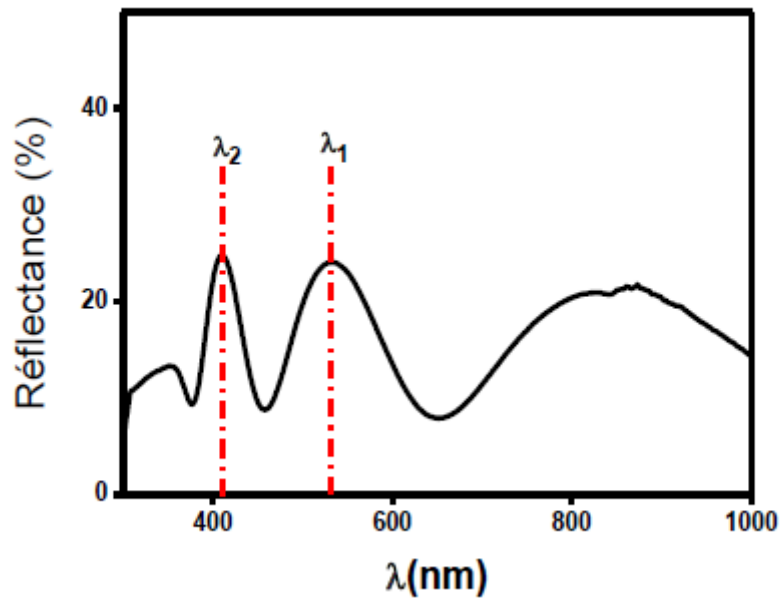


Figure 13. Spectre de réflexion optique d'une couche d'oxyde de zinc dopé avec Al déposée sur un substrat de verre

II-4-2-4 Indice de réfraction complexe

Modèle de Cauchy :

La variation de l'indice de réfraction d'une couche mince en fonction de la longueur d'onde peut être déterminée en utilisant la loi d'Augustin Louis Cauchy. Ce modèle est une approximation valable pour les milieux transparents dans le visible et dont les bandes d'absorption sont toutes dans l'ultraviolet. Elle est donnée par la formule suivante [22]:

$$n = n_0 + \frac{A}{\lambda^2} + \frac{B}{\lambda^4} \quad (\text{II.27})$$

où n_0 , A et B sont les paramètres de Cauchy et λ la longueur d'onde.

II-4-2-5 Permittivité diélectrique

L'oxyde de zinc est un matériau absorbant dans l'ultraviolet. Sa permittivité diélectrique présente donc une partie imaginaire non nulle. Les parties réelle ϵ_1 et imaginaire ϵ_2 de la constante diélectrique ϵ sont exprimées en fonction de l'indice de réfraction n et du coefficient d'extinction k . ϵ_1 et ϵ_2 sont déterminées en utilisant les équations suivantes [23]:

$$\varepsilon(\lambda) = \varepsilon_1(\lambda) - i\varepsilon_2(\lambda) \quad (\text{II.28})$$

$$\varepsilon_1(\lambda) = n^2(\lambda) - k^2(\lambda) \quad (\text{II.29})$$

$$\varepsilon_2(\lambda) = 2n(\lambda)k(\lambda) \quad (\text{II.30})$$

Selon le modèle de Lorentz, la partie réelle ε_1 et la partie imaginaire ε_2 ont été déduites à partir de l'équation de propagation d'une onde électromagnétique dans le métal [24, 25].

$$\varepsilon_1(\lambda) = \varepsilon_\infty - \frac{\varepsilon_\infty \omega_p^2}{4\pi^2 c^2} \lambda^2 \quad (\text{II.31})$$

$$\varepsilon_2(\lambda) = \frac{\varepsilon_\infty \omega_p^2}{8\pi^3 c^3 \tau} \lambda^3 \quad (\text{II.32})$$

où ε_∞ est la permittivité diélectrique pour les hautes fréquences, ω_p la pulsation du plasma, c la célérité de la lumière dans le vide, λ la longueur d'onde et τ le temps de relaxation. La pulsation du plasma ω_p est donnée par la relation suivante [24, 25] :

$$\omega_p(\lambda) = \frac{4\pi N e^2}{\varepsilon_\infty m_e^*} \quad (\text{II.33})$$

où N est la valeur de la densité des porteurs libres, m_e^* la masse effective des trous et e la charge d'un électron.

Enfin la conductivité optique σ_{dc} d'une couche mince est donnée par [26]:

$$\sigma_{dc} = \frac{N e^2 \tau}{m_e^*} \quad (\text{II.34})$$

II-5 Caractérisations électriques

Les caractéristiques électriques mesurées sur les échantillons concernent des mesures en courant continu et des mesures de bruit et sont réalisées en utilisant un dispositif de mesure composé de 4 pointes métalliques alignées. Le schéma de principe de cette structure est donné dans la figure 14. Elle comporte 4 pointes alignées de rayon $r_t \approx 90\mu m$, et séparées d'une distance $s = 1\text{ mm}$. L'avantage de ce dispositif est qu'il ne requiert pas de dépôt d'électrode métallique puisqu'il suffit de poser les 4 pointes sur l'échantillon pour assurer les contacts électriques.

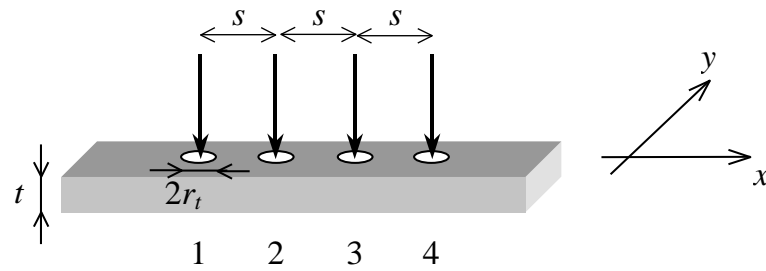


Figure 14. Schéma de principe de la mesure 4 pointes alignées ($r_t \approx 90\text{mm}$: rayon d'une pointe, $s = 1\text{ mm}$: distance entre 2 pointes, et t : épaisseur de la couche)

II-5-1 Mesure en courant continu

Ces mesures permettent de déterminer la résistance du matériau et par la suite sa résistivité et de vérifier que celui-ci se comporte bien comme une résistance en régime statique dans des conditions de fonctionnement normales (densité de courant, température,...). Ceci est très important pour les applications telles que les capteurs de gaz et les cellules photovoltaïques.

Pour la mesure, nous injectons un courant entre les plots 1 et 4 (I_{14}) et mesurons la tension entre 2 et 3 (V_{23}). Le rapport de la tension mesurée sur l'intensité qui traverse l'échantillon donne la résistance de couche $R_{sh} [\Omega]$ entre les points 2 et 3 (cf. Figure 15) [27].

$$R_{sh} = \frac{V_{23}}{I_{14}} \cdot \frac{\pi}{\text{Ln}2} \tag{II.35}$$

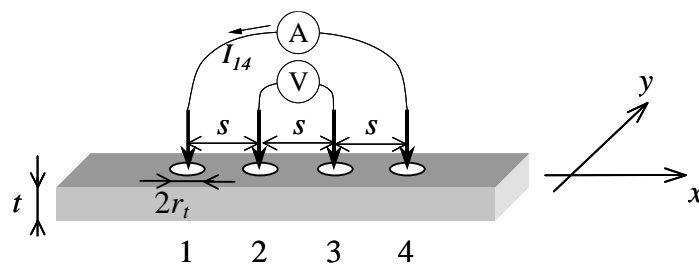


Figure.15. Vue schématique du dispositif avec 4 pointes alignées pour mesurer la résistance et le bruit de matériau sous forme de couche mince

D'après l'équation de la résistance carrée, la résistivité électrique en continu est obtenue à partir de la relation suivante :

$$\rho = R_{sh} \times t \tag{II.36}$$

où R_{sh} est la résistance carrée et t est l'épaisseur de la couche.

La conductivité électrique $\sigma[S]$ est obtenue à partir de la relation :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (\text{II.37})$$

II-5-2 Bruit électrique dans un matériau

II-5-2-1 Généralités

Selon les matériaux utilisés, les modes de fabrication employés, le courant injecté, la fréquence et la température d'analyse, le dispositif sous test peut faire apparaître ces différentes sources de bruit avec plus ou moins d'importance. A titre d'exemple, on montre dans la figure 16, les spectres de bruit mesurés sur des transistors à effet de champ à hétérojonctions AlGaIn/GaN [28]. Ces relevés font apparaître des pentes en $1/f$ en dessous de 10 Hz typiques du bruit en $1/f$, suivies de pentes en $1/f^2$ relatives au bruit Génération–Recombinaison (g-r). Au-delà de 10 kHz, ces deux sources disparaissent pour laisser place au bruit thermique. D'autres types de bruit comme le bruit de diffusion et le bruit de grenaille peuvent aussi être observés.

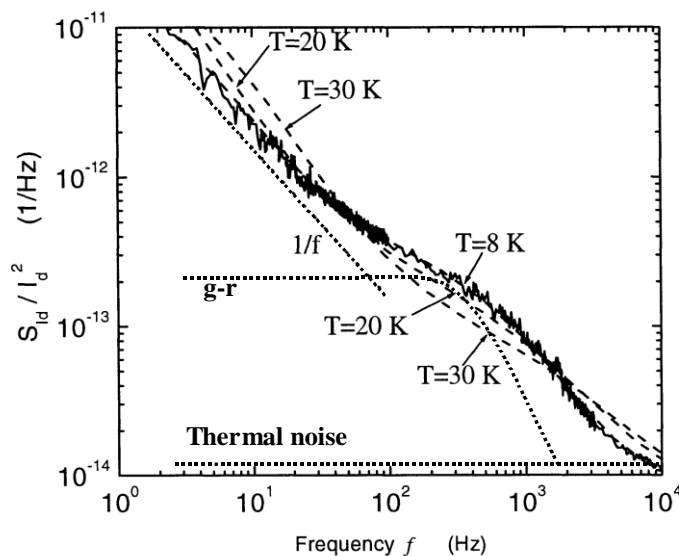


Figure. 16. Exemple de spectre de bruit obtenu sur des transistors HFETs à différentes températures [28]

Dans la suite, nous nous focalisons uniquement sur le bruit thermique et le bruit en $1/f$ présents dans les couches minces d'oxyde de zinc.

II-5-2-2 Bruit thermique

Le bruit thermique est représenté par un spectre fréquentiel blanc, et sa densité spectrale de puissance est indépendante de toute tension appliquée. D'après le théorème de fluctuation-dissipation [29], les densités spectrales de courant et de tension d'un dipôle passif d'impédance Z (ou l'admittance $Y = Z^{-1}$) sont données respectivement par:

$$S_I(f) = 4k_B T R_e(Y) \quad (\text{II.38})$$

$$S_V(f) = 4k_B T R_e(Z) \quad (\text{II.39})$$

avec $R_e(Y)$ est la partie réelle de l'admittance Y , et $R_e(Z)$ est la partie réelle de l'impédance Z . D'après ces relations, on voit que la densité spectrale de bruit thermique d'un dipôle passif dépend de la température mais également de sa résistivité électrique: *i.e.* impédance Z (ou conductivité électrique: *i.e.* admittance Y). Ce résultat est intéressant car il montre que la mesure du bruit permet d'atteindre ces paramètres caractéristiques du matériau sans avoir la contrainte de devoir solliciter le matériau par le passage d'un courant comme c'est généralement le cas.

II-5-2-3 Bruit en $1/f$

Lorsqu'un matériau est traversé par un courant continu, c'est-à-dire hors équilibre, il apparaît un bruit excédentaire en basse fréquence dont l'évolution est inversement proportionnelle à la fréquence. On parle alors de bruit en $1/f$. Son origine reste encore inexplicée et il n'existe pas de modèles universels pour expliquer ce type de bruit. Certains modèles considèrent que le bruit en $1/f$ est dû à des fluctuations du nombre de porteurs provenant par exemple d'impuretés dans le matériau générant des recombinaisons électron-trou parasites [30], alors que d'autres modèles considèrent que le bruit en $1/f$ est dû à des fluctuations de la mobilité [31].

D'une manière plus générale et lorsque le matériau étudié présente un comportement ohmique, on peut considérer que les fluctuations de résistances S_R peuvent être reliées aux fluctuations en tension mesurées S_V lorsque celui-ci est parcouru par un courant continu I :

$$S_V = S_R \cdot I^2 \quad (\text{II.40})$$

Selon la loi d'Ohm, on a alors:

$$\frac{S_V}{V^2} = \frac{S_R}{R^2} \quad \text{(II.41)}$$

Les études montrent que ces fluctuations de résistance sont fortement liées aux modes de préparation du matériau utilisé, et en particulier à la présence de défauts engendrés [32].

Afin de comparer le bruit d'échantillons différents, il est souvent utilisé la relation empirique de Hooge [33] qui permet de caractériser le bruit en $1/f$ dans un volume homogène d'un matériau semi-conducteur ou métallique:

$$\frac{S_R(f)}{R^2} = \frac{S_V(f)}{V^2} = \frac{\alpha}{fN} \quad \text{II.42}$$

où f est la fréquence considérée, N est le nombre de porteurs dans le composant sous test et α est le paramètre de Hooge qui est indépendant de la dimension de l'échantillon et de la fréquence de travail. Ce paramètre correspond au bruit ramené à un porteur de charge à la fréquence de 1 Hz. Les valeurs typiques de α obtenues dans la littérature sur des matériaux homogènes soumis à un champ électrique uniforme se trouvent dans la gamme 10^{-7} - 10^{-2} .

Dans le cas d'une évolution en $1/f$ pure, l'équation (II-42) devient :

$$S_{1/f}(f) = \frac{\alpha V^2}{Nf} \quad \text{II.43}$$

En pratique, il est difficile de déterminer la valeur exacte du nombre de porteurs N et en particulier sur des matériaux élaborés en couche mince où l'épaisseur de la couche active est difficile à évaluer. On définit alors le bruit du matériau réparti aux N porteurs de charge $C_{1/f}$ par:

$$C_{1/f} = \frac{S_{1/f}(f)}{V^2} \cdot f = \frac{\alpha}{N} \quad \text{II.44}$$

Si la densité du courant est uniforme dans le matériau, le nombre de porteurs N peut être remplacé par la densité volumique des porteurs n et le volume électrique Ω . En considérant un échantillon de longueur L , de largeur W et d'épaisseur active t , on obtient :

$$C_{1/f} = \frac{S_{1/f}(f)}{V^2} f = \frac{\alpha}{n\Omega} = \frac{\alpha}{nWLt} \quad \text{II.45}$$

En pratique, pour un matériau déposé en couche mince, l'épaisseur active t où les porteurs de charge peuvent évoluer est difficile à déterminer. Dans ce cas, on peut introduire le paramètre C_{us} défini par [34]:

$$C_{us} = C_{1/f} LW = \frac{S_{1/f}(f)}{V^2} = \frac{\alpha}{nt} \quad \text{II.46}$$

On peut également définir la résistance carrée du matériau sous test R_{sh} :

$$R_{sh} = \frac{\rho}{t} = R \frac{W}{L} \quad \text{II.47}$$

Où R est la résistance mesurée entre les deux bornes de l'échantillon et ρ est la résistivité du matériau. En supposant que le matériau est homogène, la résistivité peut être déterminée par:

$$\rho = \frac{1}{q\mu n} \quad \text{II.48}$$

Où μ est la mobilité de porteurs de charge. Dans ce cas, les équations (II-46 et (II-47) permettent de définir un coefficient K par le rapport C_{us}/R_{sh} qui est indépendant de la géométrie de l'échantillon sous test :

$$K = \frac{C_{us}}{R_{sh}} = \frac{\frac{\alpha}{nt}}{\frac{\rho}{t}} = q\mu\alpha \quad \text{II.49}$$

Le paramètre $K = C_{us}/R_{sh}$ ne dépend que des caractéristiques du matériau et peut être facilement obtenu à partir des résultats expérimentaux de bruit sans avoir la contrainte de connaître le nombre de porteurs de charge N . Des études sur des couches d'or et de silicium poly-cristallin dopé germanium ont montré que le coefficient C_{us} est proportionnel à R_{sh} avec un facteur K de l'ordre de $5 \times 10^{-21} \text{ cm}^2/\Omega$ [34]. Des valeurs de K largement supérieures peuvent être obtenues sur des matériaux révélant des mécanismes de conduction par percolation ou des rétrécissements dans les chemins de conduction à l'échelle microscopique.

II-5-2-4 Dispositif de mesure

Pour effectuer la mesure du bruit à la température ambiante, nous utilisons les dispositifs qui ont été développés et caractérisés par G. Leroy pendant sa thèse [35]. Pour analyser le signal, nous avons utilisé un analyseur de signal vectoriel Hewlett

Packard 89410A qui utilise une transformée de Fourier rapide en continu dans une gamme de fréquence de 0.1 Hz jusqu'à 10 MHz. Avant d'être analysé par l'analyseur de signal, le bruit de l'échantillon sous test est amplifié soit par un préamplificateur de tension faible bruit (EG&G 5184) soit un préamplificateur de courant faible bruit (Keithley 428). Tous les dispositifs sont placés dans une boîte blindée pour éviter les perturbations électromagnétiques.

II-5-2-5 Bruit en $1/f$ des contacts électriques

Pour effectuer des mesures de bruit, le dépôt d'électrodes sur le matériau à caractériser est nécessaire pour d'une part permettre le passage d'un courant continu I révélateur du bruit en $1/f$ et d'autre part effectuer la mesure du bruit. Le dipôle sous test se présente alors par l'association en série de la résistance du matériau à étudier et de la résistance des deux contacts de mesure. Le bruit total mesuré est par conséquent le bruit du matériau ajouté au bruit des contacts. Même s'ils présentent une résistance faible devant celle du matériau, les contacts peuvent générer un bruit très élevé, voire plus élevé que celui du matériau. Il est possible de s'affranchir du bruit des contacts et ne mesurer que le bruit du matériau en utilisant une configuration à 4 pointes alignées.

Pour déterminer le bruit en $1/f$ des contacts à partir de cette configuration (cf. Figure 17), nous injectons un courant entre les plots 2 et 3, et nous mesurons le bruit entre les plots 3 et 4. Dans ces conditions, si on suppose qu'aucun courant ne circule entre les plots 3 et 4, le bruit mesuré provient du bruit thermique généré par les résistances de contact R_{c3} et R_{c4} , et de la résistance du matériau R_{34} , ajouté au bruit en $1/f$ généré par la résistance de contact R_{c3} :

$$S_V(f) = 4k_B T (R_{c3} + R_{c4} + R_{34(zno)}) + S_{1/f}(R_{c3}) \quad \text{II.50}$$

Cette configuration permet ainsi de déterminer le bruit en $1/f$ du contact 3.

De la même façon, il est possible de mesurer le bruit en $1/f$ du contact 2 en injectant le courant entre les plots 2 et 3 et en mesurant le bruit en tension entre les plots 1 et 2. Dans ces conditions, si on suppose qu'aucun courant ne circule entre les plots 1 et 2, le bruit mesuré provient du bruit thermique généré par les résistances de contact R_{c1} et R_{c2} , et de la résistance du matériau R_{12} , ajouté au bruit en $1/f$ généré par la résistance de contact R_{c2} :

$$S_V(f) = 4k_B T (R_{c1} + R_{c2} + R_{12(znO)}) + S_{1/f}(R_{c2}) \quad \text{II.51}$$

II-5-2-6 Bruit en 1/f du matériau

L'inconvénient de cette méthode est que les contacts sont ponctuels, par conséquent les lignes de courant ne sont pas uniformes. Il est donc nécessaire d'apporter un facteur de correction aux mesures afin de déterminer le coefficient de bruit C_{us} du matériau.

Dans ce cas, le coefficient de bruit pour une surface unitaire C_{us} est donné par [36] :

$$C_{us} = S_V \frac{L^2 f}{I^2 R_{sh}^2 f_{c0}} \quad \text{II.52}$$

où f_{c0} est un facteur de correction de bruit sans dimension et $L = 3s$ est la distance entre les plots 1 et 4. Lorsque le courant est injecté entre les plots 1 et 4, et la mesure est faite entre les plots 2 et 3 : I_{14} et V_{23} (cf. figure 15), le facteur f_{c0} est égale à 7.06×10^{-2} .

Conclusion

Nous avons, dans un premier temps, décrit dans ce chapitre le processus d'élaboration des couches CIZO par pulvérisation cathodique en RF magnétron. Dans un deuxième temps, nous avons rappelé le principe de différentes techniques de caractérisations structurales (Diffraction des rayons X, spectroscopie Raman), les caractérisations morphologiques (Microscope à balayage électronique, Microscope à force atomique) et optiques (Photoluminescence, Spectroscopie UV-Visible) ainsi que les calculs permettant d'atteindre les constantes physiques telles que: l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption, l'énergie du gap et les constantes diélectriques. Finalement, nous avons présenté les méthodes de caractérisations électriques effectuées sur les échantillons qui sont des mesures en courant continu et des mesures de bruit réalisées en utilisant un dispositif composé de 4 pointes métalliques alignées.

Références Bibliographiques

- [1] B.L. Zhu, X.H. Sun, X.Z. Zhao, F.H. Su, G.H. Li; X.G. Wu, J. Wu, R. Wu, J. Li, “The effects of substrate temperature on the structure and properties of ZnO films prepared by pulsed laser deposition”, *Vacuum*, **82**, 495-500, 2008.
- [2] J.H. Jou, M.Y. Han, “Substrate dependent internal stress in sputtered zinc oxide thin films”, *Journal of Applied Physics*, **71**, 4333-4336, 1992.
- [3] Z. Ghorannevis, E. Akbarnejad, A. Salar Elahi, M. Ghoranneviss, “Application of RF magnetron sputtering for growth of AZO on glass substrate”, *Journal of Crystalline Growth*, **447**, 62–66, 2016.
- [4] Ihsen Mbarek, “Elaboration et caractérisation physique des couches minces de TiO₂ déposées par pulvérisation cathodique”, 2009.
- [5] O. Lupan, T. Pauporté, L. Chow, B. Viana, F.Pellé, L.K. Ono, B. Roldan Cuenya and H. Heinrich, “Effects of annealing on properties of ZnO thin films prepared by electrochemical deposition in chloride medium”, *Applied Surface and Science*, **256**, 1895–1907, 2010.
- [6] L.P. Peng, L. Fang, X.F. Yang, Y.J. Li, Q.L. Huang, F. Wu and C.Y. Kong, “Effect of annealing temperature on the structure and optical properties of In-doped ZnO thin films”, *Journal of Alloys and Compounds*, **484**, 575–579, 2009.
- [7] B.D. Cullity, “Elements of X-ray Diffraction”, Addison-Wesley Publishing Company, Inc. 1978.
- [8] K. Ravichandran, B. Sakthivel, P. Philominathan, “Nanocrystalline transparent SnO₂-ZnO films fabricated at lower substrate temperature using a low-cost and simplified spray technique”, *Crystal Research and Technology*, **45**, 292–298, 2010.
- [9] I. Hotovy, J. Huran, J. Janik, A.P. Kobzev, “Deposition and proprieties of Nickel oxide films produced by DC reactive magnetron sputtering”, *Vacuum*, **51**, 157-160, 1998.
- [10] H.C. Ong, A.X.E. Zhu, G.T. Du, “Dependence of the excitonic transition energies and mosaicity on residual strain in ZnO thin films”, *Applied Physics Letters*, **80**, 941-943, 2002.
- [11] S-Y. Chu, W. Walter, J.-T. Liaw, “Influence of post deposition annealing on the properties of ZnO films prepared by RF magnetron sputtering”, *Journal of*

- European Ceramic Society, **23**, 1593-1598, 2003.
- [12] M. Chen, Z.L. Pei, C. Sun, L.S. Wen, X. Wang, "Surface characterization of transparent conductive oxide Al-doped ZnO films", *Journal of Crystal Growth*, **220**, 254-262, 2000.
- [13] O. Lupan, T. Pauporte, L. Chow, B. Viana, F. Pelle, L.K. Ono, B.R. Cuenya, H. Heinrich, "Effects of annealing on properties of ZnO thin films prepared by electrochemical deposition in chloride medium", *Appl. Surf. Sci.*, **256**, 1895–1907, 2010.
- [14] J. Tauc, A. Menth, "States in the gap", *Journal of Non-Crystalline Solids*, **8-10**, 569-585, 1972.
- [15] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouna, M. Troyon, "Structural, optical and cathodoluminescence characteristics of undoped and tin-doped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis", *Materials Chemistry and Physics*, **80**, 438-445, 2003
- [16] J. C. Manificier and J. P. Fillard, "Deposition of In₂O₃-SnO₂ layers on glass substrates using a spraying method", *Thin Solid Films*, **77**, 67-80, 1981.
- [17] J.C. Manificier, J. Gasio, J.P. Fillard, "A simple method for the determination of the optical constant n, k and the thickness of a thin film", *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, **9**, 1002-1004, 1976.
- [18] J. Mass, P. Bhattacharya, R.S. Katiyar, "Effect of high substrate temperature on Al-doped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition", *Materials Science and Engineering: B*, **103**, 9-15, 2003.
- [19] R. Swanepoel, "Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon", *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, **16**, 1214-1222, 1983.
- [20] R. Swanepoel, "Determination of surface roughness and optical constants of inhomogeneous amorphous silicon", *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, **16**, 1214-1222, 1983.
- [21] R. Swanepoel, "Determination of surface roughness and optical constants of inhomogeneous amorphous silicon films", *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, **17**, 896-903, 1984.
- [22] H.G. Tompkins, W.A. McGahan, "Spectroscopic Ellipsometry and Reflectometry", John Wiley & Sons Inc., 1999.

- [23] M.A. Omar, “Elementary Solid State Physics”, Addison-Wesley Publishing Company, 1993.
- [24] A.K. Wolaton, T.S. Moss, “Determination of refractive index and correction to effective electron mass in PbTe and PbSe”, Proc. Phys. Soc. **81**, 509–513, 1963.
- [25] M. Sessa Reddy, K.T. Ramakrishna Reddy, B.S. Naidu, P.J. Reddy, “Optical constants of polycrystalline CuGaTe₂ films”, Optical Materials, **4**, 787–790, 1995.
- [26] F. Gervais, “Optical conductivity of oxides”, Mater. Sci. Eng., **R39**, 29–92, 2002.
- [27] Xuhu Yu, Jin Ma, Fong Ji, Yuheng Wang, “Thickness dependance of properties of ZnO:Ga films deposited by rf magnetron sputtering” , Applied Surface Science, **245**, 310-315, 2005.
- [28] S.L. Rumyantsev, N. Pala, M.S. Shur, M.E. Levinshstein, R. Gaska, M.A. Khan, G.Simin, “Generation-recombination noise in GaN-based devices”, International Journal of High Speed Electronics and Systems, **14**, 175-195, 2004.
- [29] H.B. Callen, T.A. Welton, “Irreversibility and generalized noise”, Phys. Rev. **83**, 34-40, 1951
- [30] J.R. Shrieffer, “In Semiconductor Surface Physics”, edited by R.H. Kingston, University of Pennsylvania Press, Philadelphia, Pennsylvania, **55**, 1957.
- [31] P. Dutta, P. Dimon, P.M. Horn, “Energy scales for noise processes in metals”, Physical Review Letters, **43**, 646-649, 1979.
- [32] A. K. Raychaudhuri, “Measurement of 1/f noise and its application in materials science”, Current Opinion in Solid State and Materials Science, **6**, 67-85, 2002.
- [33] F.N. Hooge, “1/f noise is no surface effect”, Physics Letters A. **29**, 139-140, 1969.
- [34] L.K. J. Vandamme, H.J. Casier, “The 1/f noise versus sheet resistance in poly-Si is similar to poly-SiGe resistors and Au-layers”, Proc. 34th ESSDERC, IEEE Piscataway, NJ, USA (IEEE Catalog number: 04EX851), 365-368, 2004.
- [35] G. Leroy, “Etude et réalisation d’un banc de mesure de bruit basse fréquence de 10 Hz à 1 MHz”, Thèse de l’Université du Littoral Côte d’Opale, 2002.
- [36] L. K. J. Vandamme, G. Leroy, Analytical Expressions for Correction Factors for Noise Measurements with a Four-Point Probe, Fluctuation and Noise Letters **6** (2) (2006) L161-L178.

Chapitre III :

Etude de l'effet de l'épaisseur et du recuit sur les propriétés physiques des films CIZO

Introduction

Ce chapitre est dédié à l'étude de l'effet de l'épaisseur (de 50 à 450 nm) sur les différentes propriétés structurales, morphologiques et optiques de couches minces de ZnO co-dopé par $Co_{2\%}$ et $In_{1\%}$ (CIZO) non recuites et recuites. Une corrélation entre les différents résultats est présentée. Des caractérisations électriques sont réalisées sur les couches minces CIZO recuites : les mesures en courant continu et les mesures de bruit en basse fréquence.

I- Effet de l'épaisseur de CIZO non recuit

Dans le but d'étudier l'effet de l'épaisseur de la couche CIZO sur ses propriétés physico-chimiques, nous avons élaboré une série d'échantillons de CIZO sur des substrats de verre dans les mêmes conditions (cf. Chapitre II, p.34), en faisant varier le temps de dépôt de 143 s à 1286 s et ainsi obtenir des couches de 50 à 450 nm d'épaisseur. Les autres paramètres de dépôts restent fixés. Le tableau 1 reprend les épaisseurs des couches de CIZO élaborées en fonction du temps de dépôt. A noter que dans cette étude, les couches n'ont subi aucun recuit.

Tableau 1. Temps de dépôt et épaisseur de nos échantillons (Série 1-a)

Temps de dépôt (s)	143	429	714	1000	1286
Epaisseur (nm)	50	150	250	350	450

I-1 Propriétés morphologiques: Microscopie à Force Atomique

Une étude qualitative des propriétés morphologiques des surfaces des films minces élaborés ont été analysées en utilisant la technique de Microscopie à Force Atomique (AFM). Les images obtenues sont présentées sur la figure 1. On note particulièrement, une structure éponge à faibles épaisseurs. Quand l'épaisseur augmente, la taille des grains augmente, la couche est plus homogène, plus dense et les grains ont une forme sphérique. Cette évolution peut être liée soit à la différence des structures et des conductibilités thermiques entre le substrat et la couche CIZO déposée, soit au processus de pulvérisation cathodique en radio fréquence. En effet, le réarrangement des

atomes à la surface des films est lié à l'augmentation de la mobilité des atomes qui dépend de l'énergie des ions d'Argon [1].

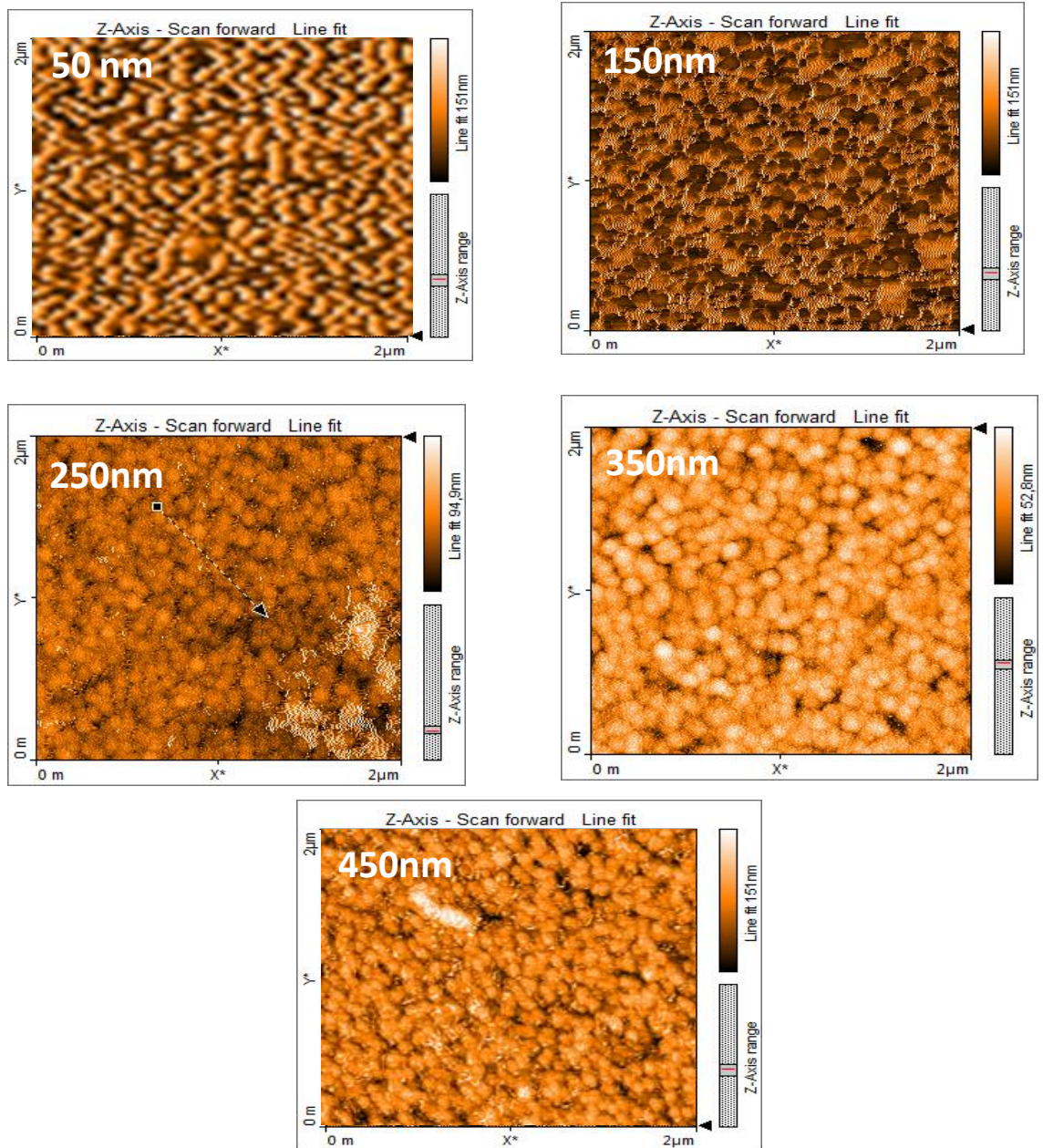


Figure 1. Images 2D des couches minces de ZnO co-dopé $\text{Co}_{2\%}$ et $\text{In}_{1\%}$

I-2 Propriétés vibrationnelles : Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique très utile pour étudier les propriétés vibrationnelles des matériaux à large bande interdite tels que ZnO (nanoparticules et

films minces) et explorer leurs qualités [2]. Le ZnO cristallise dans le système hexagonal de type wurtzite avec le groupe d'espace C_{4v}^6 . Ainsi, les modes de vibration Raman actifs sont: $A_1 + 2E_2 + E_1 + 2B_1$ [3], où A_1 et E_1 sont des modes polaires liés à des mouvements d'atomes parallèles et perpendiculaires à l'axe c , respectivement. Chacun de ces modes est divisé en un mode optique transverse (TO) et un mode optique longitudinal (LO) [4, 5]. Alors que les deux modes non polaires E_2 (low) et E_2 (high) sont associés aux vibrations des sous-réseaux de Zn et de l'oxygène respectivement. Les modes B_1 sont inactifs en Raman. La figure 2 décrit les spectres Raman à la température ambiante des échantillons d'épaisseurs 50, 150, 250, 350 et 450 nm, dans la plage de [70 à 900 cm^{-1}].

Le pic principal situé à environ 490 cm^{-1} est attribué au mode E_2 (high) qui est la bande caractéristique de ZnO en phase Wurtzite. Sa faible largeur indique la bonne cristallinité des couches CIZO notamment pour les plus épaisses.

Les faibles pics situés entre 350 et 450 cm^{-1} sont associés aux modes A_1 (TO) et E_1 (TO) respectivement, qui sont les modes optiques de premier ordre caractéristiques du ZnO de phase Wurtzite. Les pics observés à 201, 340 cm^{-1} sont attribués à $2E_2$ (low) et à la combinaison (E_2 (high) - E_2 (low)), qui sont des caractéristiques du second ordre dues à des processus multi-phonon. De plus, aucun pic Raman supplémentaire n'apparaissait dans les spectres des couches de ZnO, ce qui indique l'absence de phases secondaires.

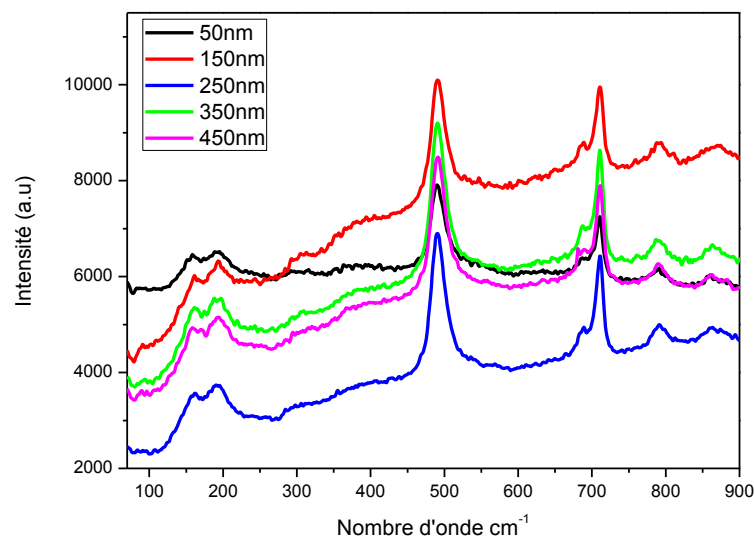


Figure 2. Spectres Raman des couches minces CIZO de différentes épaisseurs

I-3 Propriétés optiques : Photoluminescence

La figure 3 présente les spectres de photoluminescence de CIZO, enregistrés à 300 K.

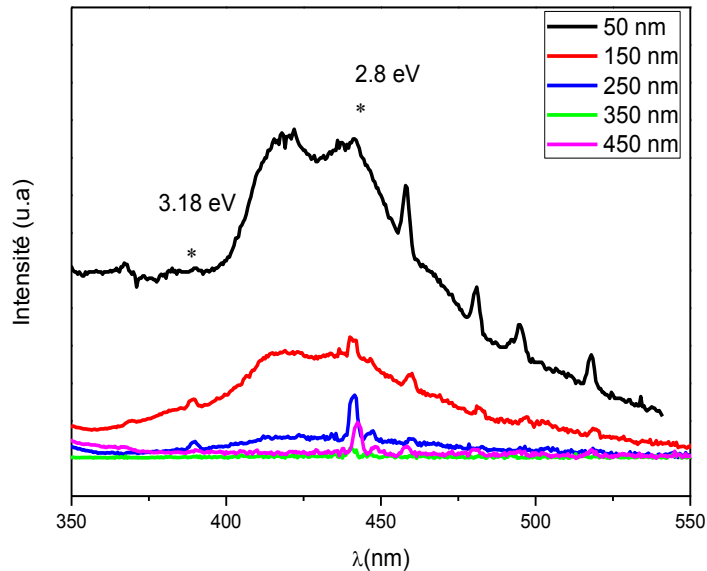


Figure 3. Spectres de photoluminescence des couches minces CIZO de différentes épaisseurs

Nous remarquons pour toutes les couches CIZO, une faible émission dans l'UV à 389 nm (3,18 eV). Ce pic est attribué à la transition directe de la bande de conduction vers la bande de valence [5].

La présence de défauts profonds et peu profonds dans la bande interdite entraîne des émissions à différentes longueurs d'ondes formant une large bande d'émission dans le visible (400-500 nm). L'origine de ces émissions est communément associée à des états localisés formés en queues de bande aux frontières de la bande interdite dans les bandes de valence et de conduction [6,7]. Ces états localisés sont reliés à la présence de plusieurs types de défauts dans les couches minces de CIZO, dont le type dépend de la qualité structurale et des conditions de croissance [8].

Nous remarquons une diminution nette de l'intensité de la bande d'émission dans le visible en fonction de l'épaisseur de la couche. Cette évolution peut être due à l'amélioration de la qualité cristalline avec l'épaisseur de la couche. Cependant, le pic situé à 2,8 eV, attribué à une émission dans le bleu, persiste même dans les couches les plus épaisses. Il peut être associé à des recombinaisons radiatives dues à des transitions

d'un niveau donneur introduit par les atomes de Zn en interstitiels vers un niveau accepteur introduit par des lacunes de Zinc dans la structure [5]. Certains auteurs ont observé une émission dans bleu et l'ont attribué à une transition d'un niveau donneur situé au-dessous la bande de conduction créé par les lacunes d'Oxygène vers le maximum de la bande de valence [9]. Ils ont montré que ce niveau donneur peu profond est localisé au-dessous la bande de conduction de 0,3 à 0,5 eV.

L'évolution des spectres PL des couches élaborées peut nous renseigner sur les défauts liés à la qualité cristalline. Pour cela nous avons envisagé d'étudier l'effet de recuit sur la qualité cristalline et les propriétés physico-chimiques de nos couches.

II- Effet de l'épaisseur de CIZO recuit

Dans cette étude, nous avons repris les échantillons élaborés et étudiés au paragraphe I, p. 68 que nous avons recuit. La température de recuit est fixée à 400 °C sous atmosphère N_2 et H_2 pendant 10 minutes pour stabiliser la structure du matériau et obtenir ainsi des couches minces de CIZO de bonne qualité

II-1 Caractérisation structurale: DRX

La caractérisation structurale par diffraction des RX est réalisée à l'aide d'un diffractomètre RX : Bruker D8 Advanced. La radiation X utilisé est la raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre de longueur d'onde égale à 1,5406 Å. La figure 4 regroupe les diffractogrammes X des couches minces CIZO de différentes épaisseurs. Pour toutes les couches minces de CIZO, nous signalons la présence d'un pic situé à 34 ° relatif à la raie [002], de forte intensité révélant que les films ont une structure hexagonale wurtzite et que les cristallites sont orientés préférentiellement suivant l'axe c perpendiculaire au substrat. La croissance orientée suivant la direction [002] des cristallites de CIZO déposés sur des substrats de verre a déjà été observée par d'autres auteurs. D'autre part, nous notons l'absence de pics supplémentaires de phases d'impuretés d'oxydes de types In_2O_3 , Co_xO_y dans ces couches [10]. Des études similaires sur l'effet de l'épaisseur pour des couches minces Co-dopées [11, 12] montrent que la structure de telles couches reste inchangée.

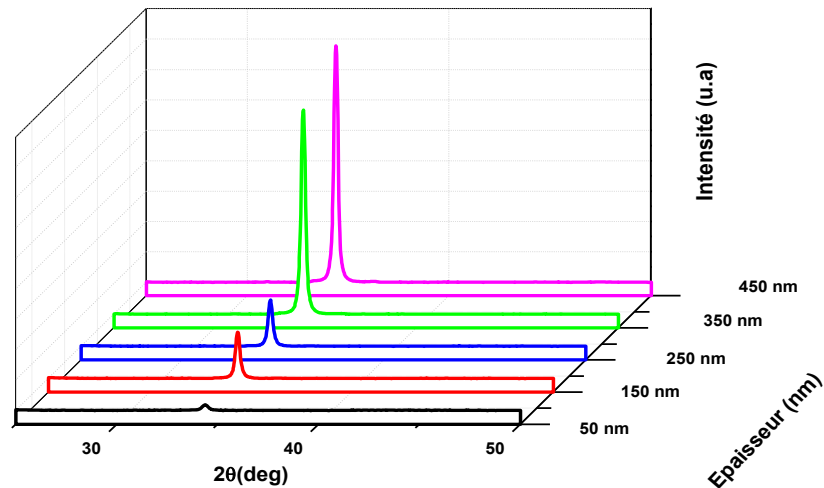


Figure 4. Diffractogrammes de RX des couches minces de ZnO co-dopé avec Co et In à différents épaisseurs

La figure 5 représente l'évolution de l'intensité du pic (002) en fonction de l'épaisseur. Nous notons l'augmentation de l'intensité avec l'épaisseur des couches. Ceci indique qu'il y a une amélioration de la cristallinité de la couche. Ces résultats sont en bon accord avec des travaux antérieurs [13, 14]. En effet, lorsque la couche commence à croître, de nombreux centres de nucléation et de petites cristallites sont formés et par suite la cristallinité des films est améliorée avec l'augmentation de l'épaisseur, et la taille de grains augmente également.

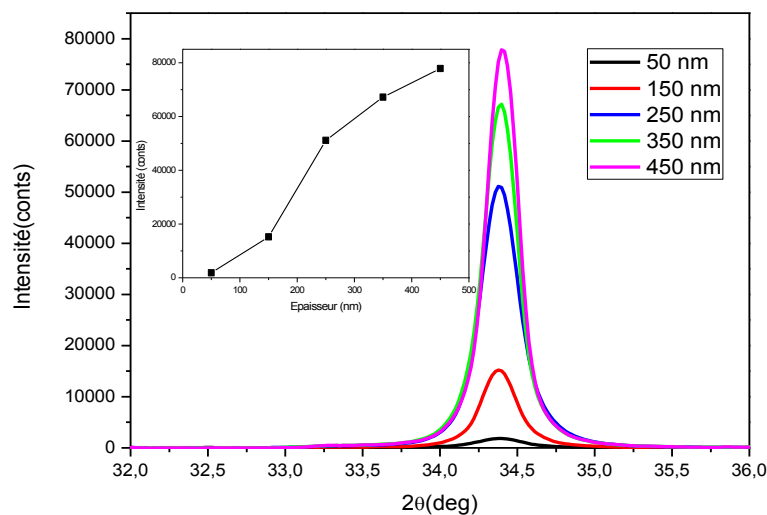


Figure 5. Evolution de l'intensité du pic (002) des couches minces CIZO à différentes épaisseurs

Les paramètres microstructuraux, D_c (taille de cristallites), δ (la densité de dislocations), ε (déformation), σ (contraintes résiduelles) et α (probabilité de défauts d'empilement) des couches CIZO sont calculés à partir de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (002). Les valeurs obtenues sont tracées, en fonction de l'épaisseur des couches, sur les figures 6, 7 et 8.

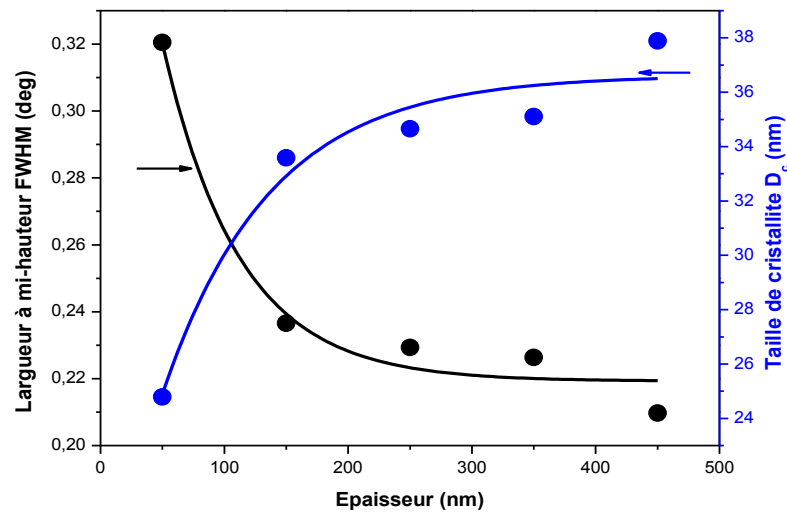


Figure 6. Variations de la largeur à mi-hauteur FWHM et la taille des cristallites en fonction de l'épaisseur

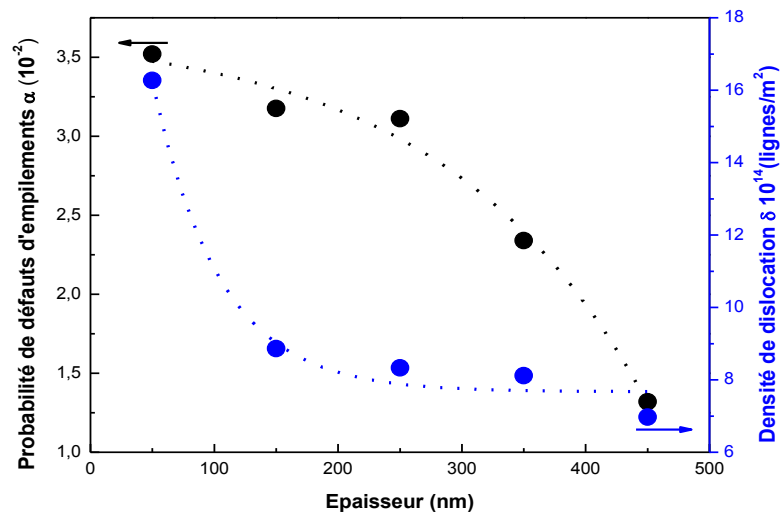


Figure 7. La probabilité de défauts d'empilement et la densité de dislocation en fonction de l'épaisseur

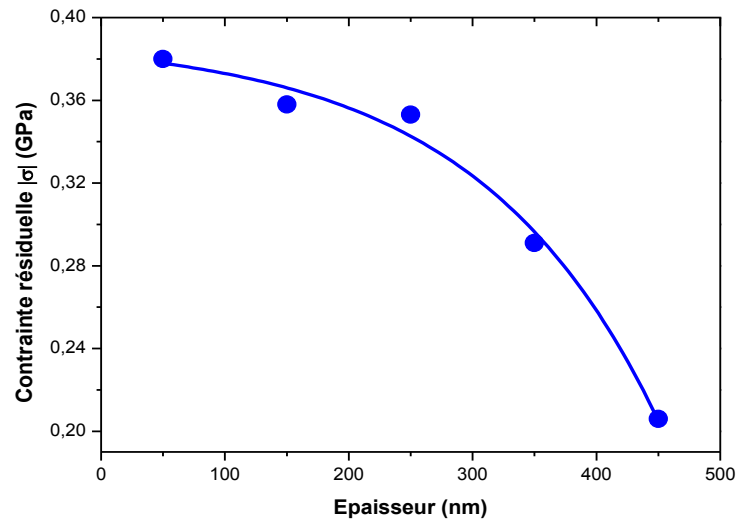


Figure 8. Contrainte résiduelle en fonction de l'épaisseur

L'augmentation de la taille des cristallites montre une amélioration de la cristallinité des couches minces de CIZO, cette augmentation est accompagnée par la diminution des défauts d'empilements. La couche épaisse 450 nm présente la plus grande taille de cristallite 38 nm et la plus faible valeur de la densité de dislocation $6,968 (10^{14} \text{ ligne}/\text{m}^2)$. Ce qui confirme que la couche d'épaisseur 450 nm présente la meilleure qualité cristalline.

En notant que l'épaisseur du film était contrôlée en faisant varier le temps de croissance avec une vitesse de dépôt fixe, on s'attend à ce que les films les plus épais aient des intensités de pic plus élevées, des tailles de cristallites plus élevées et des valeurs FWHM plus faibles. Résultats en accord avec ceux de Lei Zhang et al [16].

L'évolution du paramètre de maille c des couches minces CIZO en fonction de l'épaisseur est reporté dans le tableau 2. En effet, le paramètre de maille c a été calculé en utilisant la loi de Bragg et à partir du pic (002) du diffractogramme RX (figure 4). On note une diminution du paramètre de maille c accompagnée d'une augmentation de la contrainte résiduelle σ quand l'épaisseur augmente. Pour les différentes épaisseurs, nous remarquons que, le paramètre de maille c prend des valeurs plus grandes que celle du ZnO sans contrainte ($c_0 = 5,206 \text{ \AA}$) [15]. Ceci prouve que les couches élaborées subissent une contrainte selon l'axe c . Lorsque l'épaisseur augmente, la contrainte résiduelle diminue (voir figure 8), montrant une relaxation partielle des couches les plus épaisses. La figure 7 illustre l'évolution de la densité de dislocation δ et la probabilité de

défauts d'empilement α en fonction de l'épaisseur. On observe nettement, la diminution de la densité de dislocation δ de $16,266 (10^{14} \text{ ligne}/\text{m}^2)$ à $6,968 (10^{14} \text{ ligne}/\text{m}^2)$ et aussi la diminution de la probabilité de défauts d'empilement α de $3,520 \cdot 10^{-2}$ à $1,320 \cdot 10^{-2}$ avec l'augmentation de l'épaisseur de 50 nm jusqu'à 450 nm. Ceci est un signe de l'amélioration de la qualité cristalline. Toutes les valeurs calculées sont résumées dans le tableau 2.

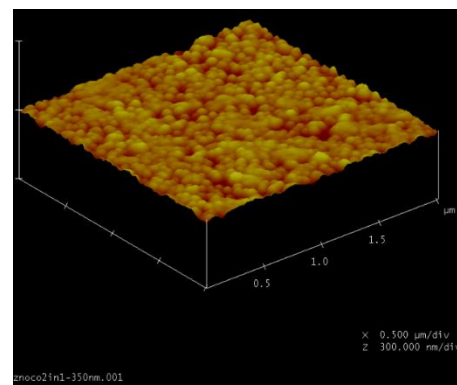
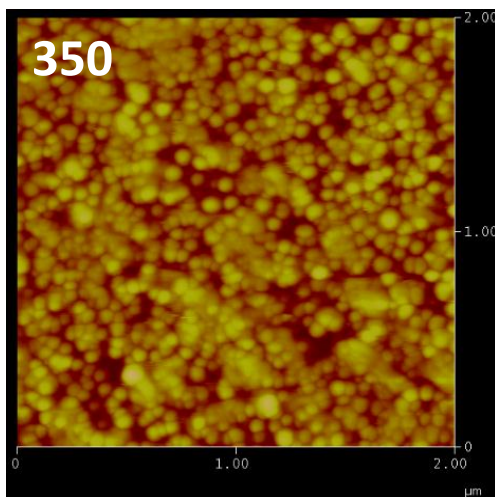
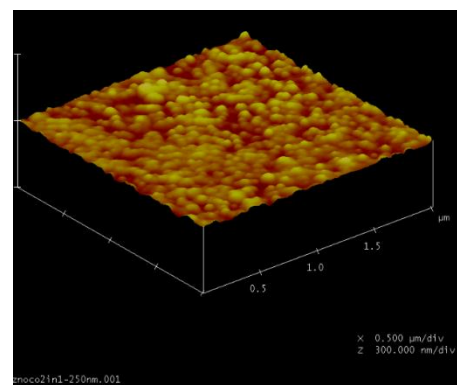
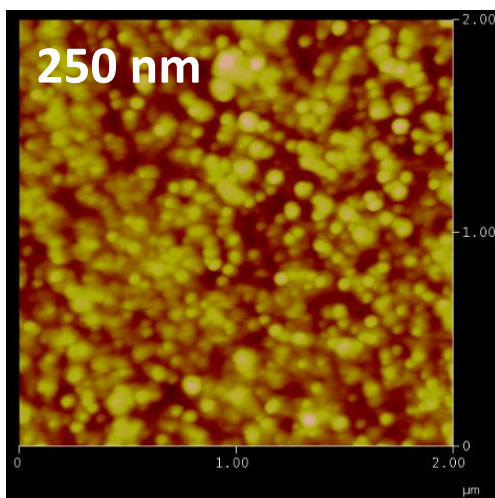
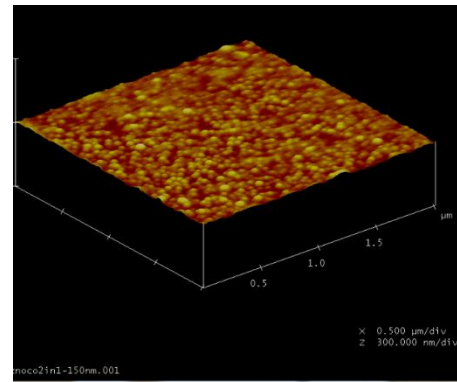
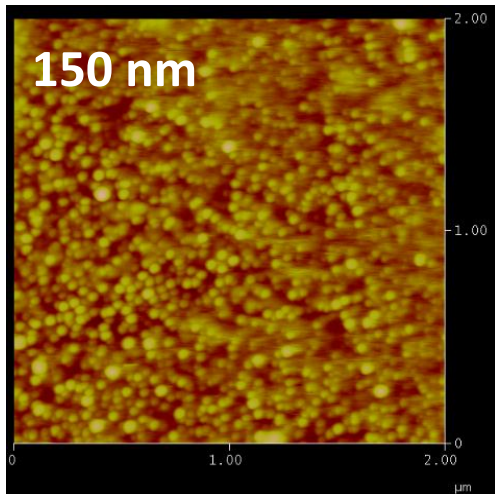
Le recuit thermique à $400 \text{ }^\circ\text{C}$ effectué sous atmosphère N_2 et H_2 , après le dépôt des films, favorise l'incorporation des particules de Co et In dans le réseau de ZnO. Puisque le rayon ionique de $Co^{2+} (0,72 \text{ \AA})$ est proche de celui de $Zn^{2+} (0,74 \text{ \AA})$, les inclusions de Co ne devraient pas causer de changements structurels tangibles. D'autre part, le rayon ionique de $In^{3+} (0,80 \text{ \AA})$, est supérieur à Zn^{2+} , et la liaison covalente $In - O (2,10 \text{ \AA})$ est plus longue que celle de $Zn - O (1,97 \text{ \AA})$. Par conséquent, l'introduction d'ions In^{3+} peut provoquer une dilatation du réseau. Ceci est cohérent avec les valeurs obtenues du paramètre de maille c , qui sont toutes supérieures à c_0 .

Tableau 2. Les paramètres cristallographiques des films minces CIZO élaborés sur substrat de verre à différentes épaisseurs.

Epaisseur (nm)	50	150	250	350	450
$2\theta(deg)$	34,377	34,381	34,382	34,391	34,404
$d_{hkl}(nm)$	2,607	2,607	2,607	2,606	2,605
$\beta(deg)$	0,320	0,236	0,229	0,226	0,210
$c(\text{Å})$	5,215	5,214	5,214	5,213	5,211
$\alpha(10^{-2})$	3,520	3,176	3,111	2,339	1,320
$D_c(nm)$	24,795	33,588	34,650	35,102	37,883
$\delta(10^{14} \text{ ligne}/m^2)$	16,266	8,864	8,329	8,116	6,968
$\varepsilon(10^{-4})$	25,862	19,071	18,505	18,257	16,958
$\sigma(GPa)$	-0,380	-0,358	-0,353	-0,291	-0,206

II-2 Caractérisation morphologique

Les propriétés de surface des films TCO influencent leurs propriétés physiques sollicitées pour les applications photovoltaïques. Une caractérisation morphologique des couches minces CIZO élaborées sur substrat de verre avec différentes épaisseurs, est réalisée par Microscope à Force Atomique (AFM). La figure 9 montre les images AFM 2D et 3D de dimensions ($2\mu m \times 2\mu m$), des couches CIZO de différentes épaisseurs. Elles montrent une répartition uniforme en forme et en taille des grains sur la surface des films. On note une structure colonnaire des couches avec une orientation parallèle à c de plus en plus uniforme avec l'augmentation de l'épaisseur. Les couches minces de CIZO sont plus rugueuses, plus denses et plus homogène avec l'augmentation de l'épaisseur.



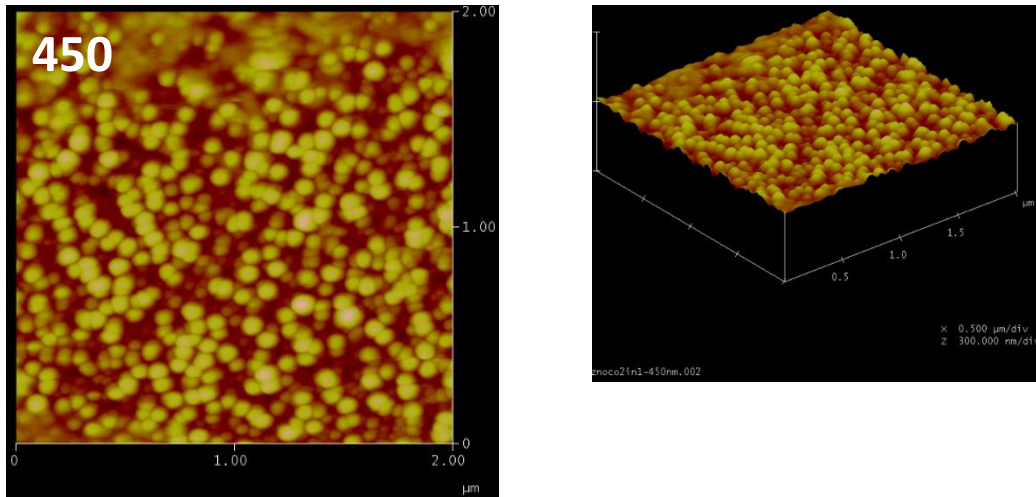


Figure 9. Images AFM 2D et 3D des couches CIZO de différentes épaisseurs

A partir des images AFM de la figure 9, nous avons estimé la rugosité des surfaces des films CIZO (entre 4,309 nm à 11,392 nm). Les valeurs obtenues sont représentées en fonction de l'épaisseur (figure 10).

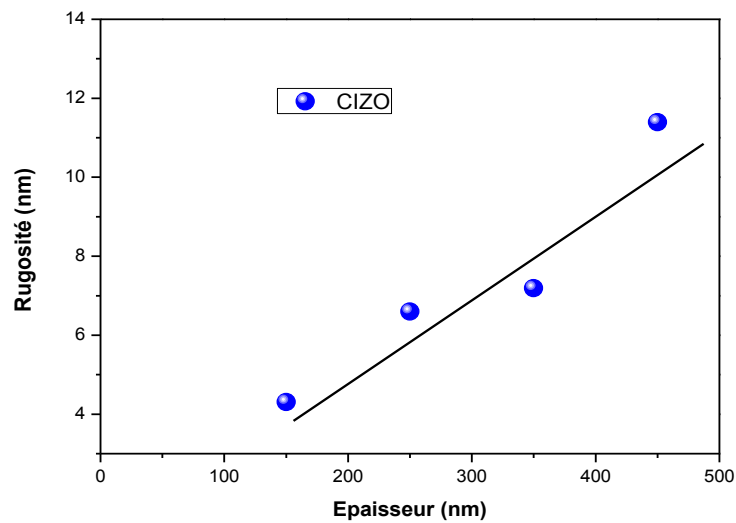


Figure 10. La rugosité des surfaces CIZO en fonction de l'épaisseur

La taille des grains des films CIZO a été mesurée à partir des images par AFM. Les valeurs sont regroupées dans le tableau 3. On remarque une augmentation de la taille des grains avec l'augmentation de l'épaisseur.

Sur la figure 11 nous présentons des micrographes MEB des films minces CIZO à différentes épaisseurs. La taille des grains des films CIZO a été mesurée par MEB.

Les résultats sont résumés dans le tableau 3, où on voit nettement que le film d'épaisseur 450 nm présente la meilleure cristallinité avec une taille de grain moyenne d'environ 80 nm (voir figure 12).

Le tableau 3 montre que, les valeurs moyennes de la taille de grains sont légèrement différentes d'un instrument à l'autre. Mais, la taille des grains augmente progressivement avec l'augmentation de l'épaisseur dans les deux cas.

D'autre part, l'amélioration de la diffusion des espèces pulvérisant pendant un temps de dépôt élevé conduit à l'amélioration de la cristallinité du film et à l'augmentation de la taille des grains, indiquant une surface lisse ainsi qu'une très bonne homogénéité du film déposé [18]. Des résultats similaires ont été observés pour les films minces GFZO [19] et GZO [20].

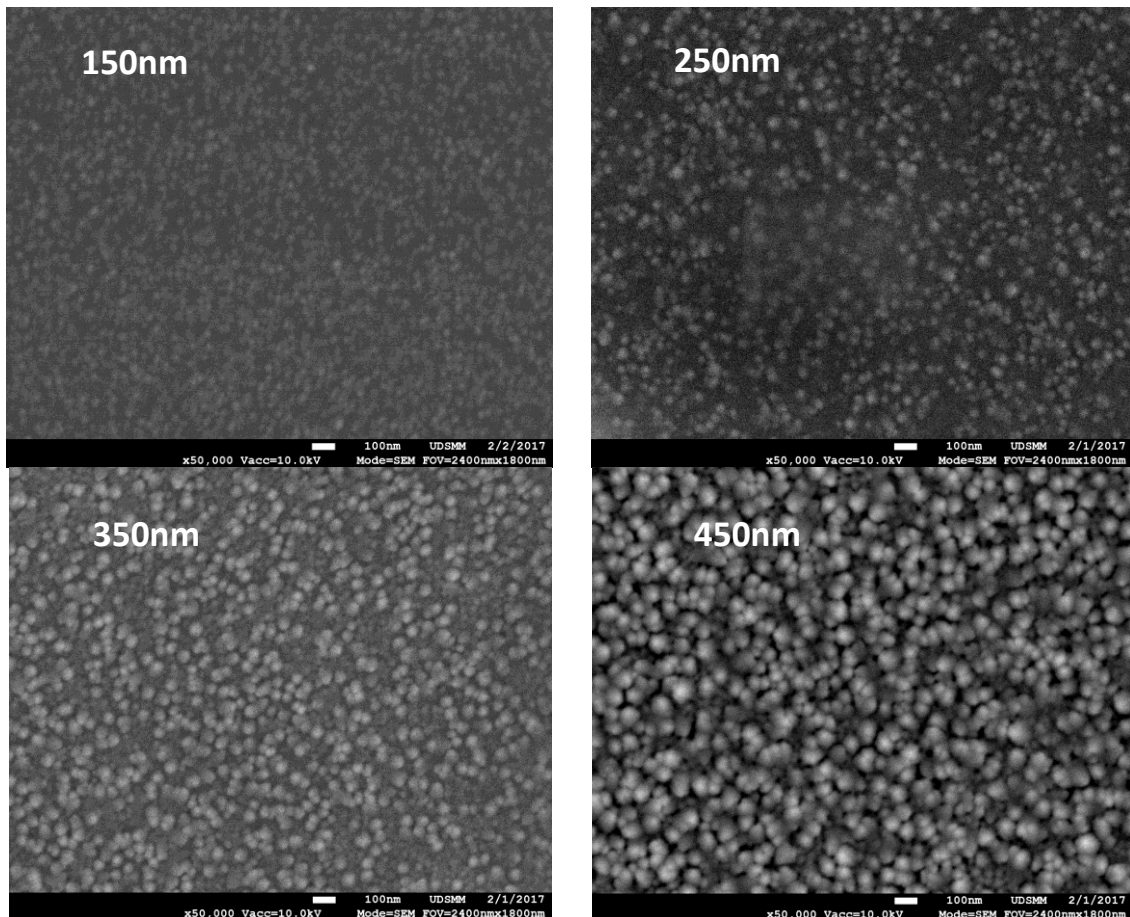


Figure 11. Micrographies SEM de couches minces CIZO en fonction des épaisseurs

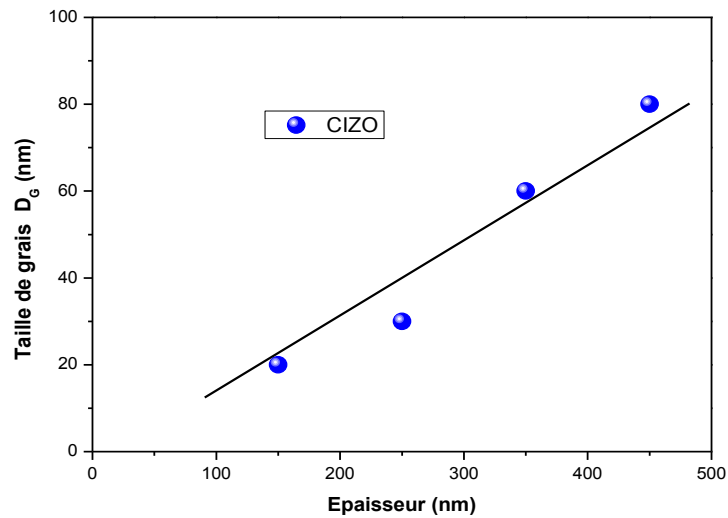


Figure 12. Evolution de la taille moyenne des grains des couches minces CIZO, calculées à partir des images MEB en fonction de l'épaisseur

Tableau 3. La rugosité RMS et la taille des grains D_G des couches minces CIZO

Epaisseur (nm)	150	250	350	450
Rugosité (nm)	4,309	6,601	7,193	11,392
Taille des grains MEB (nm)	20	30	60	80
Taille des grains AFM (nm)	34	45	47	55

II-3 Caractérisations par spectroscopie Raman

La figure 13 présente les spectres Raman enregistrés à température ambiante pour les couches minces CIZO à diverses épaisseurs dans la gamme des nombres d'onde de 200 à 600 cm^{-1} . La longueur d'onde de l'excitation est de 633 nm. Une déconvolution gaussienne des bandes larges est réalisée pour toutes les couches.

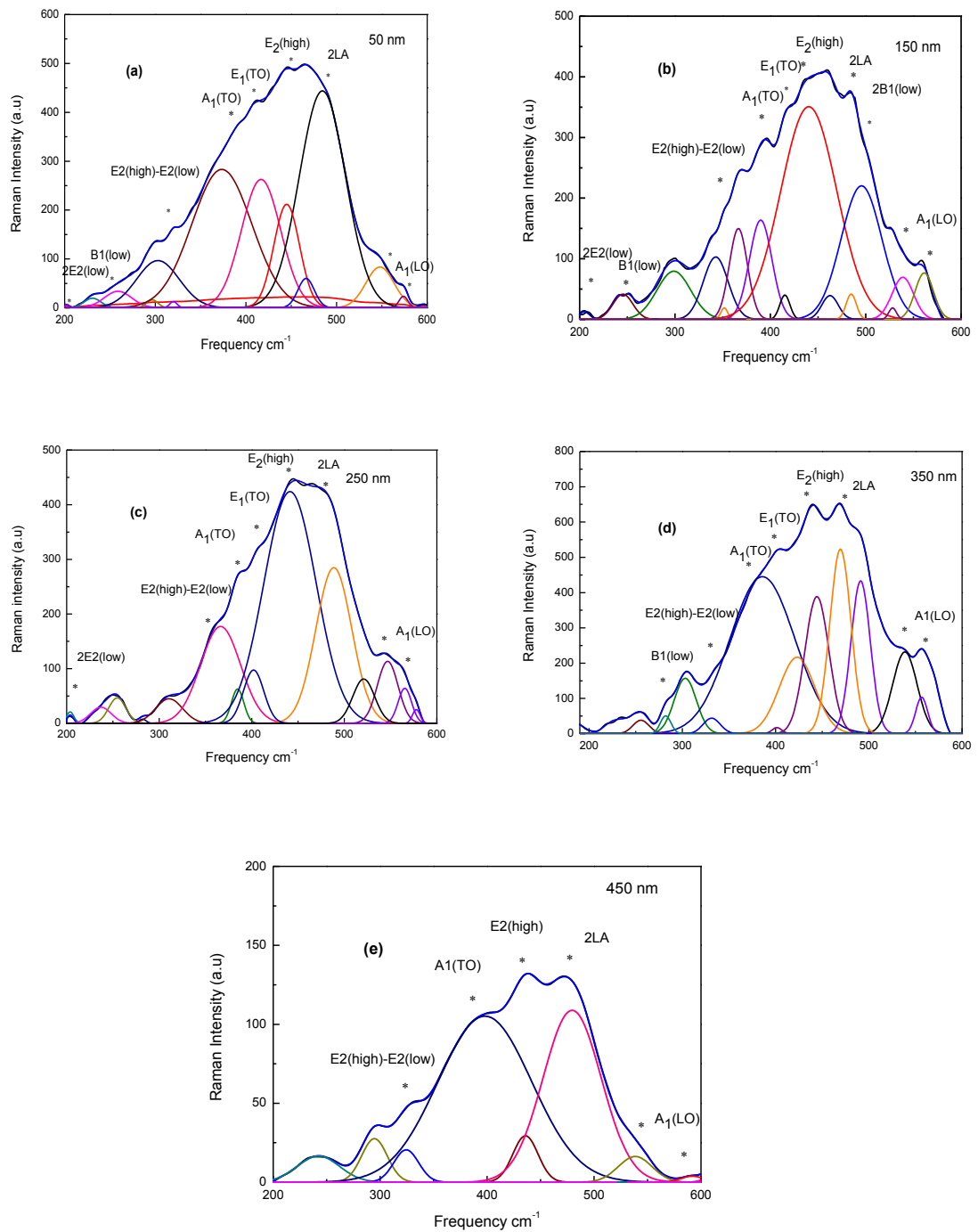


Figure 13.(a-e) Multi-modes possibles obtenus par déconvolution gaussienne sur les spectres Raman de CIZO

Sur les spectres Raman, on note la présence de la deuxième harmonique du mode non-polaire situé à 203cm^{-1} connu pour $2E_2(\text{low})$, qui sont des caractéristiques de second ordre causés par des processus multi-phonons [21]. La bande caractéristique de la phase wurtzite de ZnO apparaît à environ 439cm^{-1} , elle correspond au mode E_2

(high), [22]. Sur la figure 13, ce mode E2 (high) des films minces CIZO est observé à 445 cm^{-1} , 440 cm^{-1} , 441 cm^{-1} , 443 cm^{-1} et 446 cm^{-1} pour l'épaisseur 50 nm, 150 nm, 250 nm, 350 nm et 450 nm respectivement. Il est ainsi décalé de 1 cm^{-1} , 3 cm^{-1} , 4 cm^{-1} , 5 cm^{-1} et de 7 cm^{-1} par rapport à sa position pour le ZnO massif. En conséquence, le décalage du mode E2 (high) est supposé être associé à des défauts structurels intrinsèques dans les films de CIZO. En effet, l'analyse par DRX, a montré une évolution des défauts en fonction de l'épaisseur.

Les pics observés autour de 320 cm^{-1} et 365 cm^{-1} peuvent être affectés au mode différence entre les fréquences E2 (high) et E2 (low). Ensuite, le mode de vibration 2LA est remarqué sur tous les films minces, ce mode est à peu près LA, il varie de 470 à 488 cm^{-1} et évolue vers des fréquences plus basses de 13 cm^{-1} et les hautes fréquences de 5 cm^{-1} . Ceci peut être attribué à sa localisation entre deux modes 455 cm^{-1} et 492 cm^{-1} générés par un très mince film SiO_2 formé entre le film mince de ZnO et le substrat de verre amorphe [4]. De plus, un large pic localisé en 540 cm^{-1} est dévê à cause du trouble du réseau et des défauts interstitiels du Zn et des défauts apparentés à O [23]. De la figure 13, on voit bien, le mode optique longitudinal A1 (LO) apparaît entre 560 cm^{-1} et 590 cm^{-1} pour tous les échantillons. Ce mode est associé aux défauts de O-vacance, Zn-interstitiel et les porteurs [24].

II-4 Caractérisations optiques

II-4-1 Spectres de transmission et de réflexion

Dans cette partie, on s'intéresse aux mesures de transmittance, de réflectance et de l'absorbance optique en fonction de la longueur d'onde dans la gamme spectrale 360 à 1100 nm. Les courbes des figures 14 et 15 représentent les différents spectres de transmittance et de réflectance des couches minces de CIZO élaborés. Les spectres d'absorbance des couches minces de CIZO élaborées sont représentés sur la figure 16.

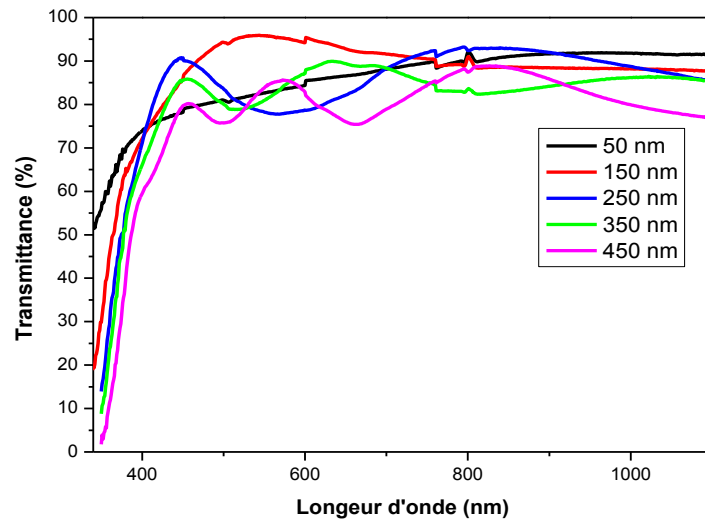


Figure 14. Spectres de transmittance dans le domaine UV-Vis-PIR des couches minces de CIZO de diverses épaisseurs

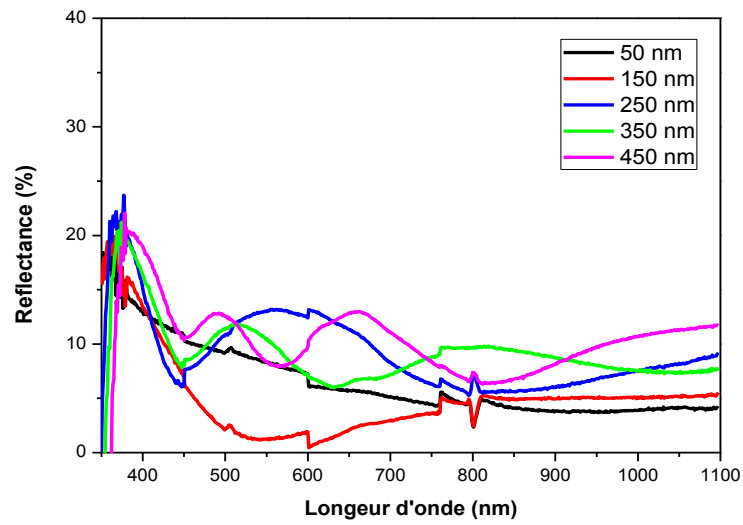


Figure 15. Spectres de réflectance dans le domaine UV-Vis-PIR des couches minces de CIZO de diverses épaisseurs

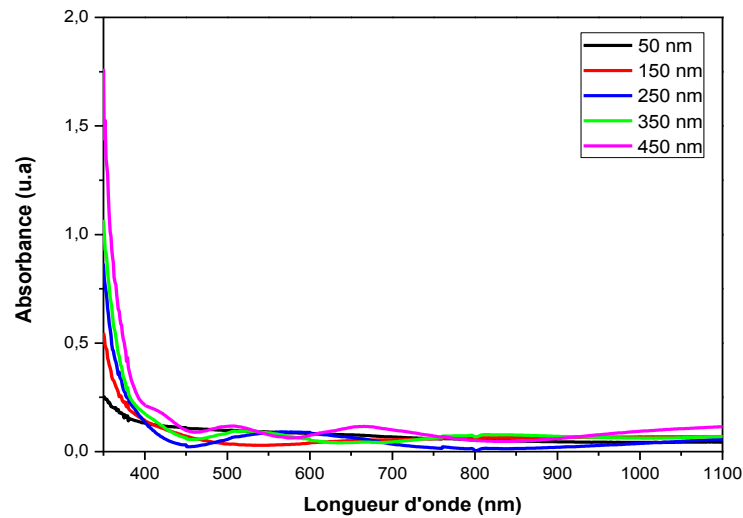


Figure 16. Spectres d'absorption dans le domaine UV-Vis-PIR des couches minces de CIZO de diverses épaisseurs

Tous les films CIZO présentent une forte absorption UV fondamentale, et une transparence importante dans la région visible et proche Infrarouge, des propriétés recommandées pour des applications en tant qu'électrodes transparentes. De plus, les spectres de transmittance des films d'épaisseurs élevées (>150nm) présentent des oscillations similaires aux phénomènes d'interférences par une lame à faces parallèles, montrant que ces couches sont homogènes et de surfaces faiblement rugueuses, formant ainsi de bons candidats pour les dispositifs optoélectroniques [25, 26].

A partir de notre étude, on distingue deux régions très importantes pour l'oxyde de zinc co-dopé $Co_{2\%}$ et $In_{1\%}$.

- Une première région est celle de forte transparence pour les longueurs d'ondes supérieures à 400 nm. Nous notons que la transmission est de l'ordre de 75% à 96%. Ceci confère le caractère de transparence dans le visible et le proche infrarouge pour les couches minces de CIZO à épaisseurs élevées.
- Une deuxième région est celle de forte absorbance correspond à l'absorption fondamentale ($\lambda < 400 \text{ nm}$) dans les films. Ceci montre que ces films peuvent servir comme des filtres optiques dans l'ultraviolet. Cette absorption est due à la transition électronique bande à bande (de la bande de valence à la bande de conduction).

Sur la figure 15, les spectres de réflexion des différentes couches minces de CIZO à différentes épaisseurs confirment la faible réflexion optique (1% - 20%) en fonction de l'épaisseur.

D'autre part, l'absorbance dans la région UV augmente remarquablement quand l'épaisseur des films augmente (figure 16). Les raies d'absorption optiques dans la région visible de 600 à 800 nm, correspondent à des transitions inter-ioniques d-d * des ions Co^{2+} à fort spin coordonnés par des sites Zn^{2+} à substitution tétraédrique dans le réseau hôte ZnO [31].

II-4-2 Coefficient d'absorption et d'extinction

À l'aide des spectres de transmittance dans le domaine spectral de forte absorption, nous avons calculé le coefficient d'absorption α des films minces CIZO, en utilisant la formule (II.14). Les données du coefficient d'absorption α peuvent être analysées pour déterminer le coefficient d'extinction k à différentes longueurs d'onde. $k(\lambda)$ étant la partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe, caractérisant les pertes optiques dans le milieu.

La figure 17.a représente la variation du coefficient d'absorption $\alpha(\lambda)$ des couches minces CIZO à différentes épaisseurs. On remarque que le coefficient d'absorption $\alpha(\lambda)$ est fortement dépendant de la longueur d'onde dans l'UV, mais il reste sensiblement constant dans le domaine du visible et proche Infrarouge (400-1100 nm) (cf. figure 17.a). Sur cette figure, il est clair que les différentes couches ont un coefficient d'absorption $\alpha(\lambda)$ assez élevé situé entre 10^4 cm^{-1} et 10^5 cm^{-1} dans la gamme spectrale 300 à 1100 nm. Ce résultat s'avère intéressant vu l'importance que présente le coefficient d'absorption $\alpha(\lambda)$ dans le rendement des cellules photovoltaïques.

Evidemment, compte tenu de son expression mathématique, le coefficient d'extinction $k(\lambda)$ suit la même évolution que le coefficient d'absorption $\alpha(\lambda)$ comme indiqué sur la figure 17.b. Nous constatons que pour toutes les couches le coefficient d'extinction k décroît avec la longueur d'onde pour atteindre des valeurs assez faibles dans le visible et le proche infrarouge, sauf pour l'échantillon le plus mince (50 nm). Le coefficient d'extinction $k(\lambda)$ diminue globalement avec l'augmentation de l'épaisseur. Les petites valeurs de k dans la gamme 400-1100 nm explique le caractère transparent des films préparés.

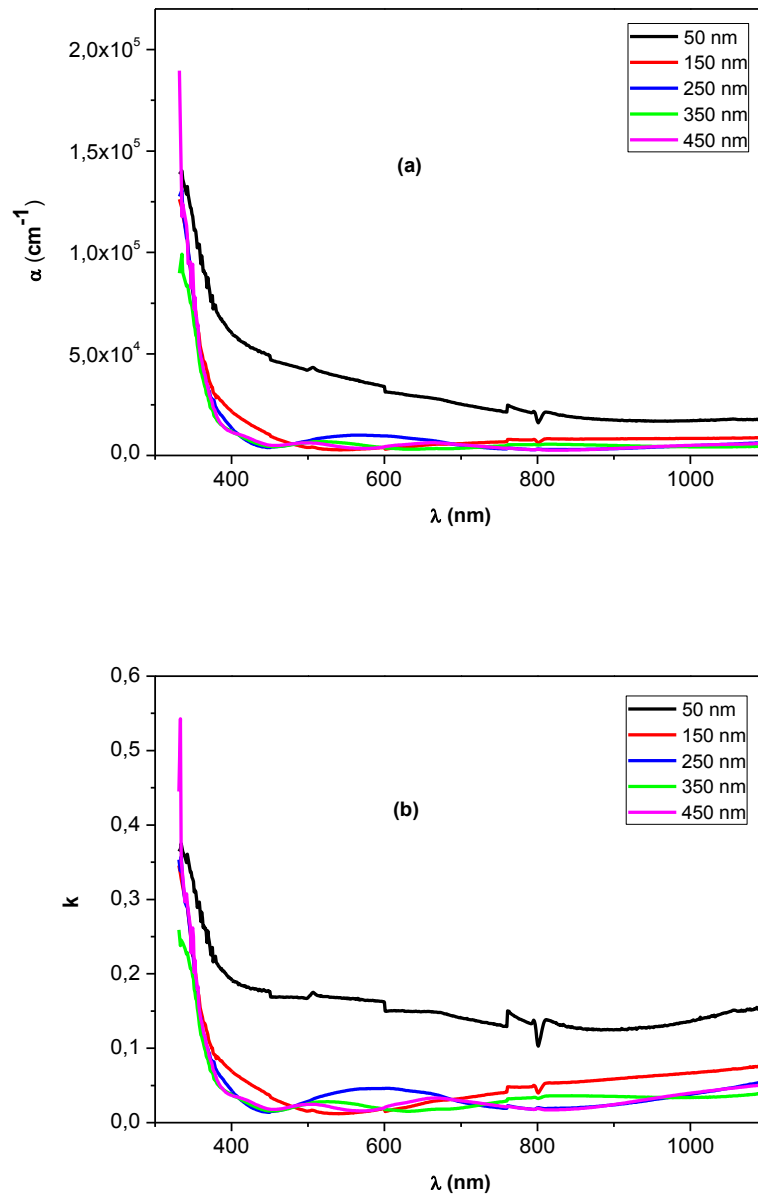


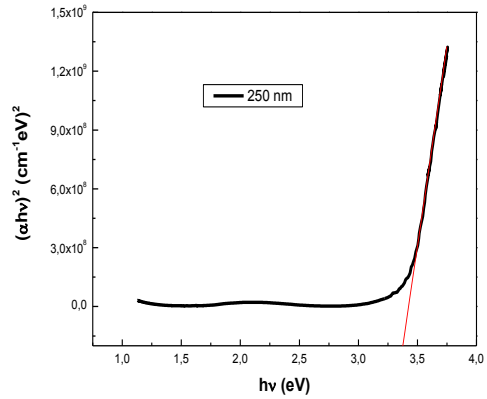
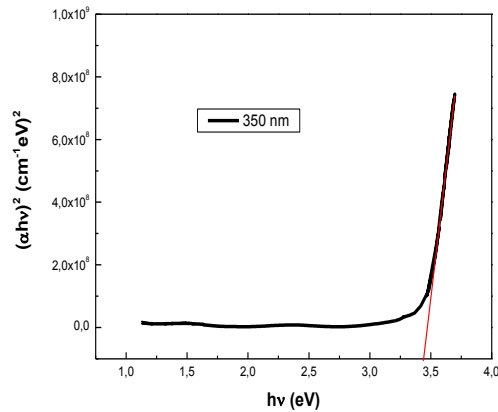
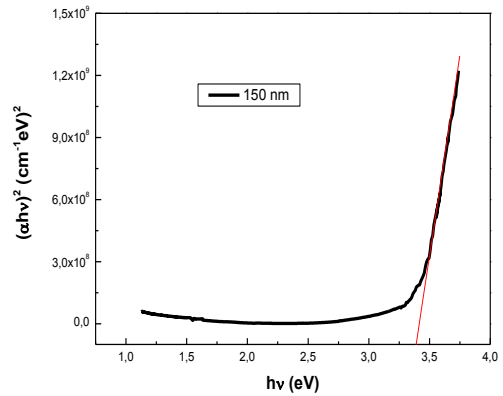
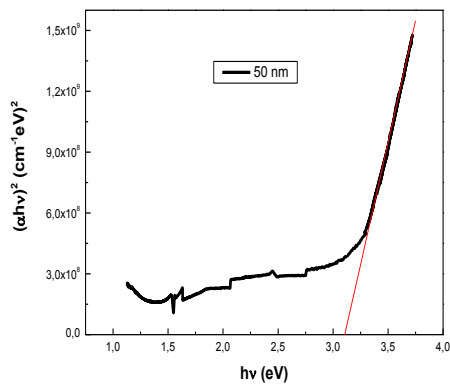
Figure 17. (a) Variation du coefficient d'absorption et (b) la variation du coefficient d'extinction des films CIZO dans la région 360-1100 nm

II-4-3 Energie de gap et énergie d'Urbach

Comme défini précédemment, l'énergie de gap optique E_g a été déterminée en utilisant le modèle de Tauc [32], la méthode a été détaillée par l'équation II.13 située dans le chapitre II. La figure 18 représente la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie ($h\nu$) pour les différents échantillons. La largeur de bande interdite E_g peut être déduite par extrapolation des segments linéaires des courbes vers l'axe des x (c'est-à

dire(αhv)² = 0). La dépendance linéaire de (αhv)² avec (hv) indique que les couches minces de CIZO sont des semi-conducteurs à transition directe. Les valeurs obtenues de l'énergie du gap ont été rassemblées dans le tableau 4. L'augmentation de la largeur de la bande interdite peut être expliquée par plusieurs facteurs :

- Au décalage du seuil d'absorption vers les fortes longueurs d'onde
- L'effet de Burstein-Moss
- La déformation du réseau (l'évolution des contraintes en fonction de l'épaisseur).



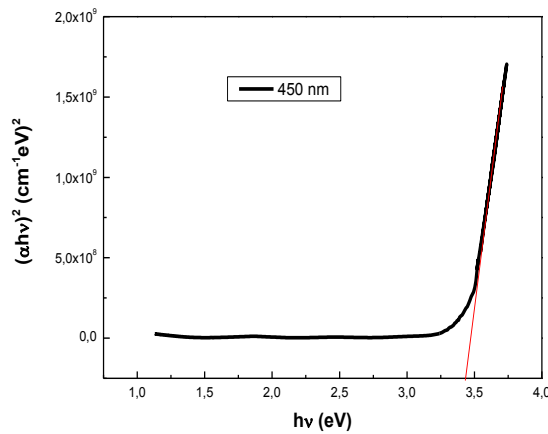


Figure 18. Courbe de $(\alpha hv)^2$ en fonction de l'énergie incidente, la courbe rouge représente l'extrapolation linéaire pour déduire la valeur de E_g

L'incorporation d'impuretés ou de désordres et de défauts dans les semi-conducteurs conduit à des champs électriques locaux qui affectent les queues de bande à proximité du bord de la bande. E_u est censé être une fonction du désordre structural et suit la règle empirique d'Urbach donnée par l'expression de Pankove [33]. La figure 19 représente les variations de l'énergie optique E_g et l'énergie d'Urbach E_u en fonction de l'épaisseur pour les différentes couches CIZO. Toutes les valeurs obtenues de E_u ont été résumées dans le tableau 4. On remarque que l'énergie d'Urbach E_u diminue avec l'augmentation de l'épaisseur, en accord avec l'amélioration de la qualité cristalline des couches avec l'augmentation de l'épaisseur, prouvée par DRX.

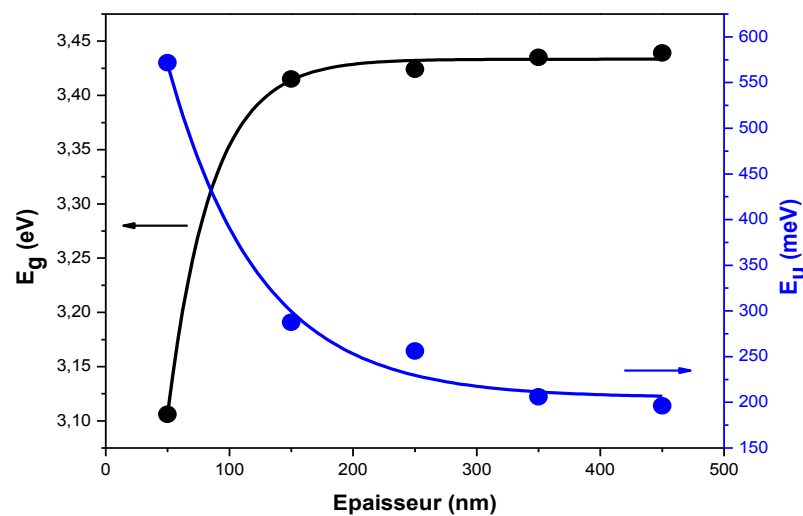


Figure 19. L'énergie de gap E_g et l'énergie d'Urbach E_u en fonction de l'épaisseur

Tableau 4. L'énergie de gap et l'énergie d'Urbach des couches minces CIZO d'épaisseurs à différentes épaisseurs

Epaisseur (nm)	50	150	250	350	450
E_g (eV)	3,106	3,415	3,424	3,435	3,439
E_u (meV)	572	288	256	206	196
ΔE_g (eV)	0,0194	0,115	0,124	0,135	0,139
n_e ($10^{19} cm^{-3}$)	0.0494	0.713	0,795	0,907	0,948

Nous remarquons une augmentation de l'énergie du gap quand l'épaisseur de la couche de CIZO augmente, en relation avec le décalage du seuil d'absorption vers le bleu. Ce décalage est dû à l'accroissement de la concentration des porteurs libres dans le matériau [27]. Il est égal à la variation de l'énergie de gap ΔE_g donnée par l'équation suivante [28]:

$$\Delta E_g = \frac{h^2}{8m_e^*} \left(\frac{3n_e}{\pi} \right)^{\frac{2}{3}}$$

où h , m_e^* et n_e sont respectivement la constante de Planck, la masse effective et la concentration des électrons libres. Les figures 16 et 19 révèlent que l'augmentation de l'épaisseur du film provoque un décalage du bord d'absorption forte dans la région ultraviolette (360 nm - 400 nm). Ce phénomène est connu sous le nom d'effet Burstein-Moss [29]. En effet, Burstein-Moss a attribué l'augmentation du niveau de Fermi dans la bande interdite dans un semi-conducteur à l'élargissement de la bande d'énergie (décalage vers le bleu). Ce décalage du seuil d'absorption vers le bleu a été montré aussi par Min-Chul Jun et al [30]. Le décalage vers le bleu est observé pour toutes nos couches minces CIZO.

La concentration des porteurs n_e augmente avec l'augmentation de l'épaisseur et atteint une valeur maximale de $0,948 \times 10^{19} cm^{-3}$ à 450 nm (cf. Tableau 4). Cette augmentation avec l'épaisseur est due à l'amélioration de la cristallinité des couches.

II-4-4 Indice de réfraction

L'indice de réfraction $n(\lambda)$ des couches CIZO élaborés en fonction de la longueur d'onde, a été déterminé à partir des spectres de transmission de ces couches, en appliquant la méthode des enveloppes (équation II.25) [34-35]. Cette méthode suppose que le substrat de verre est transparent.

La figure 20 représente l'allure de l'indice de réfraction $n(\lambda)$ des films CIZO avec la longueur d'onde de 300 nm à 1100 nm. Comme montré les spectres de l'indice de réfraction présentent une chute brutale au voisinage de 400 nm puis prend une valeur quasiment indépendante de la longueur d'onde dans la région visible et proche Infrarouge. Nous remarquons aussi que dans cette région les films de CIZO sont non dispersifs.

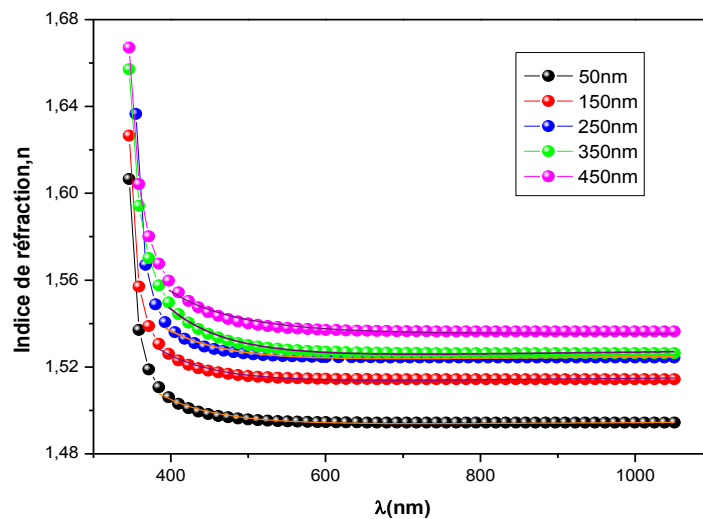


Figure 20. Indice de réfraction n des films minces CIZO à différentes épaisseurs

Selon la figure 20, nous déduisons que l'indice de réfraction augmente avec l'augmentation de l'épaisseur. Ce comportement peut être aussi attribué à l'absorption optique du matériau, à la variété des impuretés et à la présence de défauts dans le réseau cristallin. La croissance de l'indice de réfraction avec l'augmentation de l'épaisseur peut confirmer aussi la nature du matériau. C'est à dire, plus l'épaisseur augmente, plus la cristallinité s'améliore, plus les couches deviennent compactes. Ce constat est en bon accord avec les résultats trouvés dans les propriétés structurales et morphologiques.

En plus, nous avons utilisé l'équation de Cauchy [36], qui caractérise les milieux dispersifs pour ajuster la dispersion de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde pour les différentes couches de CIZO :

$$n = n_0 + \frac{A}{\lambda^2} + \frac{B}{\lambda^4}$$

où n_0 , A et B sont les paramètres de Cauchy et λ est la longueur d'onde.

En se basant sur l'ajustement de la courbe $n(\lambda)$, les valeurs moyennes des paramètres A et B sont calculées et rassemblées dans le Tableau 5.

Tableau 5. Valeurs calculées des paramètres de Cauchy n_0 , A et B

Epaisseur (nm)	n_0	$A(nm^{-2})$	$B(nm^{-4})$
50	1,496	-2201,2	$5,8 \cdot 10^8$
150	1,517	-2894,6	$6,7 \cdot 10^8$
250	1,527	-3013,6	$7,2 \cdot 10^8$
350	1,530	-4245,1	$1,1 \cdot 10^9$
450	1,536	-1346,7	$7,0 \cdot 10^8$

II-4-5 Permittivité diélectrique

La permittivité diélectrique est un paramètre qui traduit l'aptitude que possède un milieu en interaction avec un champ électrique ou un champ électromagnétique. L'oxyde de zinc co-dopé In et Co est un matériau absorbant dans l'ultraviolet, sa permittivité diélectrique $\varepsilon(\omega)$ présente une partie linéaire non nulle. La connaissance du coefficient d'extinction k et l'indice de réfraction n permet aussi de calculer la permittivité diélectrique complexe [37]:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2$$

Selon le modèle de Lorentz, et pour les grandes longueurs d'onde, la partie réelle ε_1 et la partie imaginaire ε_2 ont été déduites à partir de l'équation de propagation d'une onde électromagnétique dans le métal. Elles peuvent être écrites suivant les équations

II.29 et II.30. La représentation graphique de variation de ε_1 en fonction de λ^2 est donné sur la figure 21.a. $\varepsilon_1(\lambda)$ diminue avec l'augmentation de la longueur d'onde dans la gamme (300-400 nm) puis il reste constant dans la gamme spectrale (440-1100 nm). Compte tenu de son expression mathématique, ε_1 suit la même variation que la variation que l'indice de réfraction. On se basant sur un fit de la partie linéaire de la courbe ε_1 , nous permet de déterminer les valeurs la fréquence de plasma ω_p et la valeur limite de la constante diélectrique à hautes fréquence ε_∞ . Toutes les valeurs sont illustrées dans le tableau 6, on observe bien que les deux paramètres ω_p et ε_∞ sont affectés par l'épaisseur.

La variation de la partie imaginaire ε_2 pour les couches minces CIZO déposées à différentes épaisseurs en fonction de λ^3 est illustré sur la figure 21.b. Ce constat révèle que les valeurs de la partie réelle ε_1 sont plus élevées que celles de la partie imaginaire ε_2 . Ce qui prouve bien que les pertes sont faibles. Par conséquent, il est intéressant d'indiquer que la partie imaginaire ε_2 de la permittivité diélectrique est reliée à la dissipation de l'énergie. La figure 21.b représente la présence d'oscillations qui augmentent avec l'épaisseur. Ceci conduit à la diminution de la perte d'énergie avec l'épaisseur qui est confirmé par l'amélioration de la qualité cristalline des couches minces de CIZO avec des épaisseurs croissantes. Cette explication est observée sur les diffractogrammes de rayons X qui montrent l'augmentation de taille de grains entraînent une diminution de la densité de défauts et des joints de grains, ce qui réduit après les pertes d'énergie.

L'extrapolation théorique de $\varepsilon_1(\lambda^2)$ aux faibles longueurs d'onde fournit la constante diélectrique ε_∞ qui montre une augmentation de l'épaisseur, comme le montre le tableau 5. A partir de la pente de cette courbe 22.a, nous avons déduit les valeurs de ω_p des couches minces de CIZO, qui augmentent avec l'épaisseur. Dans la même ligne, à partir de la pente de la dépendance linéaire de $\varepsilon_2(\lambda^3)$ et de la connaissance de ω_p , nous avons déterminé le temps de relaxation τ dont les valeurs sont données dans le tableau 6.

Dans le tableau 6, nous avons également introduit les valeurs du rapport entre la concentration de porteurs libres et la masse effective N/m_e^* calculées à partir de l'équation suivante [38-39] :

$$\omega_p(\lambda) = \frac{4\pi N e^2}{\varepsilon_\infty m_e^*}$$

Les valeurs obtenues sont ajoutées dans le tableau 6. Lorsque λ s'éloigne de la région du proche infrarouge, nous observons une déviation de l'évolution de deux parties de la constante diélectrique sous la théorie classique. Dans la relation II.32 :

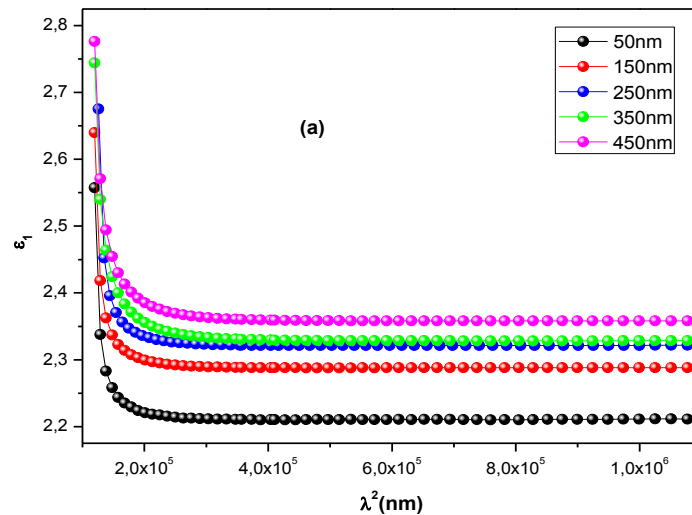
$$\epsilon_2(\lambda) = \frac{\epsilon_\infty \omega_p^2}{8\pi^3 c^3 \tau} \lambda^3$$

Le temps de relaxation τ dépend du mécanisme de conduction des porteurs dans les phonons optiques et acoustiques, les défauts du réseau et les impuretés ionisées.

A partir du rapport du nombre de porteurs libres sur la masse effective N/m_e^* et du temps de relaxation τ , nous pouvons déterminer la valeur de la conductivité électrique σ_{dc} en utilisant l'équation suivante :

$$\sigma_{dc} = \frac{Ne^2\tau}{m_e^*}$$

Les couches minces ZnO co-dopées Co et In ont montré des résultats impressionnants (Voir figure 22). En fait, l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction des films peuvent modifier les propriétés diélectriques, les mécanismes de conductivité et de conduction de CIZO. Ces modifications sont décrites dans le proche IR. Ces résultats pourraient être exploités pour des applications photo-électronique, photovoltaïque et capteurs.



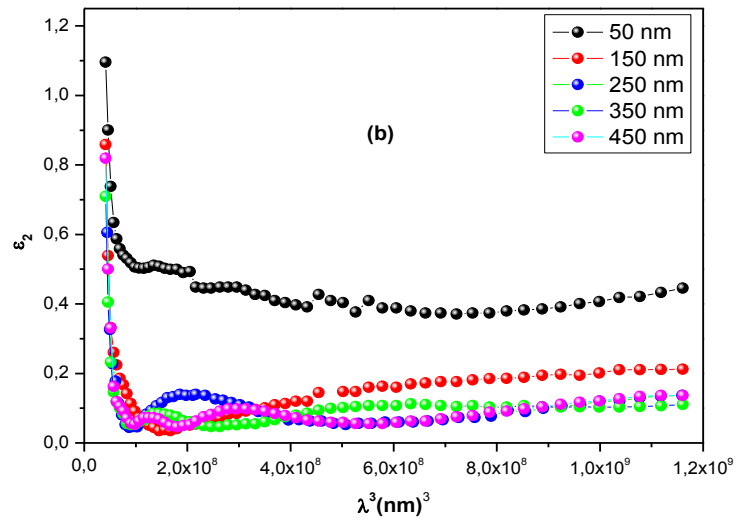


Figure 21. Variation ϵ_1 (a) et ϵ_2 (b) en fonction de la longueur d'onde pour CIZO d'épaisseurs à différentes épaisseurs

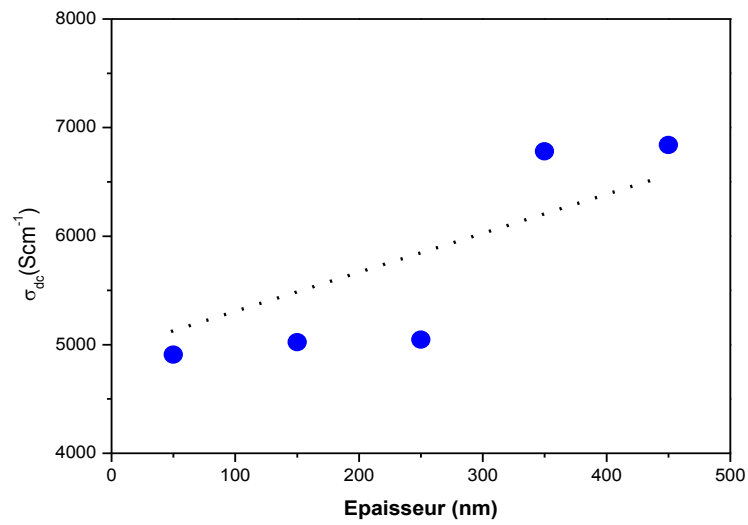


Figure 22. Evolution de conductivité optique σ_{dc} en fonction de l'épaisseur

Tableau 6. ϵ_{∞} , ω_p , τ , $\frac{N}{m_e^*}$ et σ_{dc} pour CIZO à différentes épaisseurs

Epaisseur (nm)	ϵ_{∞}	$\omega_p (rads^{-1})$	$\tau (s)$	$\frac{N}{m_e^*} (g^{-1}cm^{-3})$	$\sigma_{dc} (S.cm^{-1})$
50	2,495	1,49410 ¹⁵	9,95510 ⁻¹⁵	1,92610 ⁴⁸	4909,048
150	2,577	1,47910 ¹⁵	1,00510 ⁻¹⁴	1,95110 ⁴⁸	5022,342
250	2,619	1,46310 ¹⁵	1,01610 ⁻¹⁴	1,93910 ⁴⁸	5047,157
350	2,822	1,82410 ¹⁵	8,153 10 ⁻¹⁵	3,24810 ⁴⁸	6779,91
450	2,855	1,81910 ¹⁵	8,17610 ⁻¹⁵	3,26710 ⁴⁸	6840,024

II-4-6 Photoluminescence

Les spectres de photoluminescence des échantillons de ZnO co-dopés Cobalt et Indium obtenus avec une longueur d'onde d'excitation $\lambda_{ex} = 380$ nm à la température ambiante sont donnés sur la figure 23.

Les forts pics d'émission visible observés autour de 422 nm (2,94 eV) pour tous les films CIZO correspondent à une émission dans le violet. Ils peuvent être dus à la transition de la bande de conduction vers les niveaux de lacunes de Zn [40].

L'émission bleue autour de 444 nm est liée aux transitions des niveaux de Zn interstitiels vers la BV [41].

Une émission de PL à 486 nm (2,55 eV) pour toutes les couches minces CIZO déposées, a également été rapportée précédemment [42]. Cette émission bleue à 486 nm peut être due à la probabilité de transition électronique du niveau de zinc interstitiel (Zn_i) du donneur au niveau de lacune de zinc (V_{Zn}) de l'accepteur, car la coexistence de ces deux défauts a une forte probabilité [42-45]. Une lacune de Zn ionisée (V_{Zn}^-) est possible et ces transitions ont des énergies proches de 2,5 eV.

Une émission dans le vert (autour de 525 nm) peut être liée à une transition d'un niveau correspondant à une lacune d'oxygène vers la BV [46].

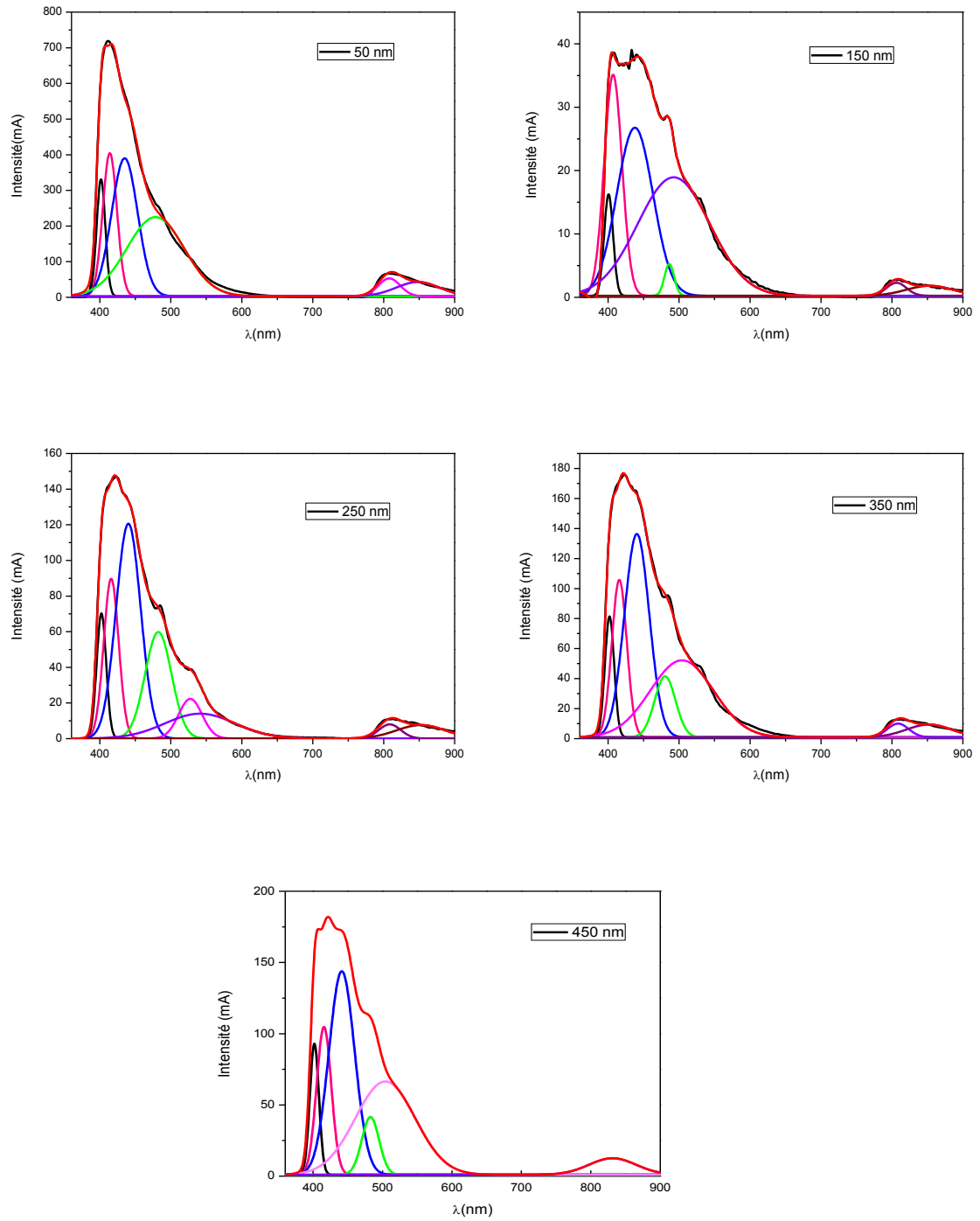


Figure 23. Spectres de photoluminescence des couches minces CIZO à différent épaisseur avec recuit

II-5 Caractérisations électriques

Nous avons mesuré la résistance de couche et le bruit en utilisant la méthode des quatre pointes alignées. Afin de réduire les problèmes de contacts, nous avons appliqué un courant constant à travers la paire d'électrodes internes (2 et 3) et avons observé les fluctuations de tension sur la paire d'électrodes externes (1 et 4) [47]. Toutes les mesures ont été effectuées à la température ambiante.

II-5-1 Effet de l'épaisseur sur la résistivité

Les caractéristiques courant-tension (I - V) des films minces CIZO ont été mesurées par la méthode des quatre pointes alignées à température ambiante (cf. figure 24). Nous avons relevées caractéristiques en faisant varier le courant I de 0 à 10 mA avec un pas de 1 mA. A noter que pour chaque échantillon, le courant utilisé dans les caractéristiques statiques est suffisamment élevé pour faire apparaître le bruit $1/f$. Afin d'évaluer l'homogénéité de nos couches, les mesures ont été effectuées à différents endroits pour chaque échantillon. Toutes les caractéristiques I - V des échantillons présentent un comportement ohmique (cf. figure 25). L'homogénéité de nos films minces CIZO augmente avec l'augmentation de l'épaisseur. La figure 24 présente les caractéristiques (I - V) obtenues au centre de chaque échantillon.

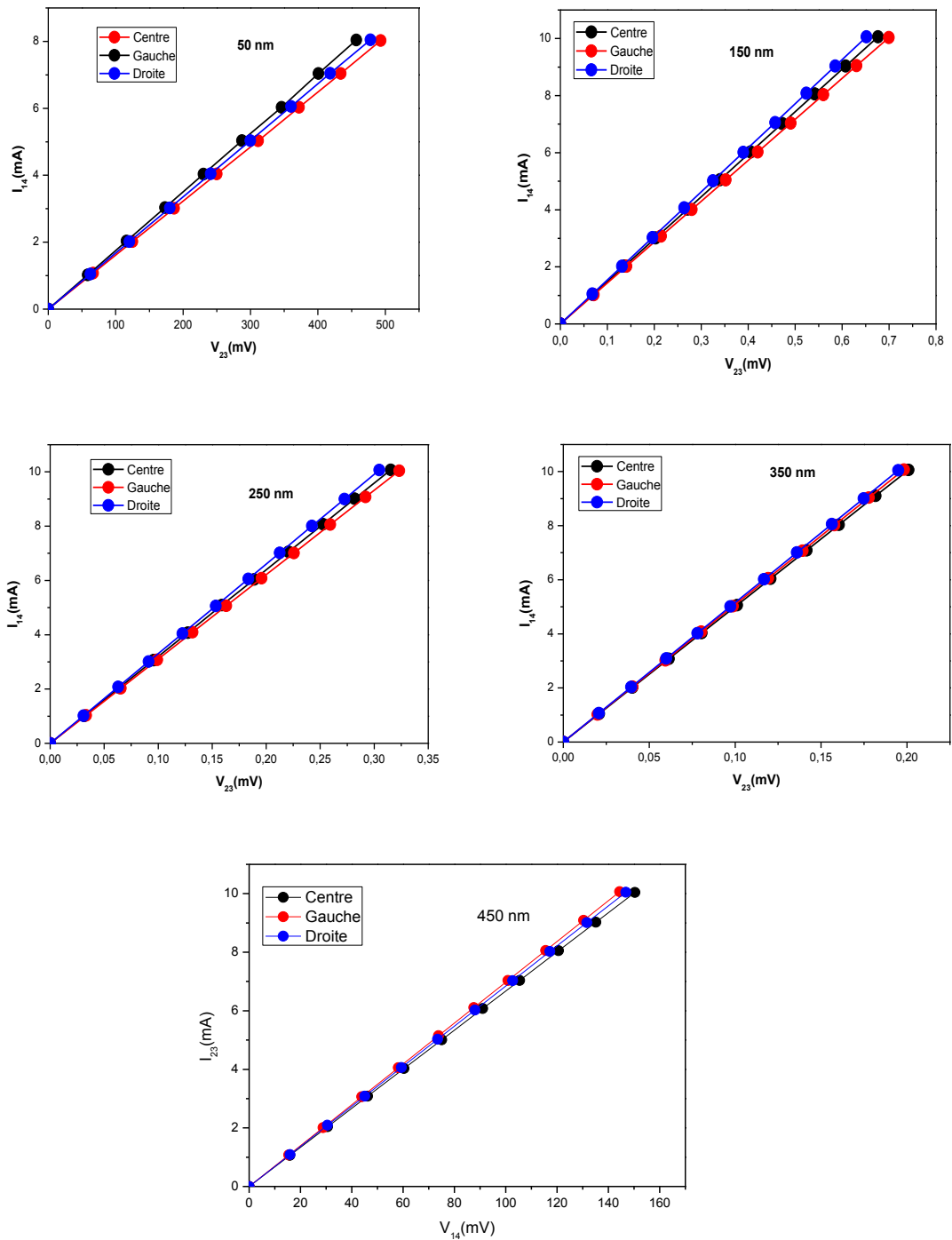


Figure 24. Relevés de $I = f(V)$ obtenus à différents endroits sur les couches minces CIZO

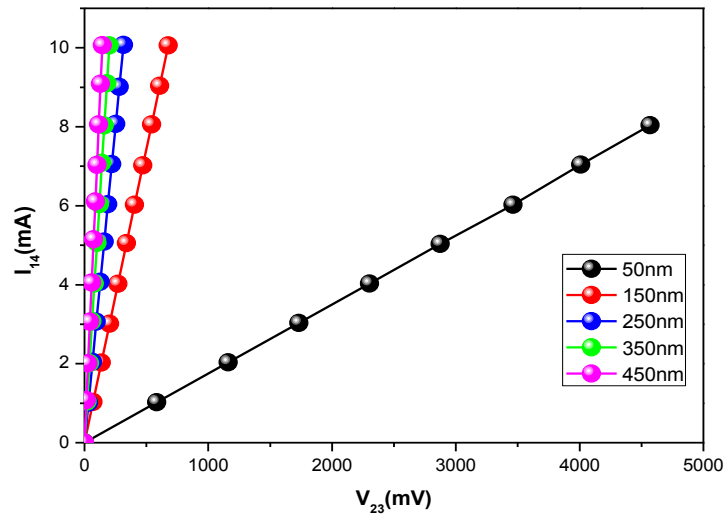


Figure 25. Relevés de I-V obtenus au centre des couches minces

La résistance de couche R_{sh} peut être estimée à partir des caractéristiques $I-V$ par la relation $R_{sh} = (\pi/\ln 2) \cdot (V_{23}/I_{14})$ et la résistivité électrique ρ est calculée par $R_{sh} \times t$, où t est l'épaisseur du film [47].

Nous présentons sur la figure 26 la dépendance de la résistance de couche et de la résistivité des couches minces CIZO en fonction de l'épaisseur. Pour chaque échantillon, la résistivité la plus faible est mesurée au centre des couches.

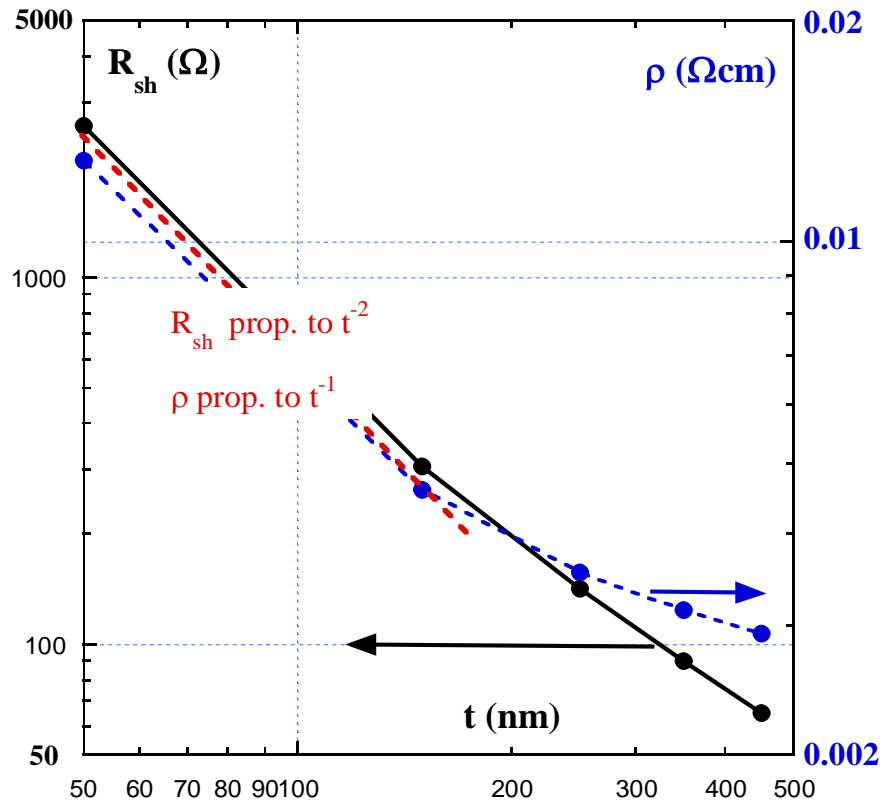


Figure 26. Résistance de couche et résistivité des films minces CIZO en fonction de l'épaisseur de la couche. Échelle à gauche, R_{sh} , 2 décades et échelle à droite, ρ , 1 decade

Selon la figure 26, on note que la variation de la résistance carrée R_{sh} des couches minces CIZO en fonction de l'épaisseur peut être divisée en deux régions :

i) Région I pour $t < 150$ nm et ii) Région II pour $t > 150$ nm. Dans la région I, la résistance carrée diminue rapidement de 2580 Ω à 306 Ω lorsque l'épaisseur augmente de 50 nm à 150 nm. La forte valeur de R_{sh} dans le film de 50 nm peut être attribuée à l'existence de petits grains et par conséquent à une mauvaise qualité cristalline. Ceci est confirmé par la DRX.

ii) Dans la région II, lorsque l'épaisseur varie de 150 nm à 450 nm, la résistance carrée diminue légèrement. Ceci est probablement dû à la réduction du désordre dans les couches montrées par les analyses DRX et optique UV-Visible PIR (énergie d'Urbach) (cf. figure 19). La réorganisation du réseau est accompagnée par la réduction des atomes de Zinc en position interstitiel ce qui engendre la réduction des porteurs libres. ZnO Co-dopé est un semi-conducteur de type n, sa conductivité électrique est

dominé par les électrons générés par les lacunes d'oxygène V_O et à des interstitiels de zinc Zn_i [49]. La résistivité diminue avec la concentration des défauts. Ceci est due à la substitution des ions Co^{2+} et In^{3+} dans les sites de Zn^{2+} et les atomes interstitiels de Co et In dans les lacunes d'oxygène ou les interstitiels de Zn . Globalement, l'augmentation de l'épaisseur conduit à la diminution de la résistivité électrique qui atteint une valeur minimale de $2,9 \times 10^{-3} \Omega \cdot cm$ pour une épaisseur de 450 nm.

De nombreux auteurs ont attribué la diminution de la résistivité électrique avec l'augmentation de l'épaisseur à l'amélioration de la cristallinité et à l'augmentation de la taille des grains (rétrécissement de FWHM) qui affaiblit la diffusion aux limites inter cristallites et augmente la durée de vie des porteurs [50].

Fortunato et al [51] montrent que dans les films les plus minces, les propriétés du film sont fortement dépendantes de la surface (comportement bidimensionnel), tandis que pour les films plus épais, la résistivité ρ dépend des propriétés du matériau (comportement tridimensionnel). L'amélioration des propriétés électriques avec l'augmentation de l'épaisseur du film peut être associée à la réduction de la densité des défauts, tels que les limites des grains. Ces défauts dont la densité est plus élevée dans les films plus minces agissent comme centres de piégeage pour les supports mobiles, réduisant ainsi la concentration de porteurs.

En résumé, la résistivité décroît avec l'épaisseur et atteint une valeur basse de $2,9 \times 10^{-3} \Omega \cdot cm$ à 450 nm. Cette diminution peut être attribuée à l'augmentation de la taille des grains, ce qui conduit à une réduction de la dispersion des joints de grains et à une réduction des défauts [52]. Cela augmente la mobilité et réduit la résistivité du film.

II-5-2 Effet de l'épaisseur sur le bruit $1/f$

Pour mesurer le bruit qui provient du matériau et non de l'interface métal-CIZO, nous avons utilisé une configuration à quatre pointes alignées [53].

Tout d'abord, nous avons testé la validité de la relation empirique de Hooge [54]. Par exemple, comme on peut le voir sur les figures 27 et 28, les spectres observés sur l'échantillon à 50 nm sont en $1/f^\gamma$ avec $\gamma = 1$ et varient en I^2 . Pour tous les échantillons CIZO, les mesures de bruit obtenus font apparaître des spectres en $1/f$ plus ou moins élevées jusqu'à environ 400 Hz. Au-dessus de cette fréquence, tous les spectres deviennent indépendants du courant injecté et se rejoignent pour se confondre avec le spectre du bruit thermique à un courant nul. Les résultats montrent également

que le film mince CIZO d'une épaisseur de 50 nm présente la résistance et le bruit les plus importants. Nous avons tracé sur la figure 28, $S_{v1/f}$ à $I = 200 \mu A$ et à $f = 5 Hz$ en fonction de différentes épaisseurs. De la relation de bruit empirique $1/f$, nous nous attendons à $S_{v1/f} \propto t^{-4}$. Comme $S_{v1/f} = I^2 R^2 \alpha_H / N$ avec $R \propto \rho / t \propto t^{-2}$; N est constant car la technique de mesure à quatre sondes implique des densités de courant non uniformes autour des électrodes $N = nx$, sachant que n , la concentration en porteurs libres, est supposé ne pas changer avec la variation d'épaisseur. La figure 29 montre que $S_{v1/f}$ est proportionnelle à t^{-5} [55] et donc, $\alpha_H \propto t^{-1}$. G. P. Zhigal'skii et al ont également relevé dans les films Bi une réduction des niveaux de bruit lorsque l'épaisseur augmente [56]. Les bruits les plus faibles et les plus élevés ont été observés dans des échantillons de 450 nm et 50 nm respectivement, ce qui s'explique par la présence d'un grand nombre de grains de petite taille dans la limite de 50 nm. En utilisant les résultats expérimentaux $C_{us} \propto R_{sh}$ (voir figure 30) [53], $[\alpha\mu]_{eff}$ de nos échantillons CIZO se situe entre 31 and 4512 cm^2/Vs . Ces valeurs sont beaucoup plus élevées que pour les couches homogènes d'or, de poly Si et poly SiGe ($[\alpha\mu]_{eff}$ qui est d'environ $3 \times 10^{-2} cm^2/Vs$) [57].

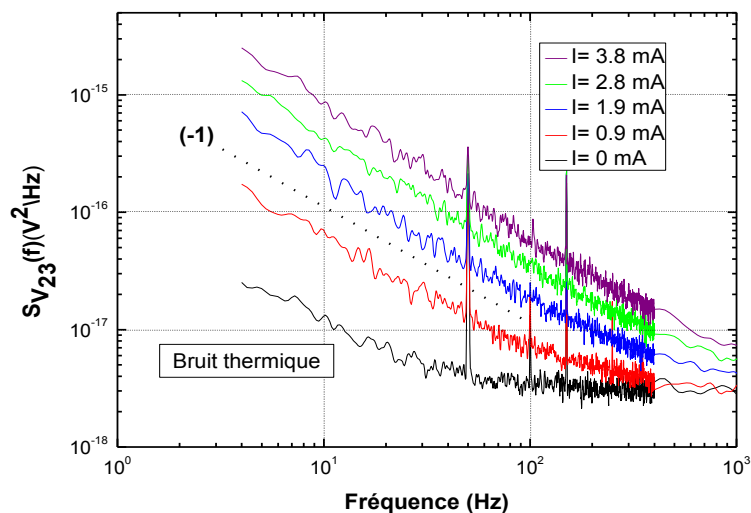


Figure 27. Mesures du bruit sur les films minces CIZO à 50 nm

Sur la figure 30, il y a deux niveaux de pente (+1) différents. La pente du dessous est obtenue pour les 2 films les plus minces (50 nm et 150 nm) et celle du dessus pour les 3 films plus épais (de 250 nm à 450 nm). Cela est dû à la réduction de la mobilité et à la valeur de α dans le film mince en raison de la surface de diffusion.

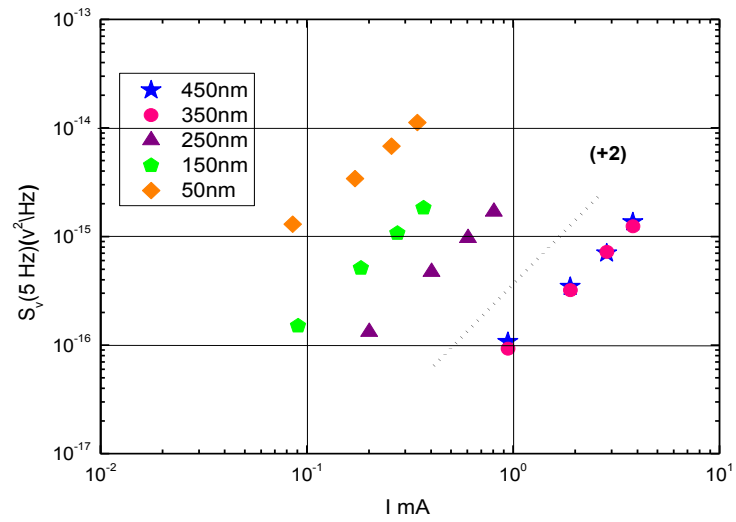


Figure 28. Bruit $1/f$ à $f = 5 \text{ Hz}$ des films CIZO

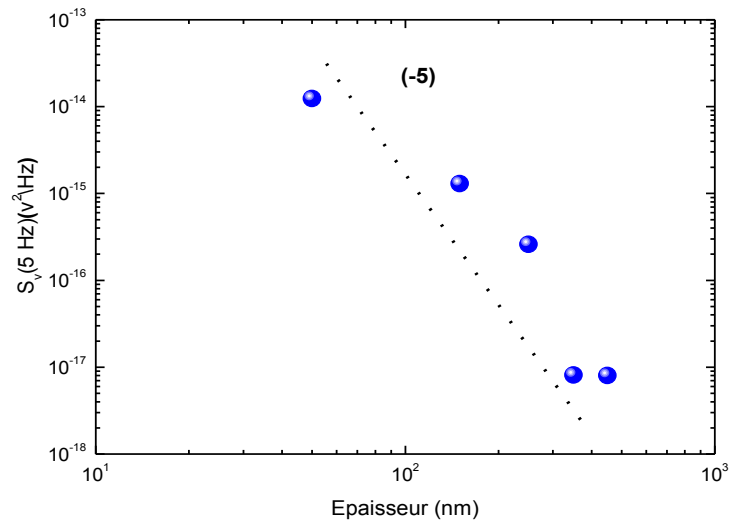


Figure 29. $S_{v1/f}$ en fonction de l'épaisseur des couches minces CIZO à $I = 200 \mu\text{A}$ et $f = 5 \text{ Hz}$

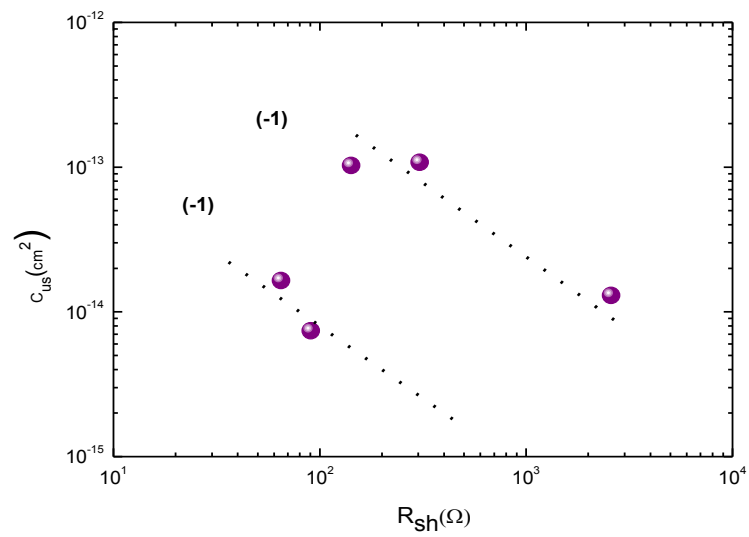


Figure 30. Evolution de C_{us} en fonction de R_{sh}

Sur la figure 31, $K = C_{us}/R_{sh}$ par rapport à l'épaisseur est présenté. Les résultats confirment une pente (+2) indiquant que le paramètre de mobilité et de bruit α_H diminue avec une épaisseur décroissante. Toutes les valeurs de K sont dans la plage typique pour les matériaux fortement inhomogènes [57].

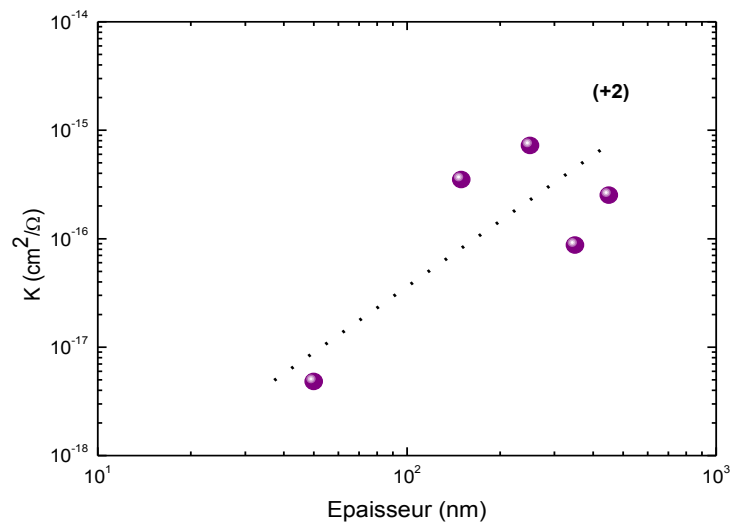


Figure 31. Paramètre de bruit K en fonction de l'épaisseur

Tableau 7. Paramètres de bruit de CIZO en fonction de l'épaisseur

Epaisseur (nm)	50	150	250	350	450
Résistance $R_{sh} [\Omega]$	2580	306	142	90	65
Résistivité $\rho \times 10^{-3} [\Omega.cm]$	12,9	4,6	3,6	3,2	2,9
$C_{1/f}$	$1,60 \cdot 10^{-12}$	$1,55 \cdot 10^{-11}$	$1,50 \cdot 10^{-11}$	$1,14 \cdot 10^{-12}$	$2,39 \cdot 10^{-12}$
$C_{us} [cm^2]$	$1,1010^{-14}$	$1,07 \cdot 10^{-13}$	$1,03 \cdot 10^{-13}$	$7,86 \cdot 10^{-15}$	$1,65 \cdot 10^{-14}$
$K = \frac{C_{us}}{R_{sh}}$ $[cm^2/\Omega]$	$4,81 \cdot 10^{-18}$	$3,50 \cdot 10^{-16}$	$7,23 \cdot 10^{-16}$	$8,73 \cdot 10^{-17}$	$2,52 \cdot 10^{-16}$
$[\alpha\mu] = \frac{K}{q}$ $[cm^2/V.s]$	31	2185	4512	545	1573

En conclusion, une étude de couches minces CIZO avec différentes couches d'épaisseur (50 à 450 nm) déposées sur un substrat de verre par pulvérisation RF à la température ambiante a été réalisée. Il a été constaté que l'homogénéité des échantillons augmente avec l'épaisseur du film et que la résistivité diminue avec l'épaisseur et atteint une valeur faible de $2,9 \times 10^{-3} \Omega.cm$ à 450 nm. Nous avons attribué cette diminution à l'amélioration de la qualité cristalline, ce qui a entraîné une réduction de la dispersion des joints de grains et une réduction des défauts superficiels. Le bruit $1/f$ a été décrit par la relation empirique de Hooge. Le rapport $K = C_{us}/R_{sh}$ par rapport à l'épaisseur t présente une pente (+2) qui indique que la mobilité et le paramètre de bruit α_μ augmentent avec une épaisseur qui se diminue. De plus, nous avons observé que le bruit $1/f$ est extrêmement sensible aux propriétés structurelles et optiques des matériaux.

II-5-3 Facteur de mérite

En 1976, G. Haacke [58] a proposé un facteur qui est une corrélation entre les propriétés optiques et les propriétés électriques, ce facteur est appelé facteur de mérite Φ_{TC} et est défini comme le rapport entre la transmission dans le visible (400 – 800 nm) et la résistance de couche :

$$\Phi_{TC} = \frac{T^{10}}{R_{sh}}$$

La figure 32 montre la résistance de couche et le facteur de mérite en fonction de l'épaisseur pour nos échantillons. La diminution de R_{sh} avec l'épaisseur conduit à une augmentation du facteur de mérite

Selon le modèle de Haacke, l'échantillon 450 nm avec un R_{sh} de 65 Ω , une transparence supérieure à 79% et un facteur de mérite de $1,22 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1}$ est le meilleur candidat pour dans des applications optoélectroniques telles que la fabrication de cellules solaires à électrodes transparentes.

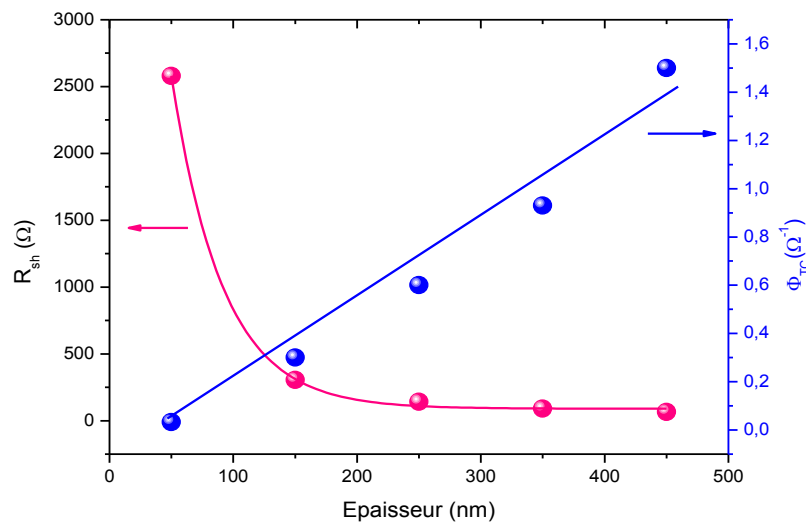


Figure 32. La résistance carrée R_{sh} et le facteur de mérite Φ_{TC} en fonction de l'épaisseur.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié l'influence de l'épaisseur et l'effet de recuit sur les différentes propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques obtenues sur les couches minces de CIZO déposées sur des substrats de verre.

En premier lieu, nous avons étudié l'effet de l'épaisseur sur les différentes propriétés morphologique, vibrationnelles et optiques de couches minces CIZO sans recuit :

L'étude par AFM a montré que plus la couche est mince plus la taille des grains est petite, la couche rugueuse et prend la forme d'éponge. Et plus la couche est épaisse plus la taille de grains est grande. Des mesures de spectroscopie Raman ont permis de déterminer l'orientation, la direction de croissance et la composition chimique de nos couches. L'effet du temps de recuit sur les propriétés optiques des films a été étudié. L'analyse des spectres optiques de photoluminescence présente les défauts profonds et peu-profonds dans les matériaux.

En deuxième lieu, nous avons étudié l'effet de l'épaisseur sur les différentes propriétés structurales, vibrationnelles, morphologique, optiques et électriques de couches minces CIZO avec recuit :

La première partie est consacrée à l'étude de l'effet de l'épaisseur sur des films CIZO non recuits. Ensuite, nous avons présenté l'effet de l'épaisseur sur les propriétés de films après recuit à 400 °C pendant 10 mn.

L'analyse par diffraction des rayons X indique que tous les films ont une structure hexagonale wurtzite et une orientation préférentielle suivant l'axe c (002) perpendiculaire au plan du substrat. Cette orientation de croissance est améliorée avec l'augmentation de l'épaisseur (augmentation de l'intensité de pic (002) avec l'épaisseur). Une augmentation de la taille des cristallites et une diminution de la densité de dislocation est bien observée pour les couches les épaisses. Une amélioration de la cristallinité des films a été observée à mesure que l'épaisseur augmente. Nous avons achevé cette partie par une caractérisation de spectroscopie RAMAN. Cette méthode vient confirmer les résultats de l'analyse par DRX.

Cette étude est complétée par une caractérisation morphologique par AFM et MEB. L'étude morphologique indique que l'augmentation de l'épaisseur conduit à la formation de grains de plus en plus gros sur la surface des couches minces avec l'augmentation de la rugosité. Ce changement est lié à la qualité cristalline détaillée par

le DRX. En plus, les images AFM montrent des structures colonnaires qui deviennent de plus en plus homogènes à mesure que l'épaisseur augmente.

Une caractérisation optique est également réalisée par spectroscopie UV-Vis-PIR. Les mesures montrent que les couches de CIZO sont transparentes dans le visible et le proche Infrarouge. Ces films minces sont caractérisés aussi par une absorption fondamentale importante dans l'ultraviolet et qui est caractérisée par un décalage vers le bleu en fonction de l'épaisseur. L'énergie d'Urbach, qui représente le désordre du matériau, diminue avec l'augmentation de l'épaisseur, confirmant l'amélioration de la qualité cristalline des films épais. Nous avons déterminé aussi les paramètres optiques tels que : l'indice de réfraction $n(\lambda)$, la permittivité diélectrique à hautes fréquences ϵ_∞ , la pulsation du plasma ω_p , le temps de relaxation τ et le rapport $\frac{N}{m_e^*}$. Une caractérisation par photoluminescence a permis de définir la nature des défauts présents dans les films CIZO.

Nous avons étudié aussi les propriétés électriques de couches minces CIZO déposées sur un substrat de verre par la technique de pulvérisation cathodique en Radio Fréquence. Les résultats montrent que le temps de dépôt (l'épaisseur) mène à une amélioration notable de ces propriétés :

La première partie est consacrée à l'analyse des résultats issus des mesures électriques en courant continu. Les mesures électriques par quatre pointes ont confirmé bien que les échantillons se comportent comme des résistances en régime statique dans les conditions normales. En effet, l'échelle de résistance a permis également de montrer que toutes les résistances de contact sont restées faibles devant les résistances du matériau. Cette étude a montré que la résistivité électrique ρ diminue et la conductivité électrique σ augmente lorsque l'épaisseur augmente. Ce phénomène est lié directement à la structure CIZO qui présente des défauts intrinsèques, provenant principalement des lacunes d'oxygène et de Zn, des interstitiels de zinc et d'oxygènes en plus du Cobalt et l'Indium.

Nous avons effectué des mesures de bruit $1/f$ à basses fréquences (1Hz – 1MHz). Les résultats ont montré que :

- Le bruit est très sensible à l'épaisseur et lié à la structure cristalline du matériau et peut être utilisé comme outil pour améliorer un procédé d'élaboration.

- le niveau de bruit est lié à l'orientation des cristallites perpendiculaire au plan du substrat.

L'étude montre que le bruit peut nous aider à comprendre le mécanisme de conduction dans le matériau.

Références bibliographies

- [1] Amira Barhoumi, Thèse, “Elaboration et Caractérisations structurales, optiques et électriques de couches minces de ZnO dopé Aluminium déposées par pulvérisation cathodique en courant continu”, 2015.
- [2] A. Umar, B. Karunagaran, E.-K. Suh, Y.B. Hahn, Nanotechnology, “Structural and optical properties of single-crystalline ZnO nanorods grown on silicon by thermal evaporation”, Nanotechnology, **17**, 4072-4077, 2006.
- [3] R. Cuscó, E. A.-Lladó, J. Ibáñez, L. Artús, J. Jiménez, B. Wang, M.J. Callahan, “Temperature dependence of Raman scattering in ZnO”, Physical Review B. **75**, 165202(1-11), 2007.
- [4] G.S. Henderson, D.R. Neuville, B. Cochain, L. Cormier, “The structure of GeO₂-SiO glasses and melts: a Raman spectroscopy study”, Journal of Non-Crystalline Solids. **355**, 468-474, 2009.
- [5] X.Q. Wei, B.Y. Man, M. Liu, C.S. Xue, H.Z. Zhuang, C. Yang, Blue luminescent centers and microstructural evaluation by XPS and Raman in ZnO thin films annealed in vacuum, N₂ and O₂, Physica B :Condensed Matter, **388**, 145-152, 2007.
- [6] Van Heerden, P. Bhattacharya, R.S. Katiyar, Materials Science and Engineering B, **103**, 9-15, 2003.
- [7] A. Hafdallah, “Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Elaborées par Spray Ultrasonique, mémoire de magister”, Laboratoire des couches minces et interfaces, de la Faculté des Sciences Exactes de l’Université Mentouri-Constantine, 2007.
- [8] Usman Ilyas, R.S.Rawat, T.L.Tan, P.Lee, R.Chen, H.D.Sun, Li Fengji, Sam Zhang, “Enhanced indirect ferromagnetic p-d exchange coupling of Mn in oxygen rich ZnO:Mn nanoparticles synthesized by wet chemical method”, Journal of Applied Physics, **111**,033503(1-7), 2012.
- [9] Q.P. Wang, D.H. Zhang, H.L. Ma, X.H. Zhang, X.J. Zhang, X.J Zhang, “Photoluminescence of ZnO films prepared by r.f. sputtering on different substrates”, Applied Surface Science, **220**, 12-18, 2003.
- [10] Q. Shi, K. Zhou, M. Dai, S. Lin, H. Hou, C. bei. Wei, Fang Hu, “Growth of

- high-quality Ga–F codoped ZnO thin films by mid-frequency sputtering”, *Ceramics International*, **40**, 211–216, 2014.
- [11] K. Zhu, Y. Yang, W. Song, “Effects of substrate temperature on the structural, morphological, electrical and optical properties of Al and Ga co-doped ZnO thin films grown by DC magnetron sputtering”, *Materials Letters*, **145**, 279–282, 2015.
- [12] C.-S. Tian, X.-L. Chen, J.-M. Liu, D.-K. Zhang, C.-C. Wei, Y. Zhao, X.-D. Zhang, “Wide-spectrum Mg and Ga co-doped ZnO–TCO thin films with introduced hydrogen grown by magnetron sputtering at room temperature”, *Applied Surface Science*, **314**, 786–793, 2014.
- [13] A. Samavati, H. Nur, A. F. Ismail, Z. Othaman, “Radio frequency magnetron sputtered ZnO/SiO₂/glass thin film: Role of ZnO thickness on structural and optical properties”, *Journal Alloys Compounds*, **671**, 170–176, 2016.
- [14] S. Ben Ameer, A. Barhoumi, H. Belhadjtaief, R. Mimouni, B. Duponchel, G. Leroy, M. Amlouk, H. Guermazi, “Physical investigations on undoped and Fluorine doped SnO₂ nanofilms on flexible substrate along with wettability and photocatalytic activity tests”, *Materials Science in Semiconductor Processing*, **61**, 17–26, 2017.
- [15] B.D. Cullity, “Elements of X-ray Diffraction”, Addison-Wesley Publishing Company, Inc. 1978.
- [16] Lei Zhang, JianHuang n, JinYang, KeTang, BingRen, YanHu, LinWang, Linjun Wang, “The effects of thickness on properties of B and Ga co-doped ZnO films grown by magnetron sputtering”, *Materials Science in Semiconductor Processing* **42**, 277–282, 2016.
- [17] A. Achahour, G. Leroy, L.K.J. Vandamme, B. Ayachi, B. Duponchel, N. Waldhoff, K. Blary, J.-P. Vilcot, “Suppression of contact noise in a study on 1/f noise as a function of film thickness in Al-doped ZnO”, *Thin Solid Films*. **645**, 70–76, 2018.

- [18] S. Shin, C. Kim, J.-A. Lee, Y.-W. Heo, J.-H. Lee, J.-J. Kim, “Effect of a ZnO buffer layer on structural and electrical properties of ZnO:Al, P thin films grown by RF magnetron sputtering”, *Ceramics International*, **43**, 11163-11169, 2017.
- [19] Qian Shia , Kesong Zhou, Mingjiang Dai , Songsheng Lin , Huijun Hou , Chunbei Wei , Fang Hu, “Growth of high-quality Ga–F codoped ZnO thin films by mid-frequency sputtering”, *Ceramics International*, **40**, 211–216, 2014
- [20] B.-K. Shin, T.-I. Lee, J.-H. Park, K.-I. Park, K. –J. Ahn, S. –K. Park, W. Lee, J.-M. Myoung, “Preparation of Ga-doped ZnO films by pulsed dc magnetron sputtering with cylindrical rotating target for thin film solar cell applications”, *Applied Surface Science*, **258**, 834–838, 2011.
- [21] V.P. Singh, D. Das, C. Rath, “Studies on intrinsic defects related to Zn vacancy in ZnO nanoparticles”, *Materials Research Bulletin* **48**, 682–686, 2013.
- [22] T.C. Damen, S.P.S. Porto, B. Tell, “Raman effect in zinc oxide”, *Physical Review*, **142**, 570–574, 1966.
- [23] V. Pazhanivelu, A. P. B. Selvadurai, Y. Zhao, R. Thiyagarajan, R. Murugaraj, “Room temperature ferromagnetism in Mn doped ZnO:Co nanoparticles by co-precipitation method”, *Physica B*. **481**, 91–96, 2016.
- [24] I. Lorite, P.D. -Carrasco, M. Gab ás, J. F. Fernández, J.L.C. -Krämer, “Correlation between intrinsic defect and carrier transport in ZnO thin films by confocal Raman spectroscopy”, *Materials Letters*, **109**, 167-171, 2013.
- [25] S. A. Studenikin, N. Golego, M. Cocivera, “Fabrication of green and orange photoluminescent, undoped ZnO films using spray pyrolysis”, *Journal of Applied Physics*, **84** , 2287-2294, 1998.
- [26] S. Yanfeng, W. Liu, H. Zhidan, L. Shaolin, Z. Z. Yi, G. Du, “Novel properties of AZO film sputtered in Ar⁺H₂ ambient at high temperature”, *Vacuum*. **80**, 981-985, 2006.
- [27] L. A. Goodman, “Liquid-crystal displays-electro-optic effects and addressing techniques”, *RCA Review*, **35**, 613-651, 1974.
- [28] J. Mass, P. Bhattacharya, R.S. Katiyar, “Effect of high substrate temperature on Al-doped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition”, *Materials Science*

- and Engineering B, **103**, 9-15, 2003.
- [29] T. Minami, H. Nanto, S. Takata, “Optical Properties of Aluminum Doped Zinc Oxide Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering”, Japanese Journal of Applied Physics, **24**, 605- 607, 1985.
- [30] M-C. Jun, S-U. Park, J-H. Koh, “Comparative studies of Al-doped ZnO and Ga-doped ZnO transparent conducting oxide thin films”, Nanoscale research letters, **7**, 639 (1-6), 2012.
- [31] A. Dinia, G. Schmerber, C. Mány, V. P. -Bohnes, E. Beaurepaire, “Room-temperature ferromagnetism in $Zn_{1-x}Co_xO$ magnetic semiconductors prepared by sputtering”, Journal of Applied Physics, **97**, 123908-1, 123908-5, 2005.
- [32] J. Tauc, A. Menth, “States in the gap”, Journal of Non-Crystalline Solids, **8**, 569-585, 1972.
- [33] J.I. Pankove, “Optical processes in semiconductors/ [by] Jacques I. Pankove”, Solid State Physical Electronics Series Prentice-Hall, 1971.
- [34] R. Swanepoel. “Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon”, Journal of Physics E: Scientific Instruments, **16**, 1214-1222, 1983.
- [35] R. Swanepoel. “Determination of surface roughness and optical constants of Inhomogeneous amorphous silicon films”, Journal of Physics E: Scientific Instruments, **17**, 896-903, 1984.
- [36] H.G. Tompkins, W.A. McGahan, “Spectroscopic Ellipsometry and Reflectometry”, John Wiley & Sons Inc. 1999.
- [37] M.A. Omar, “Elementary Solid State Physics”, Addison-Wesley Publishing Company, 1993.
- [38] A.K. Wolaton, T.S. Moss, “Determination of refractive index and correction to effective electron mass in PbTe and PbSe”, Proc. Phys. Soc. **81**, 509–513, 1963.
- [39] M. S. Reddy, K.T. R. Reddy, B.S. Naidu, P.J. Reddy, “Optical constants of polycrystalline CuGaTe₂ films”, Optical Materials, **4**, 787–790, 1995.
- [40] X. Q. Wei, B. Y. Man, M. Liu, C. S. Xue, H. Z. Zhuang and C. Yang, “Blue Luminescent Centers and Micro-structural Evaluation by XPS and Raman in ZnO Thin Films Annealed in Vacuum, N₂ and O₂,” Physica B: Condensed Matter, **388**, 145-152, 2007.

- [41] 2G. Srinet, R. Kumar, V. Sajal, “ Effects of aluminium doping on structural and photoluminescence properties of ZnO nanoparticles”, *Ceramics International*, **40** 4025–4031, 2014
- [42] A. Srivastava, N. Kumar and S. Khare, “Enhancement in UV emission and band gap by Fe doping in ZnO thin films”, *Opto–Electronics Review*, **22** ,2014, 68-76
- [43] A. Janotti and C. G. Van de Walle, “ Native point defects in ZnO”, *Physical Review B*, **76**, 165202, 2007
- [44] A. F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, and C. G. Van de Walle, First-principles of native point defects in ZnO, *Physical Review B*, **61**, 15019, 2000.
- [45] T. Sekiguchi, N. Ohashi, Y. Terada, “Effect of Hydrogenation on ZnO luminescence”, *Japanese journal of applied physics, Part 2*, **36**, L289, 1997
- [46] [F. Yi, Y. Huang, Z. Zhang, Q. Zhang, Y. Zhang, Photoluminescence and highly selective photoresponse of ZnO nanorod arrays, *Optical Materials*, **35**, 1532–1537, 2013
- [47] X. Yu, J. Ma, F. Ji, Y. Wang, “Thickness dependence of properties of ZnO:Ga films deposited by rf magnetron sputtering”, *Applied Surface Science*, **245**, 310-315, 2005.
- [48] S. Yanfeng, W. Liu, H. Zhidan, L. Shaolin, Z.Z. Yi, G. Du, “Novel properties of AZO film sputtered in Ar+H₂ ambient at high temperature”, *Vacuum* **80**, 981-985, 2006.
- [49] D.-H. Kim, H.-R. Kim, S.-H. Lee, E. Byon, G.-H. Lee, “Electrical and structural properties of multicomponent transparent conducting oxide films prepared by co-sputtering of AZO and ITO”, *Journal of Non-crystalline Solids*, **356**, 1779-1783, 2010.
- [50] A.F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, C. G. Van. Walle, “First-principles study of native point defects in ZnO”, *Physical Review B*. **61**, 15019-15027, 2000.
- [51] Elvira Fortunato, Alexandra Goncalves, Vitor Assuncao, Antonio Marques, Hugo Aguas, Luis Pereira, Isabel Ferreira, Rodrigo Martins, “Growth of ZnO:Ga thin films at room temperature on polymeric substrates: thickness dependence”, *Thin Solid Films* **442**, 121–126, 2003
- [52] R. Groenen, J. Löffler, J. L. Linden, R. E. I. Schropp, M. C. M. van de Sanden, “Property control of expanding thermal plasma deposited textured zinc oxide

- with focus on thin film solar cell applications” ,Thin Solid Films. **492**, 298-306, 2005.
- [53] L.K.J. Vandamme, G. Leroy, “Analytical expressions for correction factors for noise measurements with a four-point probe”, Fluctuation and Noise Letters, **6**, 161-178, 2006.
- [54] L.K.J. Vandamme, G. Trefan, “1/f noise in homogeneous and inhomogeneous media”, IEE Proc.–Circuits Dev.Syst**149**, 3-12, 2002.
- [55] G.P Zhigal'skii, “1/f noise and nonlinear effects in thin metal films”, Phys.-USP, **40** (6), 599–622 ,1997.
- [56] L.K.J. Vandamme, J. Kedzia, “Concentration, mobility and 1/F noise of electrons and holes in thin bismuth films”, Thin Solid Films **65**, 283- 292, 1980.
- [57] L.K.J. Vandamme, “Characterization of contact interface, film sheet resistance and 1/f noise with circular contacts”, Fluctuation and Noise Letters, **10**, (4) 467-484, 2011.
- [58] G. Haacke, “New figure of merit for transparent conductors”, Journal Applied Physics, **47**, 4086-4089, 1976.

Chapitre IV :
Etude de l'effet du temps de recuit
sur les propriétés physiques des
films de CIZO

Introduction

Dans ce chapitre, nous étudions l'impact du temps de recuit ex-situ sur les propriétés morphologiques, structurales, optiques et électriques d'une série d'échantillons d'épaisseur 450 nm. Les autres paramètres de dépôt tels que la pression, la durée du dépôt, la distance entre le substrat et la cible, le débit de gaz et la puissance ont été fixés.

I-Description des échantillons étudiés

Des films de CIZO de 450 nm d'épaisseur ont été déposés sur un substrat de verre par pulvérisation cathodique RF magnétron, et sont ensuite recuits sous atmosphère d'O₂ à 400 °C pendant différentes durées. Ces échantillons ne se distinguent donc que par la durée du temps du recuit t_r . Le processus de recuit thermique à différents temps (30 s, 1 min, 5 min, 10 min et 30 min) a été effectué, en utilisant un four RTA (Jet First JIPELEC 200) pour stabiliser la structure et obtenir des films minces CIZO texturés. Les différents paramètres d'élaboration sont présentés dans le tableau 1.

Dans ce qui suit, nous examinons l'effet du temps de recuit sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques des couches minces CIZO.

Tableau 1. Récapitulatif des paramètres de dépôts des échantillons étudiés

Paramètres de préparation	
Puissance	100 W
Pression	0.007 mbar
Débit	40 Sccm
Température de dépôt	Ambiante
Temps de dépôt	1286 s
Température de recuit	400°C
Temps de recuit	30 s, 1 min, 5 min, 10 min et 30 min

II- Caractérisations structurales : Diffraction des Rayons X

Sur la figure 1 nous avons regroupé les diffractogrammes des films de CIZO recuits à différents temps.

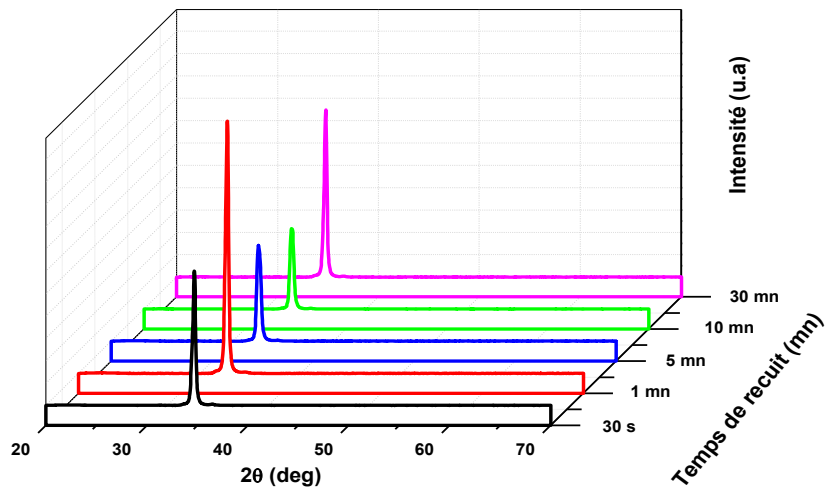


Figure 1. Diffractogrammes de RX des couches minces CIZO en fonction du temps de recuit

Comme présenté dans la figure 1, tous les diffractogrammes présentent un pic principal situé autour de 34.6° . Ce pic met en évidence une orientation privilégiée de la croissance de la structure selon l'axe cristallographique c (002), c'est-à-dire une croissance qui est perpendiculaire au substrat [1]. Une absence de pics supplémentaires exclue la possibilité d'avoir une autre phase d'impureté [2].

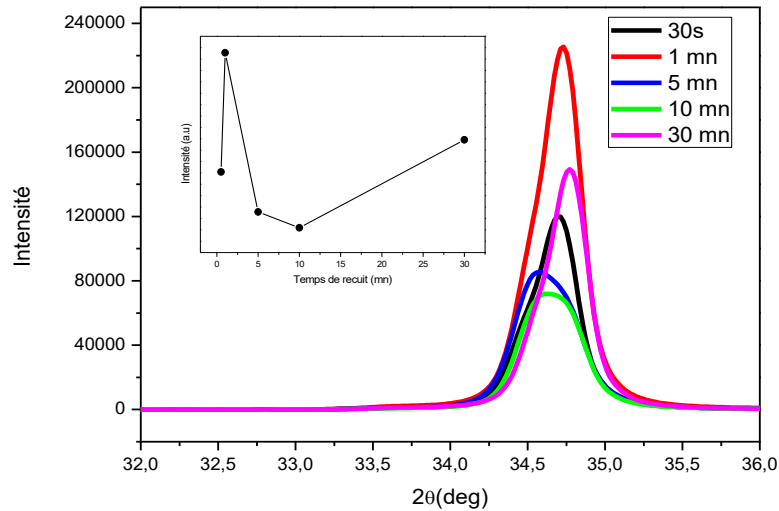


Figure 2. Evolution de l'intensité du pic (002) des couches minces CIZO en fonction du temps de recuit

L'évolution de l'intensité du pic (002) et les paramètres structuraux calculés à partir des analyses DRX sont présentées dans les figures 2 à 7 et repris dans le Tableau 2.

L'intensité maximale du pic (002) augmente avec l'augmentation du temps de recuit de 30 s à 1 min puis diminue (cf. figure 2). D'après la littérature [3], la position du pic (002) pour ZnO en poudre est donnée par une valeur de 2θ égale à $34,42^\circ$. En comparant à cette valeur, nous observons un décalage du pic (002) vers les angles élevés pour tous les échantillons. Ce décalage peut s'expliquer par une contrainte subie par le CIZO dans les couches produites pendant le dépôt ou le recuit après le dépôt [4]. On constate le même phénomène pour le paramètre de maille c (cf. Figure 3). Les valeurs obtenues sont inférieures à la valeur $c_0 = 5,206 \text{ \AA}$ pour une couche sans contrainte, et nous indique que toutes nos couches se trouvent dans un état de compression parallèle à la direction de croissance. Ce phénomène est confirmé par la contrainte résiduelle σ qui présente un signe (+), indiquant que les couches sont sous des contraintes de traction perpendiculaire à l'axe c .

L'analyse de la figure 4 montre que la taille des cristallites D_c est d'environ 24 nm pour l'échantillon recuit à 30 s et 1 min. Au-delà de ce temps, la taille des cristallites diminue à environ 18 nm pour l'échantillon recuit à 5 min et 10 min, puis

augmente à nouveau à un peu moins de 26 nm avec un temps de recuit de 30 min. Concernant la qualité cristalline des couches, nous pouvons remarquer que la couche après 30 min de recuit possède la plus grande valeur de taille de cristallite D_c (25,6 nm), ainsi qu'une faible valeur de la densité de dislocations δ égale à $1,522 \cdot 10^{15} \text{ ligne}/\text{m}^2$ (voir Figure 5), ceci implique que ce temps de recuit correspond à la meilleure cristallisation de la phase hexagonale du CIZO de nos films.

D'une manière générale, l'épaisseur et le recuit sont des moyens très efficaces pour réduire les contraintes internes des matériaux élaborés sous forme de couches minces. Les contraintes dans les films CIZO ont été estimées à partir de l'exploitation du décalage de la position du pic (002). La présence des contraintes compressives est probablement due à l'introduction d'atomes étrangers dans le réseau cristallin.

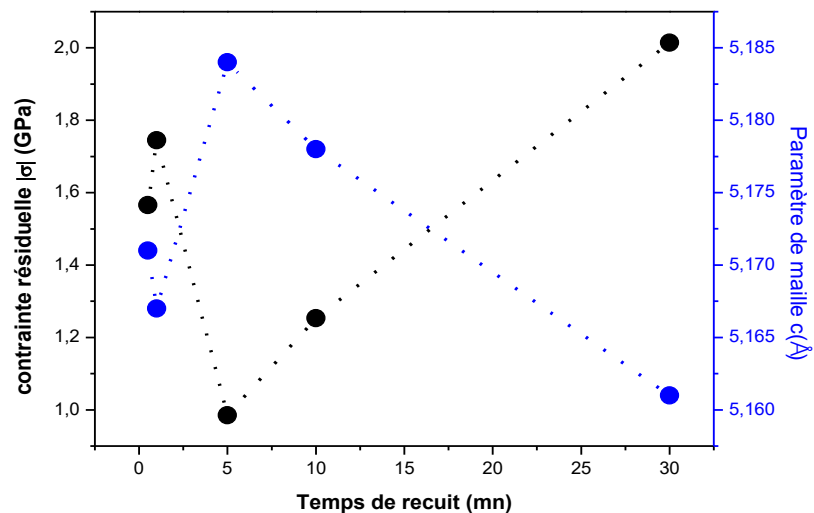


Figure 3. Contrainte résiduelle et paramètre de maille c en fonction du temps de recuit

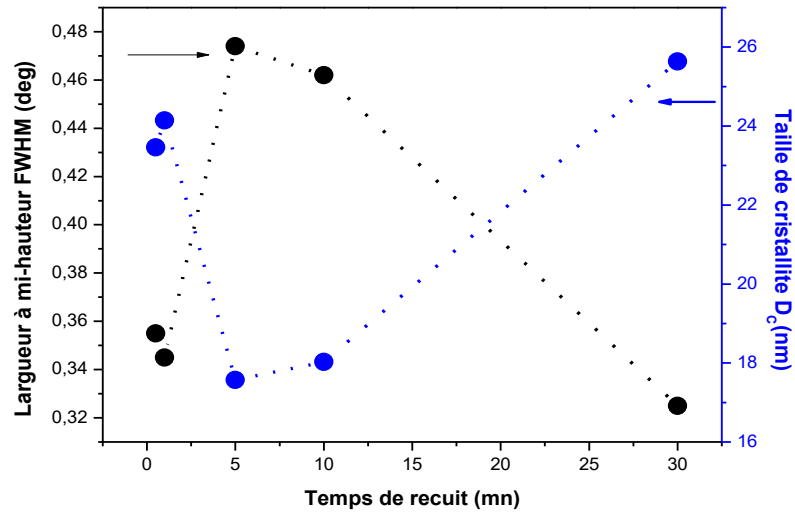


Figure 4. Variation de la largeur à mi-hauteur FWHM et de la taille des cristallites en fonction du temps de recuit

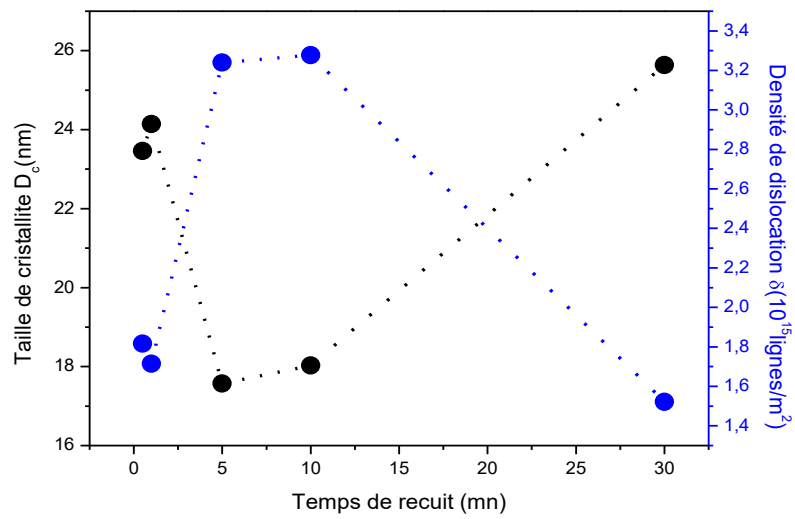


Figure 5. Taille des cristallites et densité de dislocation des couches CIZO en fonction du temps de recuit

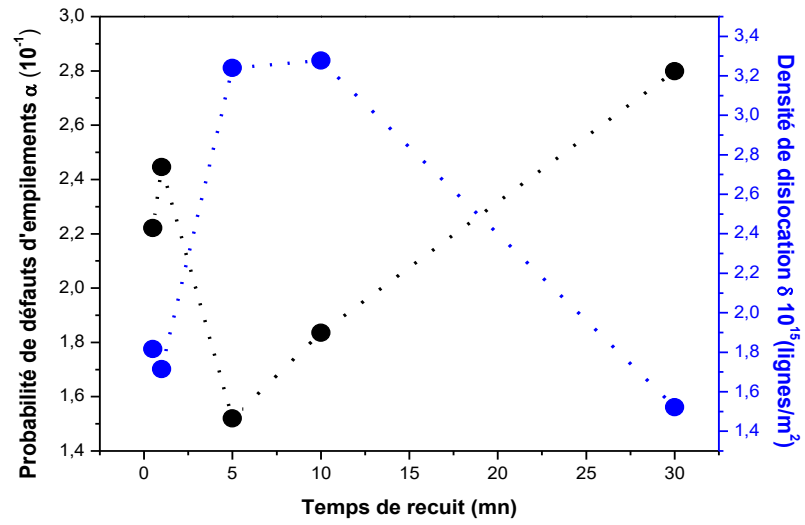


Figure 6. Probabilité de défauts d'empilement et densité de dislocation en fonction du temps de recuit

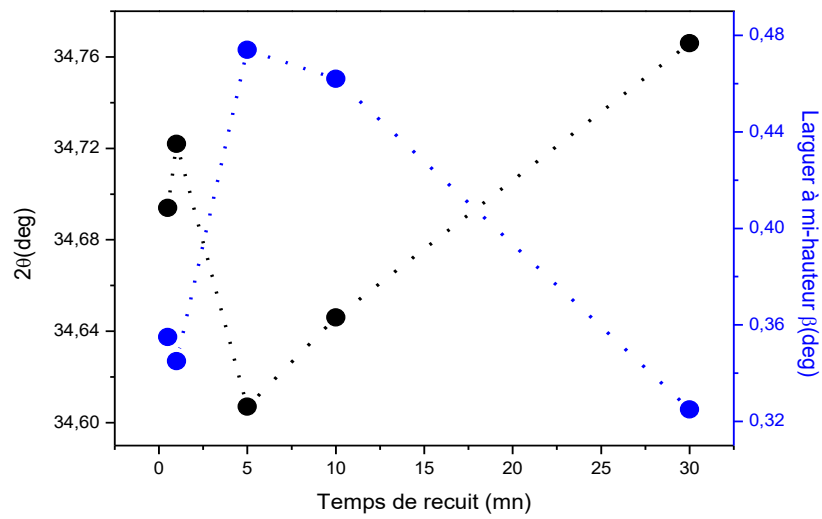


Figure 7. Variation de 2θ et variation de la largeur à mi-hauteur FWHM en fonction du temps de recuit

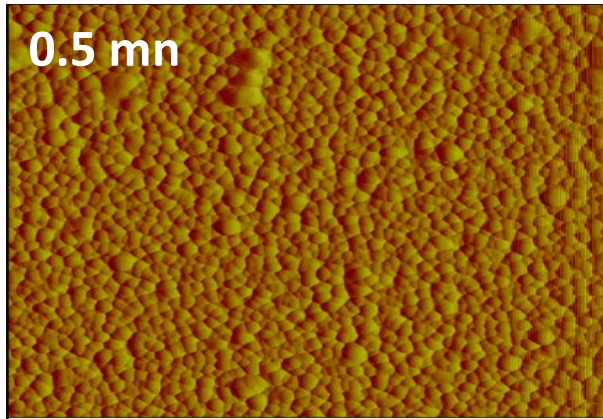
Tableau 2. Paramètres cristallographiques des films minces CIZO de 450 nm sur substrat de verre avec différents temps de recuit

Temps de recuit (min)	0,5	1	5	10	30
$2\theta(deg)$	34,694	34,722	34,607	34,646	34,766
$d_{hkl}(nm)$	2,585	2,583	2,592	2,589	2,580
$FWHM(deg)$	0,355	0,345	0,474	0,462	0,325
$c(\text{Å})$	5,171	5,167	5,184	5,178	5,161
$\alpha(10^{-1})$	2,221	2,446	1,520	1,835	2,799
$D_c(nm)$	23,5	24,1	17,6	18,0	25,6
$\delta(10^{15} \text{ ligne}/m^2)$	1,816	1,715	3,240	3,277	1,522
$\varepsilon(10^{-4})$	-67,2	-74,9	42,2	-53,7	-86,4
$\sigma(GPa)$	1,566	1,745	0,985	1,253	2,014

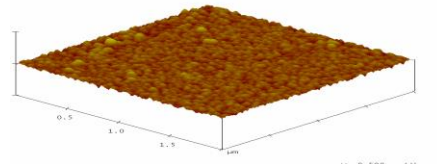
III- Caractérisations morphologiques

III-1 Microscopie à Force Atomiques

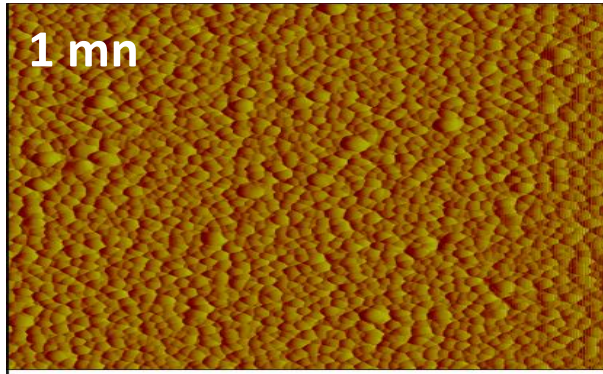
Les topologies des couches analysées par AFM sont présentées dans la figure 8. Nous notons que tous les échantillons de cette série ont une morphologie similaire faisant apparaître une surface dense et rugueuse formée de grains de texture similaire. Ceci confirme les prédictions du modèle de Thornton [5] qui montre que pour des températures de dépôt inférieures à 500°C, les échantillons se trouvent dans une zone où la structure forme des colonnes avec une surface rugueuse. On remarque que la surface devient uniforme par un recuit allant jusqu'à 10 mn. Au-delà, pour un recuit de 30 min, on remarque l'apparition d'agglomérations.



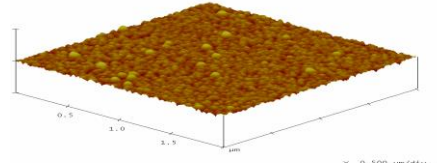
Data type Deflection
Z range 0.05000 V 2.00 μm



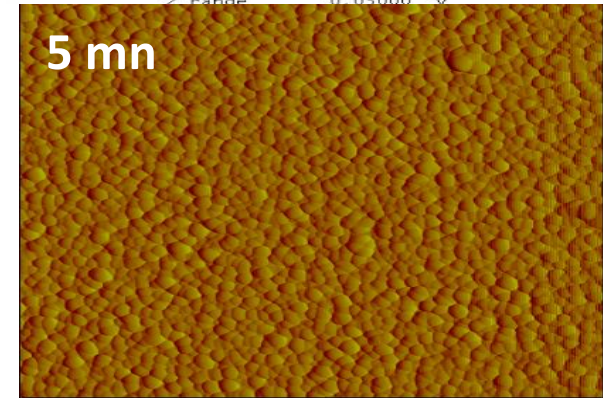
0.500 μm/div
200.000 nm/div



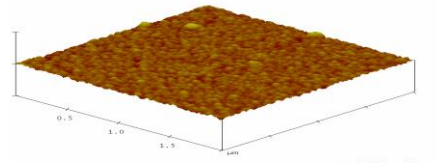
Data type Deflection
Z range 0.05000 V 2.00 μm



0.500 μm/div
200.000 nm/div



Data type Deflection
Z range 0.05000 V 2.00 μm



0.500 μm/div
200.000 nm/div

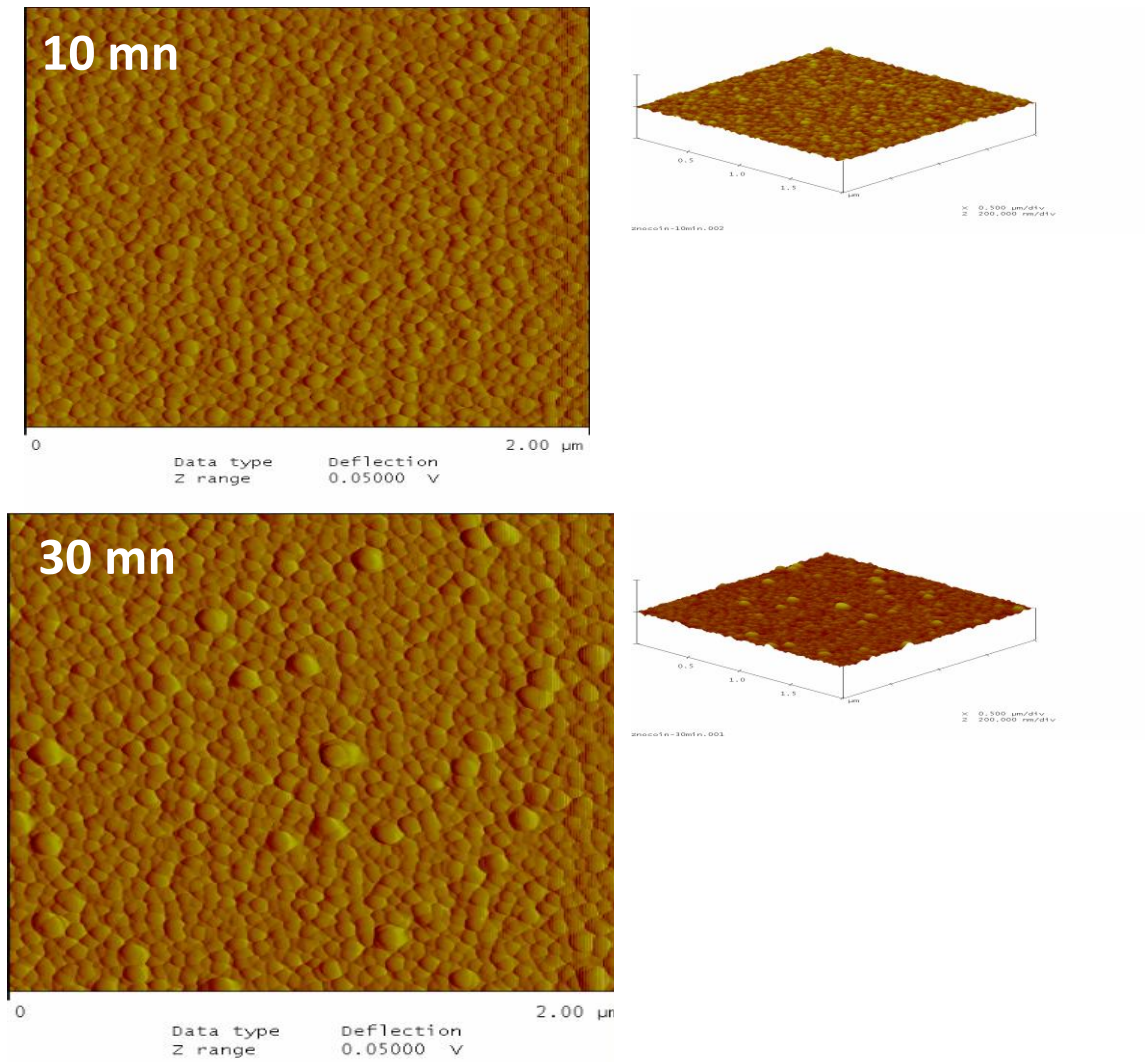


Figure 8. Topographies par Microscopie à Force Atomique (AFM) à 2D et 3D des couches minces avec différents temps de recuit

Les valeurs de la rugosité moyenne sont groupées dans le tableau 3 et représentées en fonction du temps de recuit sur la figure 9.

Tableau 3. Rugosité moyenne de la surface (RMS) des couches minces CIZO

Temps de recuit (min)	0,5	1	5	10	30
Rugosité de la surface (nm)	5,50	5,14	4,04	3,70	5,21

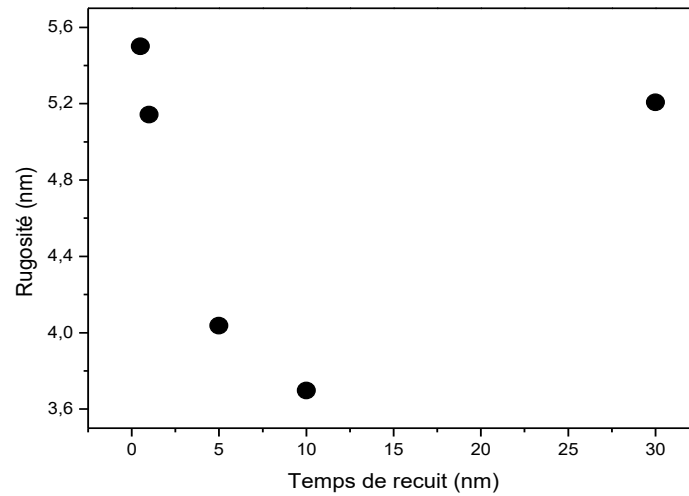


Figure 9. Rugosité des couches minces CIZO en fonction de temps de recuit

Lorsqu'on augmente la durée du recuit, la rugosité a tendance à diminuer. La rugosité la plus élevée ; de l'ordre de 5.5 nm, a été obtenue sur l'échantillon recuit durant 30 s. La rugosité de la surface du film est d'un grand intérêt pour certaines applications telles que la photocatalyse et les cellules solaires par exemple.

Les grains ont une forme sphérique et sont uniformément répartis sur la surface des films. La taille des grains augmente avec l'augmentation du temps de recuit (cf. figure 10). Le film recuit pendant 30 min présente la meilleure cristallinité avec une taille de grain moyenne d'environ 35 nm.

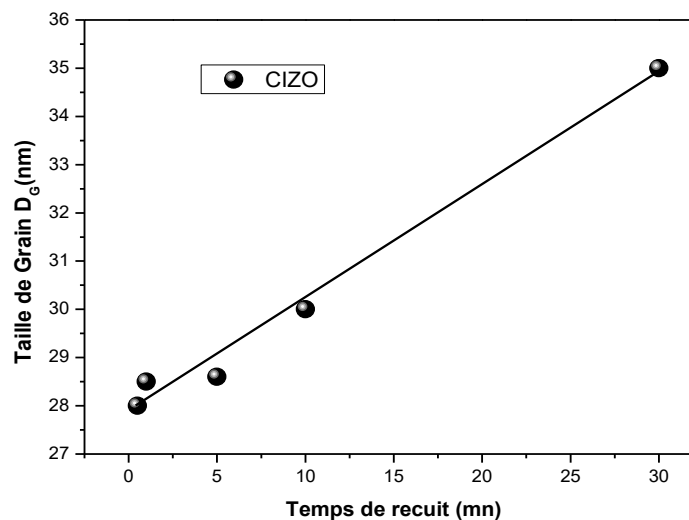
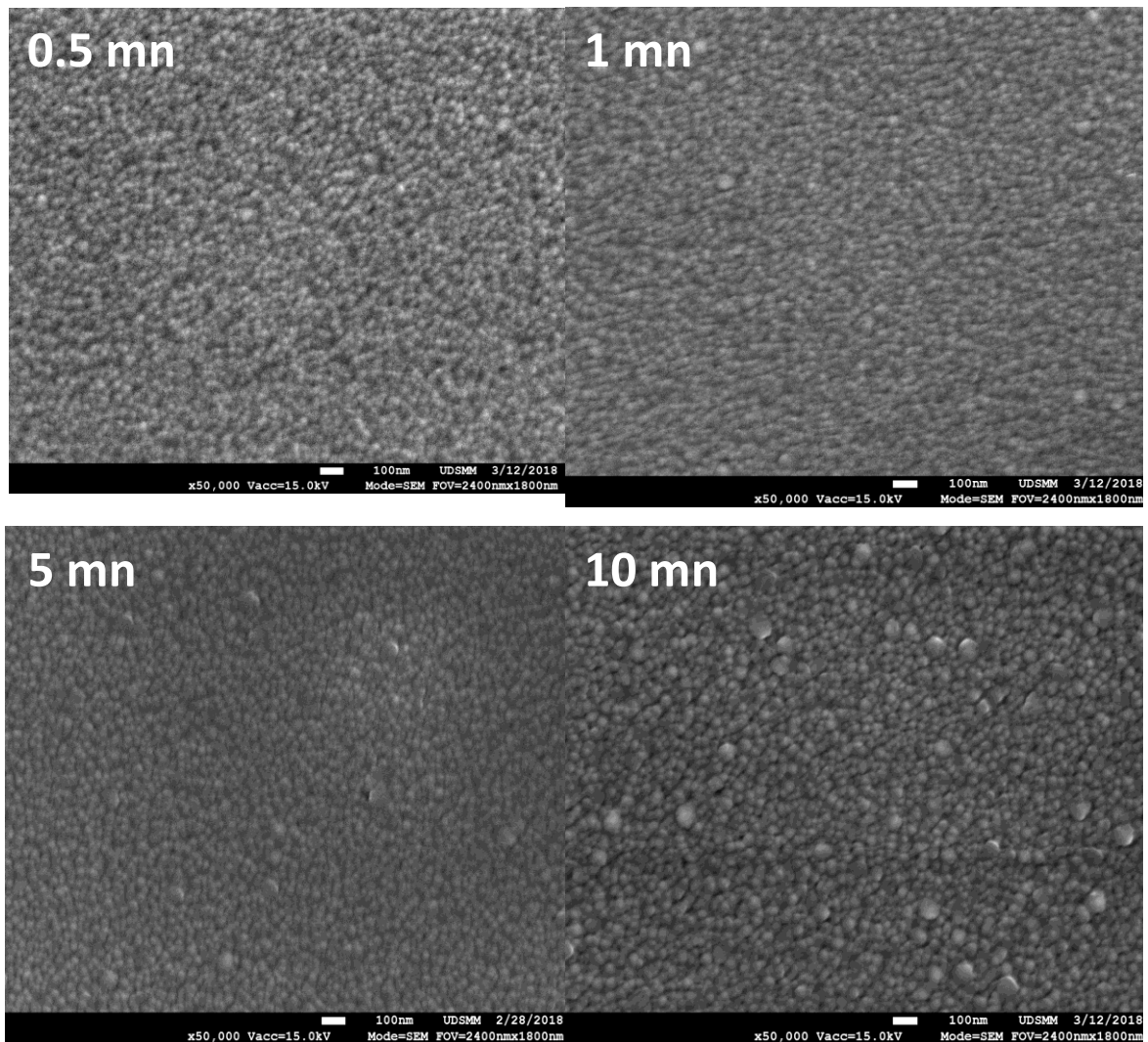


Figure .10. Evolution de la taille des grains D_G en fonction du temps de recuit

III-2 Microscopie Electronique à Balayage

Les images MEB des couches minces de CIZO sont présentées sur la figure 11. Ces images montrent une texture similaire à celle obtenue par AFM. Les couches minces sont composées de grains de forme sphérique uniformément réparties sur la surface des films avec une taille moyenne apparente qui augmente avec la durée du recuit (cf. Tableau 4).



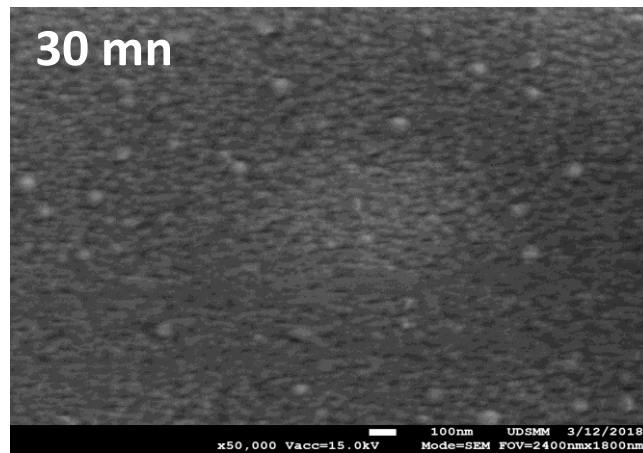


Figure 11. Images MEB pour les films minces CIZO en fonction du temps de recuit

Tableau 4. Taille des grains pour les couches minces CIZO

Temps de recuit (mn)	0,5	1	5	10	30
Taille des grains D_G (nm)	23,5	25	25	29	36

Les valeurs de la taille des cristallites obtenues par DRX (17-25 nm) sont plus faibles que celles mesurées par AFM (28-35 nm) et par MEB (23-36 nm). Cette différence peut être due à la coalescence des cristallites entre elles. En effet, la caractérisation par DRX permet d'obtenir la taille des cristallites. Les images MEB et AFM quant à elles permettent de visualiser plutôt les particules formées de cristallites et d'en mesurer la distance entre les joints [6].

IV- Caractérisations optiques

IV-1 Spectres de transmission et de réflexion

Les techniques de caractérisations optiques sont des moyens d'analyses très précis et souvent non destructifs. Parmi ces techniques, nous avons utilisé la spectroscopie UV-Visible et proche Infrarouge.

Les figures 12, 13 et 14 présentent, respectivement, les spectres de transmission, d'absorption et de réflexion des couches minces CIZO pour des temps de recuit de 0.5 min, 1 min, 5 min, 10 min et 30 min en fonction de la longueur d'onde dans la gamme 350-1100 nm.

L'allure de l'ensemble des spectres de transmission mesurés dans nos échantillons est la même. Dans le domaine du visible, les échantillons présentent une transmission T moyenne variant entre 75 et 87 % (cf. figure 12) sur une large gamme de longueur d'onde de 400 à 1100 nm, ce qui confère aux films de ZnO le caractère de couche minces transparentes pouvant être utilisées comme fenêtres optiques pour les cellules solaires. On note une augmentation de la transmission suite à l'augmentation du temps de recuit avec un maximum à environ 90% pour le film recuit pendant 30 min. Cette augmentation de la transmission peut être expliquée par le changement de l'état cristallographique et morphologique des films (taille de grains augmente).

La figure 13 montre que nos couches présentent 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. On note une très faible absorption dans les régions visible et proche infrarouge, ce qui implique que le matériau est transparent dans cette gamme spectrale. De plus, cette région comporte un ensemble de franges d'interférences dues aux réflexions multiples sur les deux interfaces de la couche.

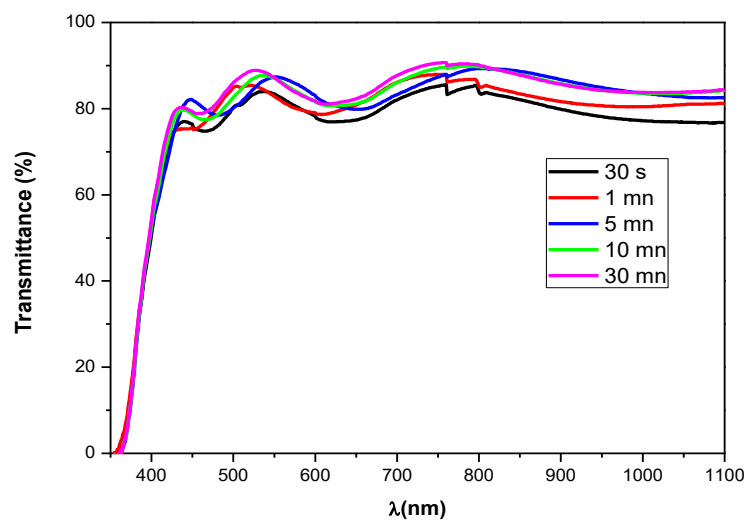


Figure 12. Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde pour les couches minces CIZO à différents temps de recuit

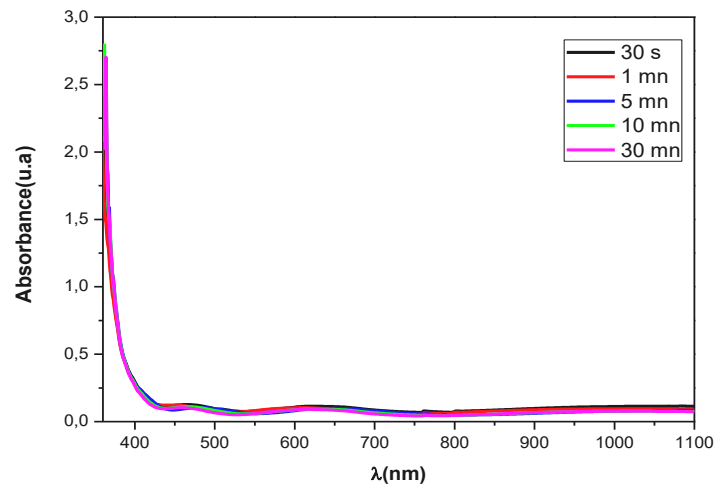


Figure 13. Spectres d'absorption en fonction de la longueur d'onde pour les couches minces de CIZO à différents temps de recuit.

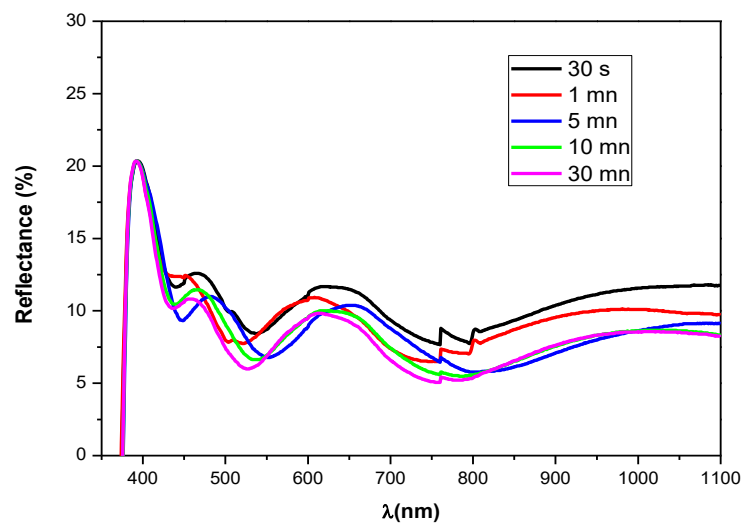


Figure 14. Spectres de réflexion en fonction de la longueur d'onde pour les couches minces de CIZO à différents temps de recuit

IV-2 Coefficient d'absorption et d'extinction

L'absorption ou l'émission des photons est causée généralement par la transition des électrons des états occupés aux états inoccupés. La figure 15 présente la variation du coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde λ (nm) de toutes les couches CIZO, dans la région de la lumière UV-vis-PIR.

Le comportement du coefficient d'absorption des couches minces CIZO peut être séparé en deux régions. La première région entre 320 et 420 nm où α diminue rapidement de $2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ à $2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ avec un seuil d'absorption situé vers 370 nm. La seconde région s'étale de 420 à 1100 nm dans laquelle l'absorbance est presque nulle, ce qui est en bon accord avec des études expérimentales sur les films minces de ZnO [7]. Ceci implique aussi la possibilité d'utiliser les couches minces CIZO pour l'utilisation dans des fenêtres optiques dans les cellules solaires.

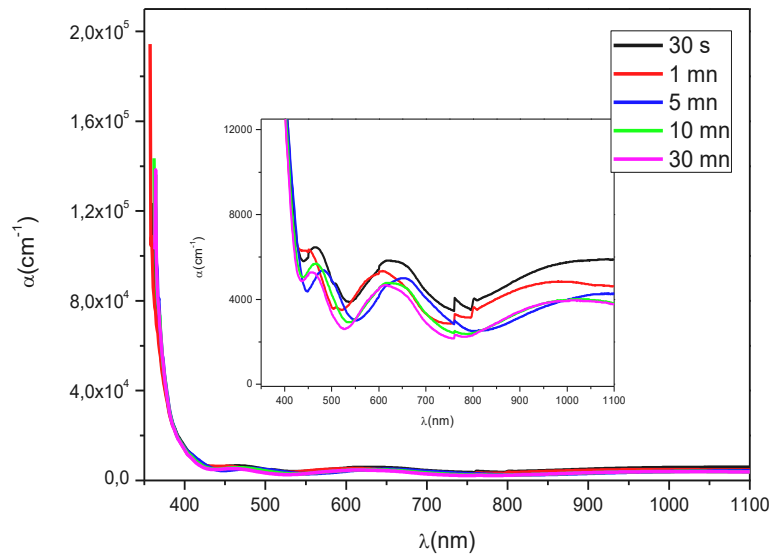


Figure 15. Evolution du coefficient d'absorption α en fonction de la longueur d'onde pour des couches minces CIZO à différents temps de recuit

La figure 16 indique l'évolution du coefficient d'extinction k en fonction de la longueur d'onde à différents temps de recuit. Il suit la même évolution que le coefficient d'absorption $\alpha(\lambda)$ comme le montre la figure 15. Il apparaît clairement une forte variation de coefficient d'extinction k en fonction de la longueur d'onde dans la gamme UV, inférieur à 400 nm, au-dessus de cette longueur d'onde le coefficient d'extinction k est assez faible. Ce comportement explique le caractère transparent des films élaborés. En outre, on remarque une diminution du coefficient d'extinction avec l'augmentation du temps de recuit, indiquant que le recuit permet de minimiser les pertes optiques de couches de CIZO.

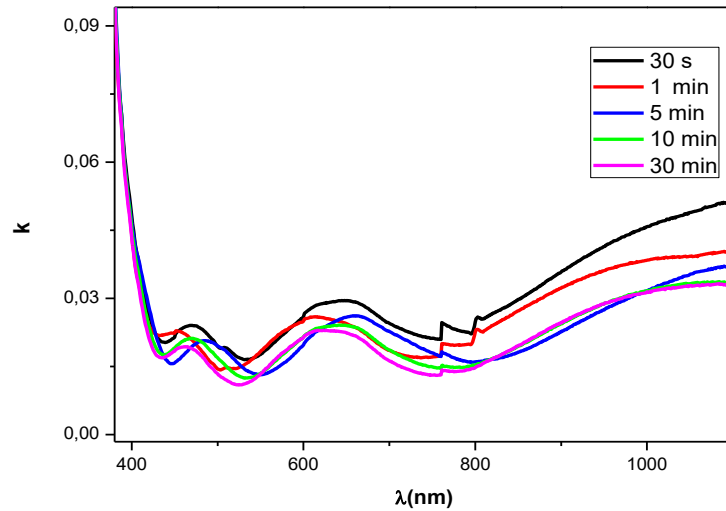


Figure .16. Evolution du coefficient d’extinction k en fonction de la longueur d’onde pour des couches minces CIZO à différentes temps de recuit

IV-3. Energie de gap et énergie d’Urbach

Pour illustrer l’effet des temps de recuit sur l’énergie de gap de nos échantillons, nous présentons la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction d’énergie du photon incident pour les échantillons élaborés (figure 17). La détermination de l’énergie de gap se fait par ajustement théorique de la courbe de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l’énergie de photon incident $(h\nu)$. En effet, la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l’énergie des photons présente un comportement linéaire près du bord de bande qui peut être justifiée par l’équation II.13. L’intersection entre les lignes continues et l’axe des x donne l’énergie du gap des couches élaborées.

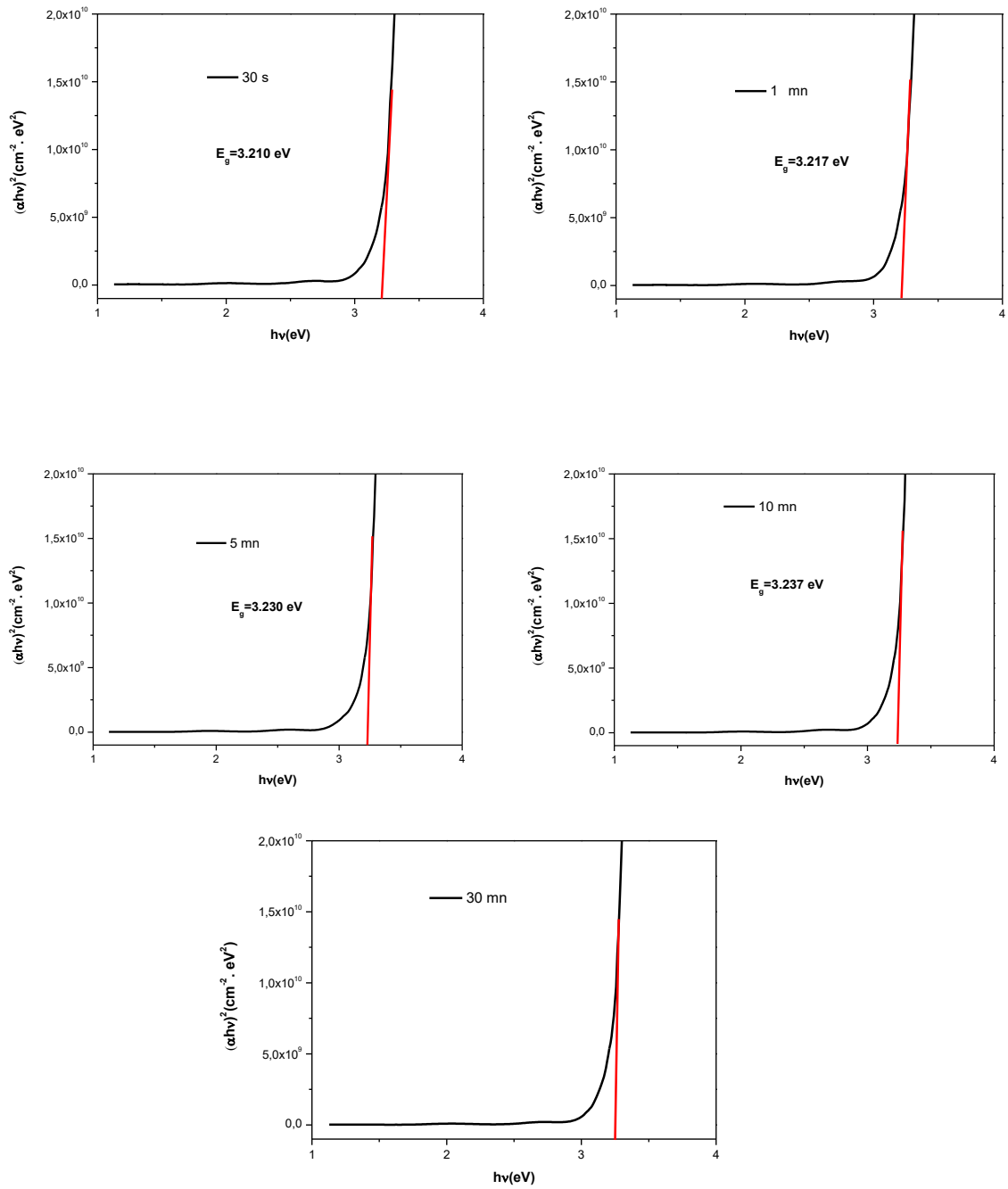


Figure 17. Courbes de $(\alpha hv)^2$ en fonction de l'énergie du photon incident, la courbe rouge représente l'extrapolation linéaire pour déduire la valeur de E_g

Les valeurs ainsi estimées sont reportées sur la figure 18 en fonction du temps de recuit.

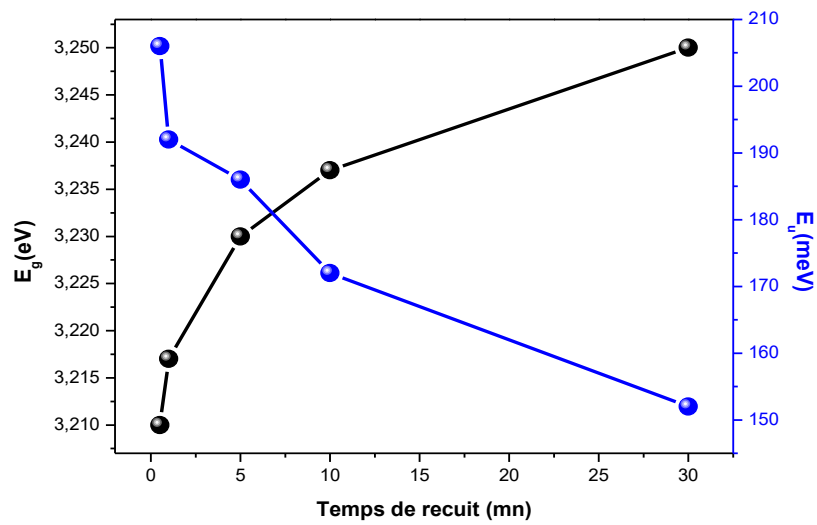
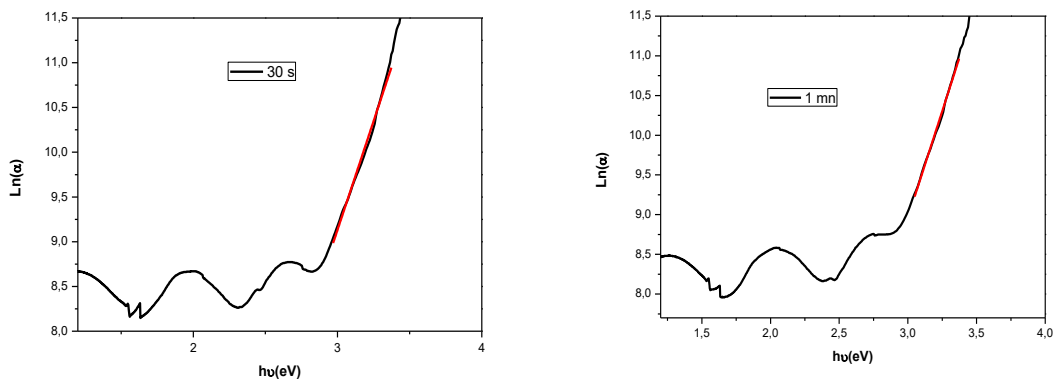


Figure 18. Variation de l'énergie de gap et l'énergie d'Urbach en fonction de temps de recuit

Nous remarquons que l'énergie de gap des couches minces CIZO augmente avec l'augmentation de temps de recuit de 3,21 eV pour $t_r = 30$ s à 3,25 eV pour $t_r = 30$ min. Ceci est expliqué par le phénomène de Burstein-Moss qui démontre que l'excitation d'un électron de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC) dans le semi-conducteur co-dopé nécessite plus d'énergie.

La connaissance du coefficient d'absorption α est un outil pour déterminer l'énergie d'Urbach qui donne une information sur le désordre dans le matériau. L'ajustement théorique de la courbe semi-logarithmique du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie, nous a permis de déterminer l'énergie E_u pour les films minces CIZO (figure 19). Les valeurs de l'énergie d'Urbach E_u ont été déterminées et ainsi ajoutés dans le tableau 6.



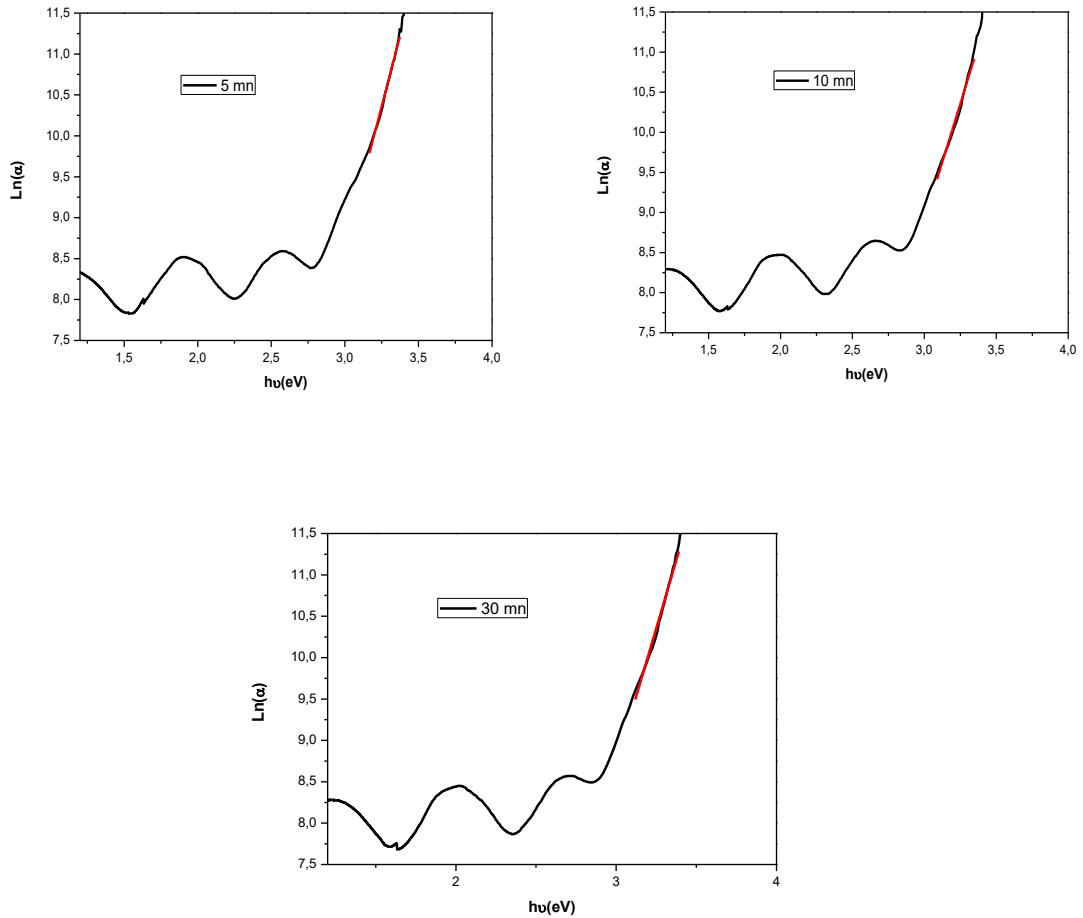


Figure 19. Graphique de $\text{Ln}(\alpha)$ en fonction de $h\nu$ la courbe pointillée rouge représente l'extrapolation linéaire pour déduire la valeur de $1/E_u$

L'analyse des données du Tableau 6 montre que la couche recuite pendant 30 min présente la valeur minimale de E_u . La diminution de l'énergie d'Urbach E_u dans les couches minces est prévisible et est dû à la diminution des défauts et l'augmentation de la taille des grains, ce qui est à l'origine de la diminution du désordre. Ces résultats sont parfaitement corrélés avec les analyses de diffraction de rayons X qui ont montré une amélioration de la qualité cristalline par augmentation de la durée de recuit. Ceci peut diminuer les états localisés dans la bande interdite, en accord avec l'augmentation de l'énergie de gap des échantillons.

Tableau 6. Energies de gap et d'Urbach pour les couches minces CIZO en fonction du temps de recuit.

Temps de recuit (min)	0,5	1	5	10	30
E_g (eV)	3,210	3,217	3,230	3,237	3,250
E_u (meV)	206	192	186	172	152

IV-4 Indice de réfraction

L'indice de réfraction n des couches est déterminé à partir de l'énergie du gap optique en utilisant la formule suivante :

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

En effet, nous notons que l'indice de réfraction des couches diminue en fonction du temps de recuit (cf. tableau 7). Il varie de 2,343 pour l'échantillon recuit à 30 s à 2,333 pour l'échantillon avec $t_r = 30$ mn. Cette variation est en bon accord avec les variations des spectres de transmission optique.

Tableau 7. L'indice de réfraction des couches CIZO en fonction du temps de recuit.

Temps de recuit (min)	0,5	1	5	10	30
n	2,343	2,341	2,338	2,336	2,333

La figure 20 représente les variations de l'indice de réfraction et de l'énergie de gap optique E_g pour les couches minces CIZO à différents temps de recuit. Nous observons que la couche mince CIZO qui a l'indice de réfraction le plus élevé possède l'énergie du gap optique la plus faible.

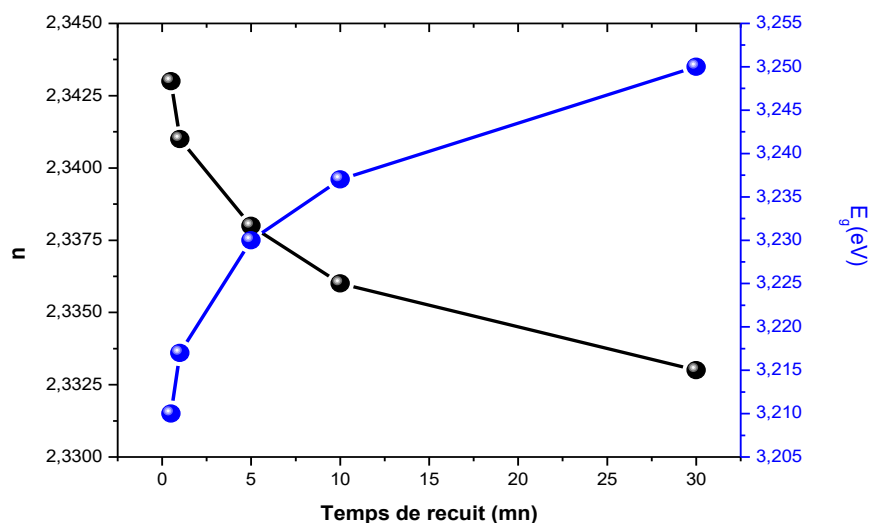


Figure 20. L'indice de réfraction des couches CIZO en fonction du temps de recuit

Une étude de la variation de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde de la lumière excitatrice est nécessaire pour mieux connaître les propriétés optiques des matériaux. La figure 21 illustre la dépendance de l'indice de réfraction avec la longueur d'onde dans l'intervalle [300-1100 nm] des couches minces CIZO à différents temps de recuit. Cette figure montre que l'indice de réfraction diminue rapidement dans l'UV, puis devient constant dans la région de la lumière visible et proche infrarouge [400-1100 nm], montrant un caractère non dispersif des couches minces de CIZO d'épaisseur 450 nm. En outre, il est à noter que l'indice de réfraction décroît en fonction du temps de recuit.

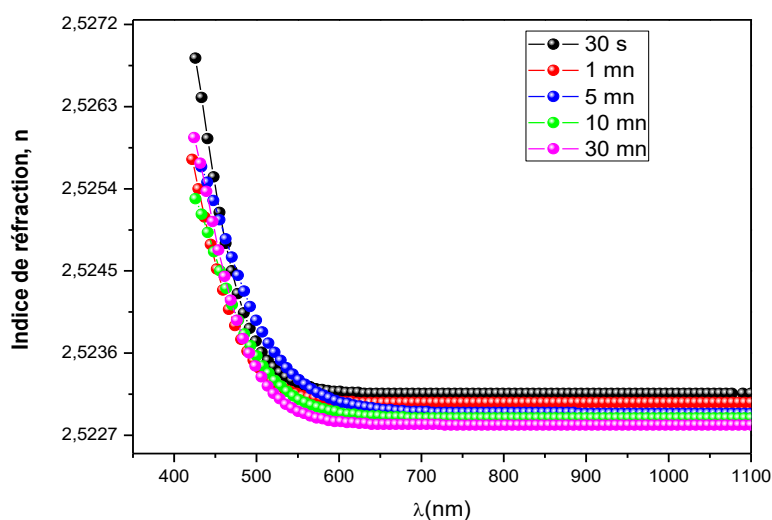


Figure 21. Variation de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde pour les couches minces CIZO

On remarque, en plus que les variations de $n(\lambda)$ suivent la loi de Cauchy. Ainsi les paramètres de Cauchy sont déterminés à partir du meilleur ajustement de la courbe expérimentale $n(\lambda)$. Les paramètres de Cauchy n_0 , A et B obtenus sont donnés sur le tableau 8.

Tableau 8. Les valeurs calculées des paramètres de Cauchy n_0 , A et B

Temps de recuit (min)	n_0	$A(nm^{-2})$	$B(nm^{-4})$
0,5	2,52330	-203,319	$6,29310^7$
1	2,52316	-156,081	$4,950 10^7$
5	2,52303	-145,420	$5,913 10^7$
10	2,52297	-136,487	$5,006 10^7$
30	2,52289	-122,249	$4,434 10^7$

IV-5 Photoluminescence

La spectroscopie de photoluminescence a été largement utilisée pour étudier les défauts intrinsèques et extrinsèques dans les matériaux semi-conducteurs [10,11]. Les mesures PL fournissent de nombreuses informations sur les états énergétiques des impuretés et des défauts, même à de très faibles densités, ce qui est utile pour comprendre les défauts de structure des semi-conducteurs. Les spectres de PL des couches minces de CIZO à différents temps de recuit ont été mesurés à la température ambiante avec une longueur d'onde d'excitation de 375 nm. Ils sont représentés sur la figure 22.a. Les spectres présentent de larges bandes résultantes du chevauchement de plusieurs raies d'émission dans le visible. Une déconvolution gaussienne de cette bande montre l'existence de quatre sous-bandes attribuées à des émissions par les défauts dans les couches minces de CIZO. L'attribution de ces émissions, basée sur la littérature (figure 22.b) permet d'identifier les défauts présents dans ces structures.

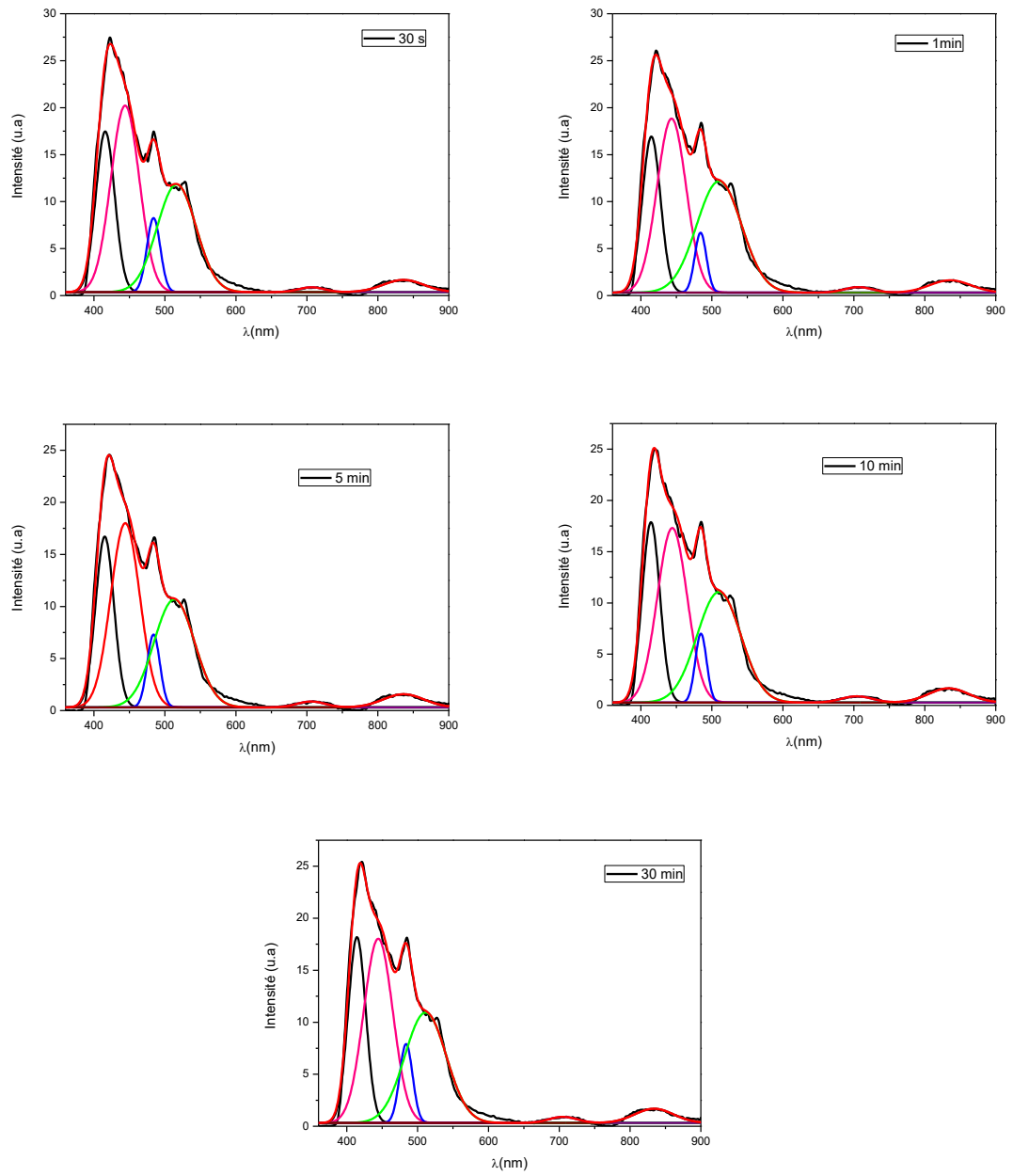


Figure 22.a. Spectres de photoluminescence des couches minces CIZO à différents temps de recuit

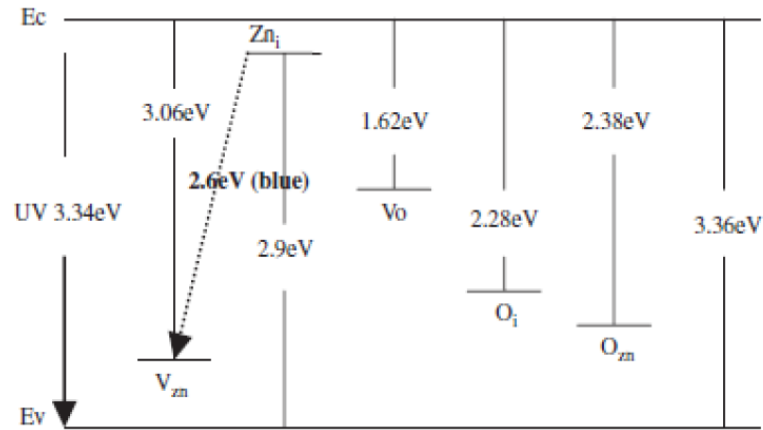


Figure 22.b. Structure des bandes d'énergie d'une couche mince de ZnO avec les différents niveaux de défauts profonds et peu profonds associés aux lacunes de Zinc (V_{Zn}) et Oxygène (V_O), aux atomes interstitiels de Zinc (Zn_i) et d'Oxygène (O_i) et à l'anti-site d'oxygène (O_{Zn}) [12]

La présence d'un pic d'émission violet-bleu à $\lambda = 420 \text{ nm}$ ($2,9 \text{ eV}$) peut être due à la recombinaison des excitons entre les électrons localisés au niveau de zinc interstitiel (Zn_i) et les trous de la bande de valence (voir figure 22.b) [13].

L'origine de l'émission bleue à $\lambda = 484 \text{ nm}$ ($2,56 \text{ eV}$) pourrait provenir de la contribution de la recombinaison exciton entre l'électron localisé au niveau de zinc interstitiel (Zn_i) et les lacunes de zinc (V_{Zn}) [14].

Une émission verte a été observée à $\lambda = 526 \text{ nm}$ ($2,35 \text{ eV}$) pour toutes les couches minces CIZO, elle peut être attribuée à la recombinaison des excitons entre les électrons localisés dans la bande de conduction et l'anti-site d'oxygène (O_{Zn}) [15].

V- Caractérisations électriques : Mesure à quatre points

Les résultats de mesures électriques réalisées sur les couches CIZO déposées sur un substrat de verre par pulvérisation cathodique en Radio Fréquence, sont présentés graphiquement par les courbes I-V dans la figure 23. Le courant a été injecté entre les plots 1 et 4 et la tension a été mesurée entre les plots 2 et 3.

Dans notre étude, la mesure de la tension entre les deux plots 2 et 3 permet de déduire directement la valeur de la résistance R_{23} . On remarque que tous les relevés font apparaître une caractéristique linéaire. Les valeurs obtenues à partir de la pente linéaire sont regroupées dans le tableau 9.

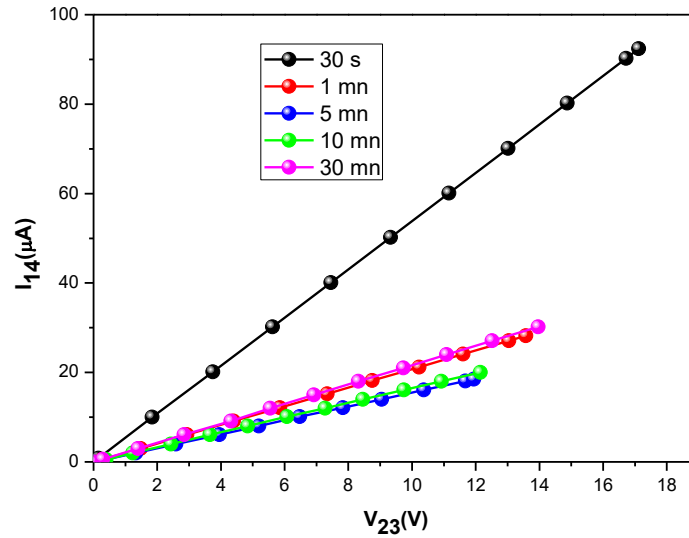


Figure 23. Relevés de $I = f(V)$ obtenus sur les couches minces CIZO déposées à différents temps de recuit

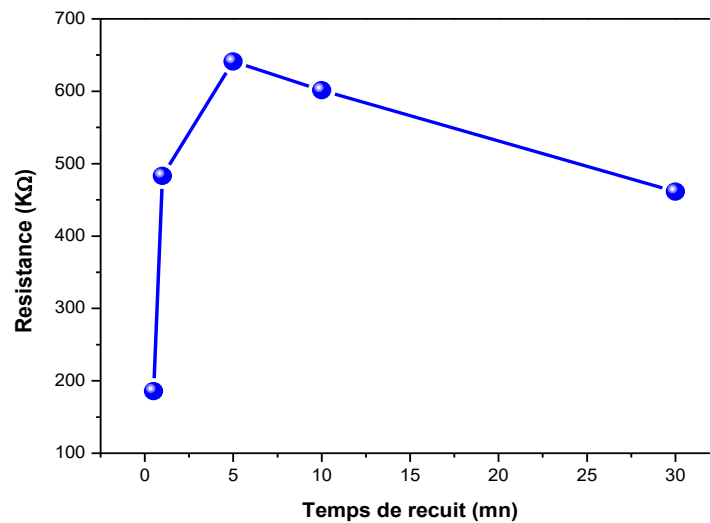


Figure 24. Résistance carrée des couches minces CIZO en fonction de temps de recuit

La résistance électrique augmente de 186 kΩ pour l'échantillon recuit pendant 0,5 min à 641 kΩ pour l'échantillon recuit pendant 5 min. Après, la résistance électrique diminue pour atteindre 461 kΩ pour les temps de recuit supérieurs. La diminution de la résistance peut être attribuée à l'amélioration de la qualité cristalline, qui affaiblit la diffusion entre les limites des cristallites et augmentent la durée de vie ainsi que la

mobilité des porteurs. En effet, nous avons montré par PL l'existence de défauts profonds liés à l'oxygène (lacunes d'oxygène V_O , anti-site d'oxygène O_{Zn} et/ou oxygène interstitiel O_i) et/ou peu profonds associés au Zinc (lacunes de Zinc V_{Zn} , atomes interstitiels de Zinc Zn_i) qui, en différentes concentrations, peuvent influencer la résistivité des couches, en fonction du temps de recuit.

Tableau 9. La résistance carré et la résistivité des couches minces CIZO en fonction du temps de recuit

Temps de recuit (min)	0,5	1	5	10	30
Résistance carré $k\Omega$	186	483	641	601	461
Résistivité $\Omega.cm$	8,356	21,732	28,843	27,057	20,751

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'effet de recuit sur les principales propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques obtenues sur les couches minces CIZO déposées sur des substrats de verre.

Nous avons montré par la mesure RX que tous les films ont une structure hexagonale würtzite avec une orientation de croissance privilégiée suivant l'axe c (002) perpendiculaire au plan du substrat. L'étude morphologique indique que l'augmentation de temps de recuit conduit à la formation de grains de plus en plus gros sur la surface des couches minces.

Les mesures optiques montrent que les couches de CIZO sont transparentes dans le visible et le proche Infrarouge et absorbent dans l'ultraviolet. Un décalage du seuil d'absorption est observé avec l'augmentation de temps de recuit. Ceci montre une augmentation de l'énergie du gap optique des différentes couches minces CIZO à différentes temps de dépôt. La variation de l'énergie du gap optique est due à la diminution de contrainte au cours de temps. L'évolution de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde a été analysée suivant la loi de Cauchy. Une étude de photoluminescence faite à l'ambiante. Finalement une mesure à quatre pointes pour déterminer la résistance.

Références bibliographies

- [1] Y.R. Sui, B.Yao, J.H. Yang, H.F. Cui, X. M. Huang, T. Yang, L.L. Gao, Rr. Deng, D. Z. Shen, “Deposition and properties of B-N co-doped p-type ZnO thin films by RF magnetron sputtering”, *Applied Surface Science*, **256**, 2726-2730, 2010.
- [2] Q. Shi, K. Zhou, M. Dai, S. Lin, H. Hou, C. bei. Wei, Fang Hu, “Growth of high-quality Ga-F codoped ZnO thin films by mid-frequency sputtering”, *Ceramics International*. **40**, 211-216, 2014.
- [3] Aihua Zhong, Jin Tan, Huali Huang, Shengchang Chen, Man Wang, Sai Xu, “Thickness effect on the evolution of morphology and optical properties of ZnO films”, *Applied Surface Science*, **257**, 4051–4055, 2011.
- [4] B.J. Jin, S. Im, S.Y. Lee, “Violet and UV luminescence emitted from ZnO thin films grown on sapphire by pulsed laser deposition”, *Thin Solid Films*, **366**, 107-110, 2000.
- [5] John A. Thornton, “Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings”, *Journal of vacuum science and technology*, **11**, 1974.
- [6] S. Bandyopadhyay, G.K. Paul, R. Roy, S.K. Sen, S. Sen, “Study of structural and electrical properties of grain-boundary modified ZnO films prepared by sol-gel technique”, *Materials Chemistry and Physics*, **74**, 83-91, 2002.
- [7] Fang Hsing Wang Chiao-Lu Chang, “Effet of substrate temperature on transparent conducting Al and Fco-doped ZnO thin films prepared by rf magnetron sputtering”, *Applied Surface Science*, **370**, 83-91, 2016.
- [8] J. Tauc, A. Menth, States in the gap, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **8**, 569-585, 1972.
- [9] V. Dimitrov, S. Saka, Electronic oxide polarizability and optical basicity of simple oxides I, *Journal of Applied Physics*, **79**, 1736-1740, 1996.
- [10] X. L. Wu, G. G. Siu, C. L. Fu, and H. C. Ong, *Appl. Phys Lett* **78**, 2285 (2001).
- [11] B. Guo, Z. Ye, K.S.Wong, *J.Cristal. Growth* **253**, 252-257, 2003.
- [12] X.Q. Wei, B.Y. Man, M. Liu, C.S. Xue, H.Z. Zhuang, C. Yang, “Blue luminescent evaluation by XPS and raman in ZnO thin films annealed in vacuum N₂ and O₂”, *Physica B*, **388**, 145–152, 2007.

- [13] X. Q. Wei, B. Y. Man, M. Liu, C. S. Xue, H. Z. Zhuang and C. Yang, “Blue Luminescent Centers and Micro-structural Evaluation by XPS and Raman in ZnO Thin Films Annealed in Vacuum, N₂ and O₂,” *Physica B: Condensed Matter*, **388**, 145-152, 2007.
- [14] A. Srivastava, N. Kumar and S. Khare, “Enhancement in UV emission and band gap by Fe doping in ZnO thin films”, *Opto–Electronics Review*, **22** , 68-76, 2014.
- [15] S. Ben Ameer, A. Barhoumi , R. Mimouni, M. Amlouk, H. Guermazi, “Low-temperature growth and physical investigations of undoped and (In, Co) doped ZnO thin films sprayed on PEI flexible substrate”, *Superlattices and Microstructures*, **84**, 99–112, 2015.

Conclusion générale

Ce travail avait pour objectif de réaliser des couches minces de ZnO co-dopé Cobalt et Indium en vue de la réalisation des cellules photovoltaïques.

Pour la fabrication des couches minces, nous avons choisi la méthode de pulvérisation cathodique en Radio Fréquence à partir d'une cible de (pureté 99.99 % de Co/In/ZnO (2 / 1 / 97 en %)) sous un plasma d'argon et sur un substrat de verre. Cette méthode nous permet d'obtenir des couches ayant différentes propriétés qui dépendent des paramètres de dépôt. Les couches minces de CIZO obtenues sont recuites sous N₂ et H₂ pour la série 1 et sous O₂ pour la série 2.

Dans la première partie de ce travail, nous avons entrepris une étude des propriétés morphologique, vibrationnelles et optiques. Pour cela nous avons déposé les 5 échantillons à différentes épaisseurs sans recuit. Une caractérisation morphologique par AFM a montré que plus la couche est mince plus la taille des grains est petite, la couche rugueuse et prend la forme d'éponge. Des mesures de spectroscopie Raman ont permis de déterminer l'orientation, la direction de croissance et la composition chimique de nos couches. L'analyse des spectres optiques de photoluminescence présente les défauts profonds et peu-profonds dans les matériaux.

Dans la deuxième partie de ce travail, nous avons étudié l'effet de l'épaisseur et l'effet de recuit sous azote pour améliorer les différentes propriétés (structurales, morphologiques, optiques et électriques) de nos échantillons :

A partir de la diffraction de rayon X, nous avons montré que tous les films révélés ont une structure hexagonale wurtzite et présentaient une orientation privilégiée selon l'axe c (002) perpendiculaire au plan de substrat. L'augmentation de la taille de cristallite, accompagnait la diminution de largeur à mi-hauteur et la diminution de la densité de dislocations ce qui montrait l'amélioration de la qualité cristalline des couches minces des durées de dépôt longues (augmentation de l'épaisseur).

Des mesures de spectroscopie Raman ont permis de déterminer l'orientation, la direction de croissance et la composition chimique de nos couches.

Une caractérisation morphologique a montré que les couches élaborées présentaient des grains ayant une forme presque sphérique et étaient uniformément répartis à la surface des couches. Les films obtenus présentaient une rugosité variable avec l'épaisseur déposée. La taille moyenne des grains des films a été mesurée

simultanément par le microscope à force atomique et par le microscope électronique à balayage. Une augmentation de la taille de grain explique l'augmentation de la qualité cristalline du matériau, ce qui est en bon accord avec les résultats DRX. D'une manière générale, l'épaisseur a montré une influence plus marquée sur la rugosité et la taille de grain des couches.

Les caractéristiques optiques des couches minces CIZO sont réalisées par la spectrophotométrie UV-Vis-PIR. Les couches minces élaborées sont transparentes dans le Visible et dans le proche infrarouge et absorbent dans l'Ultraviolet. Dans cette partie, nous avons focalisé notre étude sur l'effet de l'épaisseur sur ces propriétés. Une augmentation de l'énergie de gap est notée, elle est mesurée par le décalage du seuil d'absorption vers le bleu, expliqué par l'effet de Burstein-Moss. Cette augmentation du gap optique est en accord avec la diminution des contraintes et l'amélioration de la qualité cristalline des couches avec l'épaisseur. En outre, le calcul de l'énergie d'Urbach a montré une diminution du désordre des couches déposées avec l'épaisseur confirmant une meilleure cristallinité des couches déposées avec recuits. En effet, nous avons montré l'augmentation de la conductivité électrique des couches avec l'augmentation de l'épaisseur. Ceci est dû à l'amélioration de la qualité cristalline des couches qui a été montré par DRX, les caractéristiques morphologiques et les spectres de transmission optique. Dans le but de confirmer ces résultats, nous avons étudié l'impact de l'épaisseur sur des propriétés électriques en courant continu. Pour cela nous avons déposé sur les échantillons 4 points.

Les caractéristiques du courant en fonction de la tension ont permis de vérifier que nos échantillons se comportent bien comme des résistances en régime statique dans des conditions de fonctionnement normales (Densité de courant, Température). L'étude de la mesure en courant continu a montré que la conductivité électrique augmente avec l'augmentation de l'épaisseur, ceci est dû à l'amélioration de la qualité cristalline des couches qui a été mise en exergue par la technique DRX et la spectrophotométrie UV-Vis-PIR. Cette étude a été suivie par la mesure de bruit en $1/f$ à basse fréquence (1Hz-1MHz) sur nos échantillons déposées à différentes épaisseurs (50, 150, 250, 350 et 450 nm). Les caractéristiques électriques ont montré que le bruit est très sensible à la qualité cristalline des couches. La diminution du paramètre de bruit $[\alpha\mu]_{eff}$ confirme bien

l'amélioration de l'homogénéité des couches minces CIZO avec l'augmentation de l'épaisseur aussi diminution des joints de grains lorsque la taille des grains augmente.

Dans la troisième partie de ce travail, nous avons étudié l'influence de temps de recuit sur les différentes propriétés (structurales, morphologiques, optiques et électriques) de nos échantillons :

La caractérisation structurale par DRX a confirmé la formation des cristallites de ZnO de structure hexagonale. Les couches ainsi formées présentent une orientation préférentielle suivant l'axe (002) perpendiculaire au plan de substrat.

La caractérisation optique a permis de mettre en évidence la transparence dans le domaine du visible et une absorption importante dans l'ultraviolet avec un seul abrupte vers 375 nm. Une augmentation de l'énergie de gap avec l'augmentation de temps de recuit.

Les propriétés électriques montrent que la résistivité électrique atteint le maximum pour l'échantillon 5 min, ce qui confirme par la diffraction du rayon X qui possède le minimum de taille de cristallite.