

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne démocratique et populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

جامعة سعد دحلب البلدية
Université SAAD DAHLAB de BLIDA

كلية التكنولوجيا
Faculté de Technologie

قسم الإلكترونيك
Département d'Électronique



Mémoire de Master

Mention Électronique
Spécialité micro-électronique

présenté par

TOUHAMI Mohamed Samy

&

MAHARI Ali Bey

Elaboration et caractérisation des couches minces à base d'oxyde de zinc (ZnO) pour des applications en optoélectronique

Proposé par : Pr. Aissat Abdelkader & Dr. Lekoui Fouaz

Année Universitaire 2018-2019

Remerciements

Ce travail est le fruit d'une collaboration entre *l'université de Blida 1* et le centre *de développement des technologies avancées (CDTA)* .

Nos remerciements vont à Dieu le tout puissant qui nous a donné le courage et la volonté pour réaliser ce modeste travail.

Nous tenons aussi à remercier notre promoteur *Pr. Aissat Abdelkader* pour l'aide compétente qu'il nous 'a apporté, pour sa patience et son encouragement. Son œil critique nous a été très précieux pour structurer le travail et pour améliorer la qualité des différentes sections ainsi que notre co-promoteur *Mr. Lekoui Fouaz* pour ses constantes orientations de notre recherche en y accordant une méticuleuse attention, ainsi que pour ses conseils, sa disponibilité et son extrême amabilité malgré sa grande charge de travail.

Nos remerciements sont adressés également à nos chers parents pour leurs soutien et sacrifices.

Nous adressons nos plus sincères remerciements à tous nos proches et amis, qui nous ont toujours encouragées au cours de la réalisation de ce mémoire.

Nous tenons à remercier les membres de jury pour nous avoir fait l'honneur d'examiner et d'évaluer notre modeste travail ainsi que tout le staff du *département de Génie Electrique de l'université de Blida 1* très spécialement nos professeurs durant tout ce cycle de 5ans et le staff du *centre de développement des technologies avancées (CDTA)*.

ملخص: طبقات رقيقة من ZnO و ZnO-Ag و ZnO-Mg و ZnO-Ag-Mg محققة بواسطة التبخير الحراري الفراغي للتطبيقات في المجالات الالكتروضوئي.

تم العثور على ان ZnO يتبلور بهيكل سداسي من wurtzite بعد التحمية عند 400 درجة مئوية ، في حين يظهر Ag قما في طبقتي ZnO-Ag و ZnO-Mg في الاتجاه المرجعي (111) . كما نلاحظ عدم وجود قمم MgO و Mg , AgO .

وقد وجد أيضًا أن عامل الإرسال يختلف ضمن النطاق (74-88)% و في النطاق (300-800 نانومتر) الذي يتوافق مع النطاق المرئي . ايضا بعد التحمية ، تتخذ جميع الطبقات سلوكا كهربائيا (مقاومة) لشبه ناقل .

كلمات المفاتيح: ZnO, ZnO-Ag, ZnO-Mg, ZnO-Ag-Mg , طبقات رقيقة , التبخير الحراري , شبه ناقل .

Résumé : des couches minces ZnO , ZnO-Ag, ZnO-Mg et ZnO-Ag-Mg ont été réalisées par évaporation thermique sous vide pour les applications dans le domaine de l'optoélectronique .

Il a été trouvé que le ZnO se cristallise avec une structure hexagonale wurtzite après un recuit à 400°C, tandis que l'Ag montre des pics pour les deux couches ZnO-Ag et ZnO-Ag-Mg avec une direction préférentielle (111). Cependant à noter l'absence des pics AgO, Mg et MgO.

On a aussi constaté que le facteur de transmission varie dans la gamme (74-88)% dans l'intervalle (300-800 nm), qui correspond au domaine visible. Ainsi qu'après le recuit toutes les couches prennent un comportement électrique (résistances) des semi-conducteurs.

Mots clés : couches minces, ZnO, ZnO-Ag, ZnO-Mg, ZnO-Ag-Mg, évaporation thermique, semi-conducteurs.

Abstract : A thin films of ZnO-Ag , ZnO-Mg and ZnO-Ag-Mg were made by vacuum thermal evaporation to study there applications in the field of optoelectronic.

It has been found that the ZnO crystallizes with a wurtzite hexagonal structure after annealing at 400 ° C, while Ag showed peaks for ZnO-Ag and ZnO-Ag-Mg layers with a prefrentized direction. We also note the absence of AgO, Mg and MgO peaks.

it has also been found that the transmission factor varies within the range (74-88)% and in the range (300-800 nm), which corresponds to the visible range. As after the annealing, all the layers take a electrical behavior (resistance) of the semiconductors.

Keywords : thin films, ZnO, ZnO-Ag, ZnO-Mg, ZnO-Ag-Mg, thermal evaporation, semiconductors.

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre 1 : Etude bibliographique.....	3
1.1. Introduction.....	3
1.2. L'oxyde de zinc (ZnO).....	3
1.2.1. Propriétés du ZnO.....	4
1.2.1.1. Propriétés structurales.....	4
1.2.1.2. Propriétés électroniques.....	6
1.2.1.3. Propriétés optiques.....	7
1.2.1.4. Propriétés électriques.....	8
1.2.1.5. Propriétés thermique.....	9
1.2.2. Dopage du ZnO.....	10
1.3. Etat de l'art sur les couches minces ZnO, ZnO dopés Ag, Mg et co-dopé Ag-Mg.....	11
1.3.1. Historique des couches minces ZnO.....	12
1.3.2. Historique des couches minces ZnO-Ag.....	12
1.3.3. Historique des couches minces ZnO-Mg.....	13
1.3.4. Historique des couches minces ZnO-Ag-Mg.....	14
1.4. Les techniques de dépôt des couches minces.....	15
1.4.1. Dépôt couches minces par voie humide.....	15
1.4.1.1. Sol-gel.....	15
1.4.1.2. Spray pyrolyse.....	15
1.4.1.3. Electrodeposition.....	16
1.4.2. Dépôt des couches minces par voie sèche.....	17
1.4.2.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	17
a) Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma(PECVD).....	17
b) Atomic layer deposition (ALD).....	17

1.4.2.2. Dépôt physique en phase vapeur (PVD).....	18
a) Pulvérisation cathodique.....	18
b) Ablation laser (PLD).....	18
c) Epitaxie par jets moléculaires (MBE).....	19
d) Evaporation thermique.....	20
▪ Faisceau d'électron.....	20
▪ Effet joule.....	20
▪ Induction.....	21
1.5. Conclusion.....	22
Chapitre 2 : Procédures expérimentales.....	23
2.1. Introduction.....	23
2.2. Matériels utilisés.....	23
2.3. Préparation des substrats.....	28
2.3.1. Les étapes de préparation des substrats.....	28
2.4. Dépôt des couches minces.....	29
2.4.1. Matériels utilisés pour le dépôt.....	29
2.4.2. Procédures et principaux paramètres de dépôt.....	29
2.5. Technique de caractérisation.....	32
2.5.1. Le diffractomètre des rayons X (DRX).....	32
2.5.2. Spectromètre Raman.....	33
2.5.3. Microscope électronique à balayage (MEB).....	34
2.5.4. Spectrophotomètre UV-Vis-NIR.....	35
2.5.5. Testeur a quatre pointes.....	36
2.6. Conclusion.....	37
Chapitre 3 : Résultats et discussions.....	38
3.1. Introduction.....	38
3.2. Diffraction des rayons X (DRX).....	38

3.3. Analyse dispersive en énergie des rayons X (EDS).....	40
3.4. Spectroscopie raman.....	41
3.5. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	43
3.6. Transmittance et résistance électrique des couches.....	45
3.7. Conclusion.....	47
Conclusion générale.....	48
Références.....	49

Liste des figures

Figure 1.1. Représentation des structures cristallines du ZnO : (a) rocksalt cubique, (b) zinc blende, (c) hexagonale wurtzite. Atomes de zinc en gris et oxygène en noir.....	4
Figure 1.2. Schéma de principe de sol-gel.....	15
Figure 1.3. Technique de dépôt par spray perolyse.....	16
Figure 1.4. Dépôt par électrodéposition.....	16
Figure 1.5. Technique de dépôt par PEVCD.....	17
Figure 1.6. Dépôt de couche atomique.....	18
Figure 1.7. Dépôt par pulvérisation cathodique.....	18
Figure 1.8. Représentation schématique du principe de la PLD.....	19
Figure 1.9. Technique de dépôt par MBE.....	19
Figure 1.10. Dépôt par faisceau d'électron.....	20
Figure 1.11. Principe de dépôt par évaporation thermique.....	20
Figure 1.12. Principe de dépôt par induction.....	21
Figure 1.13. Organigramme des méthodes de dépôt.....	22
Figure 2.1. Les lames de verre.....	24
Figure 2.2. Silicium (wafer).....	24
Figure 2.3. Bain à ultrasons.....	25
Figure 2.4. Plaque chauffante.....	25
Figure 2.5. Photographie du dispositif expérimental d'évaporation thermique sous vide.....	27
Figure 2.6. Traitement thermique.....	30
Figure 2.7. Photographie du diffractomètre de rayon X.....	33
Figure 2.8. Photographie du Spectromètre Raman.....	34
Figure 2.9. Photographie du MEB.....	35
Figure 2.10. Principe du spectrop.....	36
Figure 2.11. Schéma d'une mesure 4 points.....	36
Figure 2.12. Photographie du dispositif des quatre pointes.....	37

Figure 3.1. Spectres DRX des couches ZnO sans recuit, ZnO, ZnO-Ag, ZnO-Mg, ZnO-Ag-Mg.....	39
Figure 3.2. Les résultats EDS des couches ZnO (a), ZnO-Ag (b), ZnO-Mg (c) et ZnO-Ag-Mg (d).....	40
Figure 3.3. Spectres Raman des couches minces ZnO, ZnO-Ag, ZnO-Mg et ZnO-Ag-Mg.....	42
Figure 3.4. Images MEB des surfaces ZnO (a-b), ZnO-Ag (c-d), ZnO-Mg (e) et ZnO-Ag-Mg (f).....	43
Figure 3.5. Spectres de transmission des couches ZnO, ZnO-Ag, ZnO-Mg et ZnO-Ag-Mg en fonction de longueur d'onde.....	44
Figure 3.6. La résistance de chaque couche.....	46

Liste des tableaux

Tableau 1.1. Différences entre les deux structures possibles de ZnO.....	5
Tableau 1.2. Récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO.....	6
Tableau 1.3. Quelques propriétés électriques de ZnO.....	7
Tableau 1.4. Quelques propriétés optiques de ZnO.....	8
Tableau 2.1. Les principaux paramètres de dépôt des couches minces réalisées.....	31
Tableau 3.1. Les différent valeur de transmittance et la résistance.....	45

Introduction
générale

Introduction générale

Ces dernières années l'élaboration de couches minces par différents procédés de dépôt font l'objet d'un grand intérêt et suscitent de nombreuses recherches en vue de fonctionnaliser la surface des matériaux et dans le but de leur procurer des propriétés superficielles particulières.

Dans ce contexte, plusieurs études ont été faites afin d'utiliser des semi-conducteurs de taille nanométrique à micrométrique. Sous forme de couches minces, ces derniers ont permis l'intégration de milliers de composants conduisant ainsi à la miniaturisation des dispositifs utilisés dans des applications technologiques qui confèrent aux produits des propriétés de surface différentes de celles qui existent dans la masse.

Ces propriétés qui proviennent de ces couches minces servent soit à protéger le matériau revêtu ou bien à donner des propriétés supplémentaires pour des applications spécifiques tout en bénéficiant des caractéristiques du matériau de base.

L'un de ces derniers et le plus convoité est l'oxyde de zinc (ZnO), c'est un oxyde semi-conducteur qui présente des propriétés physiques intéressantes ce qui laisse entrevoir un grand champ d'applications. On le trouve dans plusieurs domaines d'application comme la piézoélectricité, la photovoltaïque, l'optoélectronique, la détection des gaz ainsi que le domaine biomédical comme des couches antibactériennes [1-2].

Le ZnO est un semi-conducteur pressenti pour être utilisé dans les applications photovoltaïque et optoélectronique comme les cellules solaires et les photodétecteurs [3]. Il est aussi de plus en plus utilisé pour des applications biologiques comme par exemple les crèmes solaires grâce à sa biocompatibilité [4]. Les raisons de ce grand intérêt envers ce matériau sont diverses et l'on peut en particulier citer : sa structure cristallographique, sa facilité de croissances, sa structure de bande.

Dans ce travail de mémoire, nous allons faire une étude sur des couches ZnO pures et d'autres dopés Ag, Mg et des couches ZnO co-dopés Ag-Mg.

L'objectif de notre travail est d'optimiser les propriétés optiques et électriques de ces couches pour l'application dans le domaine de photovoltaïque.

Le premier chapitre regroupe les résultats d'une recherche bibliographique mettant en évidence les principales propriétés de l'oxyde de zinc et un état de l'art sur les couches ZnO, ZnO-Ag, ZnO-Mg et ZnO-Ag-Mg tout en présentant l'évolution de la recherche concernant ces couches ainsi que les différentes techniques de dépôt de couches minces: par voie humide et par voie sèche.

Le deuxième chapitre décrit les différentes étapes expérimentales suivies et l'appareil utiliser pour l'élaboration de nos films minces d'oxyde de zinc pure et ZnO dopé Ag, Mg et co-dopé Ag-Mg Ainsi que les techniques de caractérisations utilisées dans ce travail.

Finalement le chapitre trois regroupe tous les résultats expérimentaux obtenus : structurales, morphologiques, optiques et électriques et la discussion de ces résultats.

Enfin nous terminerons notre travail par une conclusion dans laquelle nous présenterons les principaux résultats obtenus au cours de ce manuscrit et ainsi que les perspectives scientifique de ce travail.

Chapitre 1

Etude

bibliographique

Chapitre 1 Etude bibliographique

1.1 Introduction

Dans ce chapitre nous présenterons, dans une première partie, une description sur l'oxyde de zinc (ZnO) (les propriétés et dopage), ensuite l'état de l'art sur les couches minces ZnO, ZnO-Ag, ZnO-Mg et ZnO-Ag-Mg. Enfin nous terminerons par une présentation des différentes techniques de dépôt.

1.2 L'oxyde de zinc (ZnO)

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur à large bande interdite (3,37 eV à la température ambiante) qui possède une importante énergie de liaison des excitons (60 meV). Ce dernier pourrait être utilisé dans le développement et la fabrication de nouveaux dispositifs optoélectroniques émettant dans l'ultraviolet, telle une diode électroluminescente (LED) [5].

L'oxyde de zinc est un matériau binaire fait partie de la famille des oxydes transparents conducteurs (TCO) [6]. C'est un semi-conducteur II-VI de type n à l'état naturel [7]. Les principales avantages du ZnO sont la non-toxicité et l'abondance sur la terre de ce matériau qui font de lui un candidat idéal dans plusieurs domaines d'applications comme l'industrie pneumatique, des céramiques et chimique, dans l'alimentation animale, la peinture, l'électronique et l'optoélectronique [5-7].

Grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques, optiques et catalytiques l'oxyde de zinc en couches minces a de multiples applications. Il occupe une place importante dans l'industrie électronique [8].

L'oxyde de zinc diffuse et absorbe fortement les rayonnements ultraviolets et peut exister dans la nature sous forme de poudre inodore de couleur blanc cassé à jaune pâle ou de cristal massif [9].

1.2.1 Propriétés du ZnO

1.2.1.1 Propriétés structurales

L'oxyde de zinc (ZnO) est connu sous le nom de Zincite. Il peut se présenter sous trois différentes formes cristallines : la structure Wurtzite hexagonale B4, cubique de Zinc blende B3 ou la structure cubique de sel gemme métastable B1 (Rocksalt) qui se forme à haute pression (10-15 GPa). Chaque atome de Zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène et inversement. La coordinence 4 est typique des liaisons covalentes de type sp^3 [10].

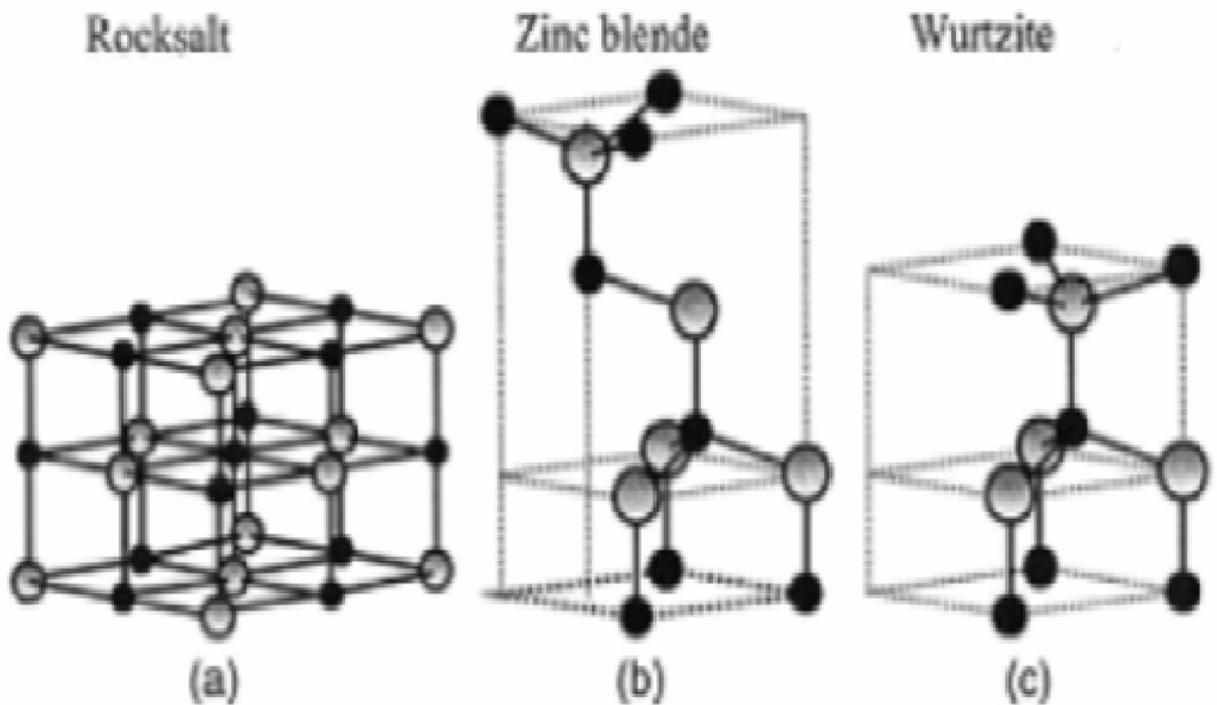


Figure 1.1. Représentation des structures cristallines du ZnO : (a) rocksalt cubique, (b) zinc blende, (c) hexagonale wurtzite. Atomes de zinc en gris et oxygène en noir [11].

Tableau 1.1. Différences entre les deux structures possibles de ZnO [12].

	Structure wurtzite	Structure cubique
paramètre de réseau (Å)	a = 3.24 Å c = 5.20 Å	a = 4.28 Å
Coordination (Z)	2	4
Densité (g/cm ³)	5.6	6.9
Groupe spatial	P6 ₃ mc	Fm3m
Condition d'apparition (kbar)	Pression atmosphérique	Haute pression p ≥ 100

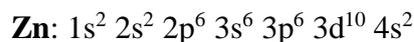
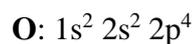
A température et pression ambiante, le ZnO cristallise suivant une structure Wurtzite avec une maille hexagonale suivant le groupe d'espace P6₃mc. Cette structure est un empilement de doubles couches (Zn et O) compactes, selon la direction [002] appelé également l'axe c. Les paramètres de la maille élémentaire sont dans le tableau 1.2, avec d'autres caractéristiques cristallographiques importantes de l'oxyde de zinc [10].

Tableau 1.2. Récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO [13].

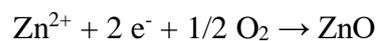
Réseau		Hexagonal, Wurtzite
Paramètre de maille		a=3.2499 Å c=5.2060 Å c/a=1.6019 Å
Distance entre O ²⁻ et Zn ²⁺ .les plus proches voisins		Suivant l'axe c d=1.96 Pour les trois autres d=1.98
Rayon Ionique pour une coordination tétraédrique	Liaison covalente Liaison ionique	Zn neuter=1.31 Å O neuter=0.66 Å Zn ²⁺ =0.60 Å O ²⁻ =1.38 Å
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique		Zn ²⁺ =0.74 Å O ²⁻ =1.24 Å

1.2.1.2 Propriétés électroniques

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



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la bande de conduction du semi-conducteur ZnO. Donc pour former une liaison ionique l'atome de zinc doit céder ces deux électrons de l'orbitale 4s à un atome d'oxygène qui aura par la suite une orbital 2p pleine à 6 électrons. La réaction de formation de ZnO est la suivante:



Lorsque Zn et O se lient dans le matériau ils forment un semi-conducteur. La largeur de la bande interdite pour le ZnO est de 3.37 eV à la température ambiante. Cette valeur varie avec la température, Ce qui correspond à un seuil d'absorption proche à l'ultraviolet d'environ 380 nm. Cette caractéristique de ZnO est très importante en

optique puisqu'un électron dans la bande de conduction a la possibilité de se désexciter en émettant un photon ultraviolet. Une énergie supérieure ou égale à celle du gap peut créer un électron libre dans la bande de conduction en laissant derrière lui un trou dans la bande de valence. Ces deux particules sont liées par l'interaction de coulomb en formant une seule quasi-particule appelée l'exciton, d'une énergie estimée à 60 meV, cette énergie de liaison est supérieure à l'énergie thermique à 300 °K qui est d'environ 25 meV, ce qui signifie que l'exciton ne sera pas annihilé thermiquement [10].

Tableau 1.3. Quelques propriétés électriques de ZnO [14].

Nature de la bande interdite	Directe
Largeur de la bande interdite à 300°K	3.4±0.02 eV
Type de conductivité	N ou P
Masse effective des électrons	0.28 m ₀
Masse effective des trous	0.6 m ₀
Densité d'états dans BC	3.71*10 ¹⁸ cm ⁻³
Densité d'états dans BV	1.16*10 ¹⁹ cm ⁻³
Résistivité maximale	10 ⁶ Ω.cm
Résistivité minimale	10 ⁻¹ Ω.cm

1.2.1.3 Propriétés optiques

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2. Les couches minces à base de ZnO, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,90 et 2,20 suivant la littérature. L'amélioration de la stœchiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [10]. Le tableau 1.4 regroupe quelques propriétés optiques de ZnO.

Tableau 1.4. Quelques propriétés optiques de ZnO [12].

Constante diélectrique	$\epsilon_{//} = 8.7$ $\epsilon_{\perp} = 7.8$
Coefficient d'absorption	10^4 cm^{-1} dans l'UV
Indice de réfraction à 560 nm	1.8-1.9
Indice de réfraction à 590 nm	2.013-2.029
Largeur de la bande excitonique	60 meV
Transmittance	> 90%

L'oxyde de zinc dopé entre dans la classe des oxydes transparents conducteurs dits TCO (Transparent Conducteur Oxyde). Très peu dopé, il peut être utilisé en luminescence.

Sous l'action d'un faisceau lumineux de forte énergie ($E > 3,4 \text{ eV}$) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons, ce phénomène correspond à la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de photoluminescence ont été observées : elles vont du proche ultraviolet (350 nm), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de 550 nm). Dans les couches minces stœchiométriques de ZnO, la luminescence visible est due aux défauts qui sont liés aux émissions des niveaux profonds, tels que les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène [15].

1.2.1.4 Propriétés électriques

D'une manière générale, l'oxyde de zinc non dopé est considéré comme un semi-conducteur de type n. Il est possible de modifier la résistivité électrique de l'oxyde de zinc par dopage, en introduisant des atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou en créant des lacunes d'oxygène. Ces interstitiels de zinc et ces lacunes d'oxygène ainsi créés, se comportent comme des donneurs d'électrons, et conduisent à une diminution de la résistivité électrique du matériau [10].

Les valeurs de la résistivité électrique de l'oxyde de zinc en couche mince se situent dans une large gamme de 10^{-4} - 10^{12} Ω cm. Ces valeurs sont très dépendantes des paramètres technologiques et en particulier des traitements thermiques.

La résistivité électrique dépend du nombre des porteurs libres et de leur mobilité. Selon le mode de préparation, on peut obtenir des mobilités différentes [10].

Lorsque la température augmente de 160 °C à 300 °C, la mobilité du ZnO passe environ de $10 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à $22 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ alors que la taille des cristallites augmente de 145 nm à 275 nm. Au-delà de 300 °C, les auteurs constatent d'une part que la mobilité diminue de $22 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à $19 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et d'autre part que la taille des cristallites diminue de 275 nm à 270 nm [10].

1.2.1.5 Propriétés thermiques

Comme dans tous les solides, les atomes d'un semi-conducteur à température non nulle sont en mouvement incessant, oscillant autour de leurs états d'équilibre. Ces modes d'oscillation sont définis par des phonons. L'amplitude des vibrations augmente avec la température, et les propriétés thermiques du semi-conducteur déterminent la réponse du matériau aux changements de température. La dilatation et la conductivité thermique la chaleur spécifique et la pyroélectricité font partie des propriétés standard des matériaux. Ces propriétés thermiques dépendent de la température ambiante, et la limite de température ultime pour étudier ces effets est la température de fusion, qui est 1975 °K pour ZnO.

a) Conductivité thermique

La conductivité thermique (λ) ; donnée en W/(m.K) d'un semi-conducteur est une propriété cinétique déterminée par les contributions des degrés de liberté vibratoire, rotationnelle et électronique, est une propriété matérielle extrêmement importante surtout dans les appareillages optoélectroniques à haute puissance, et celles qui travaillent dans des températures très élevées [16].

b) Coefficient de dilatation thermique

Les coefficients de dilatation thermique représentent la quantification de l'influence de la température sur les paramètres du réseau d'un semi-conducteur, il y a deux coefficients celle de l'intérieur noté $\Delta a/a$ ou αa et celle de l'extérieur noté $\Delta c/c$ ou αc , ils dépendent de la stœchiométrie, la présence des défaut étendus et la concentration des porteurs de charge libres, à température ambiante les valeurs des coefficients de dilatation thermique du ZnO sont $\Delta a/a = 4.75 * 10^{-6} K^{-1}$ et $\Delta c/c = 2.9 * 10^{-6} K^{-1}$ [17].

c) Chaleur spécifique

La chaleur spécifique d'un semi-conducteur C_p donnée en $(J.mol^{-1}.K^{-1})$ est principalement influencée par les vibrations du réseau, les porteurs libres et les défauts ponctuels et étendus. Pour un cristal d'un semi-isolant de bonne qualité, la chaleur spécifique est déterminée par les vibrations en treillis. Les données disponibles sur la chaleur spécifique du ZnO sont très limitées.

1.2.2 Dopage du ZnO

Le dopage d'un matériau consiste d'introduire, dans sa matrice, d'atomes étrangers. Ces derniers se substituent alors à certains atomes initiaux et introduisent d'avantage d'électrons ou de trous modifiant les propriétés électriques et optiques des semi-conducteurs [18].

Il existe deux types de dopage :

Le dopage de type N : consiste à produire un excès d'électrons, qui sont négativement chargés.

Le dopage de type P : consiste à produire une carence en électrons, donc un excès de trous, considérés comme positivement chargés.

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur à l'état naturel, présente une conduction de type n. Le dopage du ZnO permet de moduler son diagramme énergétique en termes d'absorption et d'émission et induit un changement considérable de ses propriétés photoélectriques et optiques [19].

➤ Les dopants du ZnO

• Dopage type n du ZnO

Le dopage de type n du l'oxyde de zinc peut être réalisé facilement avec atomes du groupe III (B, Al, Ga, In) et Groupe IV (Si, Ge, Sn) en substitution sur les sites Zn, il peut être effectué aussi en substituant des atomes du groupe VII (F, Cl, Br, I) sur les sites du O. [20-21].

• Dopage type p du ZnO

Contrairement au cas du dopage de type n le dopage de type p du ZnO est difficile à être réalisé mais au même temps possible avec un nombre limités d'atomes accepteurs. ces dernières sont des atomes du groupe I (Li, Na, K, Cu et Ag) qui agissent en tant qu'accepteurs superficiels dans des emplacements de Zn et des atomes du groupe V (N, P et As) qui agissent en tant qu'accepteurs profonds sur des emplacements de O , l'azote (N) est l'élément le plus utilisé pour l'obtention du ZnO de type p , son utilisation est possible sous des différentes formes tels que : N₂, N₂O, NH₃ et NO [20-21].

1.3 Etat de l'art sur les couches minces ZnO, ZnO dopés Ag, Mg et co-dopé Ag-Mg

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau semi-conducteur ayant des propriétés physiques intéressantes qui le placent parmi les matériaux les plus prometteurs pour l'utilisation dans différents domaines tels que la piézoélectricité, l'effet photovoltaïque, l'optoélectronique et la détection de gaz, L'ajout d'autres éléments généralement les métaux à la couche ZnO consiste à contrôler les propriétés physiques de la couche [22-23].

Le magnésium (Mg) pour augmenter son band gap. Le ZnO-Mg est un semi-conducteur composé de deux matériaux, l'oxyde de zinc et l'oxyde de magnésium, qui peut être facilement contrôlé sur une large gamme de température, car les rayons ioniques de Mg²⁺ et Zn²⁺ sont semblables. L'amélioration de la technologie dopante ZnO-Mg ont conduit à de nombreuses nouvelles applications dans l'électronique et l'optoélectronique [24].

L'argent(Ag) est un élément très important utilisé comme dopant, couche composite ou bien en multicouches avec les couches ZnO. L'argent (Ag) a été largement étudié comme candidat important des matériaux avec un large band gap pour absorber la lumière, La couche composite binaire ZnO-Ag a prouvé son importance dans le domaine des traitements de surfaces grâce à ses propriétés intéressantes ; optiques, électriques, photocatalytiques et antibactériennes [25-26].

1.3.1 Historique des couches minces ZnO

Le zinc est un élément de transition de numéro atomique $Z=30$ présent dans l'environnement d'une façon naturelle, dans l'air, l'eau et les roches. L'oxyde de zinc est un composé inorganique de formule ZnO et utilisé depuis l'antiquité comme pigment blanc ; en 1834 la maison Wurson and Newton de Londres commercialisa sous le nom de blanc de zinc ou blanc de Chine [27], des siècles avant d'être découvert sous sa forme pure, le zinc était connu à l'état d'alliage avec le cuivre pour former le laiton principalement. Il était également utilisé dans les soins des douleurs oculaires.

La première utilisation fut rapportée par Guyton de Morveau en 1782. Celui-ci insista sur la non toxicité de l'oxyde de zinc et en préconisa sa substitution au blanc de plomb [28].

Les recherches sur l'oxyde de zinc ont commencé après l'invention des transistors [29]. Les premiers résultats des propriétés piézo-électriques obtenus en 1960 ont conduit à la demande de préparation des couches minces d'oxyde de zinc [30] L'étude de ce matériau a connu une grande croissance la dernière décennie en raison de ses propriétés fondamentales attractives et des premiers résultats indiquant la possibilité de convertir la conductivité de ce semi-conducteur du type n vers le type p .Les domaines d'intérêt pour les alliages à base de ZnO sont l'optoélectronique et l'électronique de spin [29].

1.3.2 Historique des couches minces ZnO-Ag

Depuis la seconde partie du 20ème siècle, les chercheurs ont commencé à s'intéresser d'une manière générale aux semi-conducteurs dopés ou mélangés avec plusieurs métaux notamment l'argent (Ag). En 1986 E. Kusano et al [31] a étudié l'effet du recuit sur des couches ITO-Ag-ITO et ZnO-Ag-ZnO déposées par pulvérisation de

magnétron, les couches d'oxydes ont été déposées en utilisant des cibles conductrices. Ils ont trouvé qu'après un traitement thermique à 650 [°C] une transmittance dans le domaine visible des films ITO-Ag-ITO était supérieure à 80% et la réflectivité était proche de 95% ; presque la même valeur de celle avant recuit. En 1991 Yasuo Kanay [32] a fait une expérience sur la spectroscopie d'admittance sur les diodes en alliage ZnO-Ag, dans lesquelles l'Ag diffusait dans le cristal de ZnO. Il a été trouvé que l'Ag se comporte comme un accepteur dans la structure du ZnO. Son niveau d'énergie était de 0,23 eV en dessous de la bande de conduction, et la section efficace de capture d'électrons était d'environ 6,10-16 [cm²]. En 2012 W.J. Li et al [33] ont préparé des films ZnO-Ag sur des substrats en verre par pulvérisation RF magnétron à température ambiante, avec différents pourcentages d'argent; 0.40, 1.28 et 2.14%, ce pourcentage a été vérifié par EDX, l'analyse des échantillons par DRX a montré la présence de pics du ZnO(002) et aucune trace des pics d'Ag, cela prouve que les films ZnO-Ag ont une bonne cristallinité suivant cette orientation et que les atomes d'argent sont incorporés dans le cristal du ZnO et que la cristallinité des couches augmente en fonction de la quantité d'Ag. En 2017 Yas Al-Hadeethi et al [34] ont synthétisé des nano-aiguilles de ZnO dopées Ag par une méthode hydrothermale simple dont l'objectif c'était la caractérisation et la détection du gaz d'acétone.

1.3.3 Historique des couches minces ZnO-Mg

Les recherches sur les couches minces ZnO dopées ou bien mélangées avec le magnésium Mg ont commencé un peu tard par rapport aux couches ZnO-Ag. Le ZnO présente des limites d'application dans le cas des dispositifs optiques car son gap n'est pas assez large. Ce qui amène les chercheurs à s'intéresser aux couches minces ZnO-Mg, Ces nouvelles couches minces ont émergé comme l'un des composés importants des semi-conducteurs en raison de la forte énergie de liaison et de la bande interdite qui varie entre 3.37eV et 6.7eV, ce qui leur permet l'utilisation dans les dispositifs optoélectroniques en ultraviolet.

En 2001 Yanbo Jin et al [35] ont réalisé des semi-conducteurs ternaires à base de films nanocristallins $Mg_xZn_{1-x}O$ en utilisant la méthode d'électrodéposition anodique sur des substrats en verre conducteurs revêtus par SnO₂ dopé Fe. En 2009 TaeHyun Kim et al [36] ont étudié les propriétés structurales et optiques des couches minces ZnO-Mg réalisées par PLD (ablation laser) en utilisant des cibles Zn-Mg avec

différents pourcentage de Mg de 5 à 30% mol. En 2011 P. Madahi et al [37] ont étudié le comportement antibactérien des couches ZnO-Mg réalisées par la méthode spraypyrolyses sur des substrats en verre, en utilisant 0.15M de $Zn(CH_3COO)_2$ et $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ dissout dans l'eau distillée et le 2-propanol (1:3). PushpaGiri et Chakrabarti (2016) [38] ont préparé des multicouches ZnO/ZnO:Mg/Si sur des substrats en silicium par pulvérisation cathodique RF. Ils ont étudié l'influence de la concentration du Mg (de 1-5% pourcentage atomique) dans la couche intermédiaire ZnO:Mg sur les propriétés électroniques de la couche ZnO.

1.3.4 Historiques des couches minces ZnO-Ag-Mg

Pour les deux couches minces ZnO-Mg et ZnO-Ag, le band de gap peut être modifié de 3,0 à 4,0 eV par un ajout de différents pourcentages de Mg et former par la suite des couches ZnMgO ou MgZnO ainsi que l'ajout du Mg augmente l'énergie d'activation des donneurs intrinsèques ce qui favorise la conduction type p de la couche ZnO. Aussi, Ag influe sur les propriétés du ZnO notamment les propriétés électriques. Il y a une possibilité d'améliorer les propriétés de la couche ZnO et surtout la conductivité électrique par l'addition des deux éléments à la fois et former une couche ZnO-Ag-Mg. nous constatons qu'il y a peu de travaux qui ont étudié ces couches ternaires et l'influence du co-dopage du ZnO par ces deux métaux l'argent et le magnésium.

En 2013 Ling Cao et al [39] ont fait une étude comparative entre les couches minces ZnO, ZnMgO, ZnO-Ag et ZnMgO:Ag réalisées par ablation laser (PLD) sur des substrats en quartz, l'augmentation de la conductance type-p du semi-conducteur ZnO-Ag due à l'ajout du Mg a été vérifiée. Pour élaborer ces couches les auteurs ont fabriqué des cibles pour chaque couche en utilisant des poudres du ZnO, MgO et Ag_2O . Dans la même année un travail a été publié dans la base AIP Publishing par B. SankaraReddy et al [40] qui parle d'une étude des propriétés structurales des nanoparticules pures de ZnO et ZnOco-dopé Ag, Mg ($Zn_{0,90} Mg_{0,05} Ag_{0,05} O$), ces nano-poudres ont été synthétisées par une méthode chimique de co-précipitation. L'acétate de zinc, le nitrate d'argent, le tetrahydrate acétate de magnésium sont les sources du ZnO, Ag et Mg respectivement.

1.4 Les techniques de dépôts des couches minces

Les couche minces peuvent être obtenues en opérant en phase liquide (dépôt par voie humide) ou en phase vapeur (dépôt par voie sèche) et par des procédés physique (PVD) ou chimique (CVD).

1.4.1 Dépôt des couches minces par voie humide

Les techniques les plus fréquents par voie liquide sont : sol gel, spray pyrolyse, électrodéposition.

1.4.1.1 Sol-gel

L'idée de procédé sol-gel est un mélange de précurseurs liquides se transforme en un solide par une réaction chimique de type polymérisation à basse température, les techniques les plus utilisées pour le sol-gel sont Le "spin-coating" et le "dip-coating" [6].

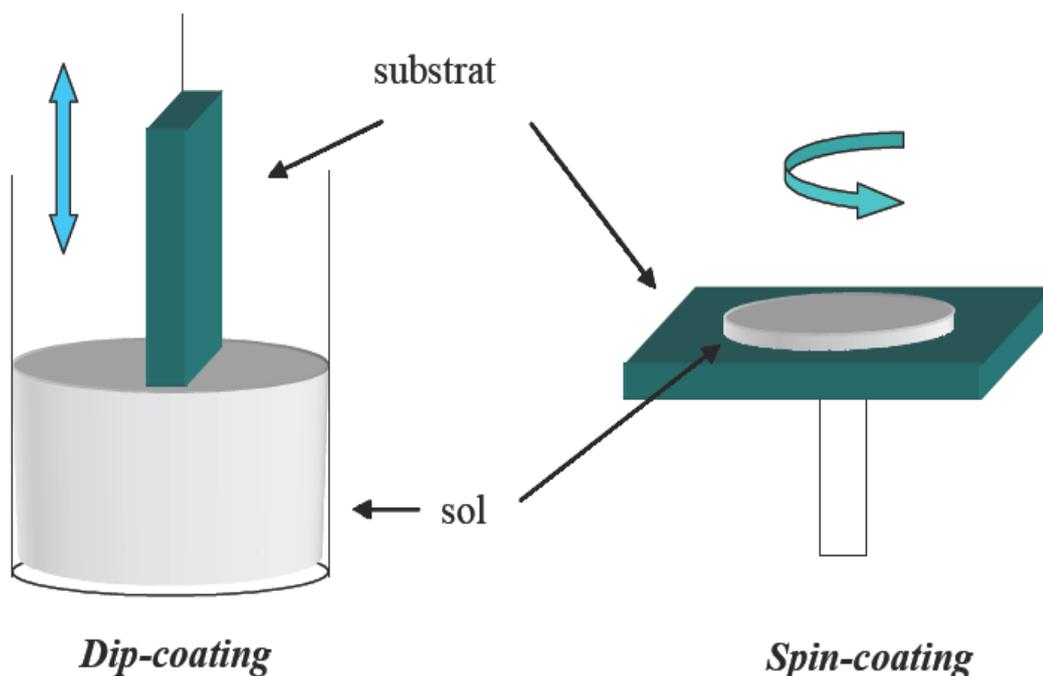


Figure 1.2. Schéma de principe de sol-gel [15].

1.4.1.2 Spray pyrolyse

Le principe de cette technique est basé sur la formation des gouttelettes d'une solution contenant les différents constituants du composé transportés par un flux pour

être déposés sur un substrat chauffé par un système de chauffage à des températures appropriées, ainsi le solvant s'évapore et les autres éléments réagissent pour former le composé final [6].

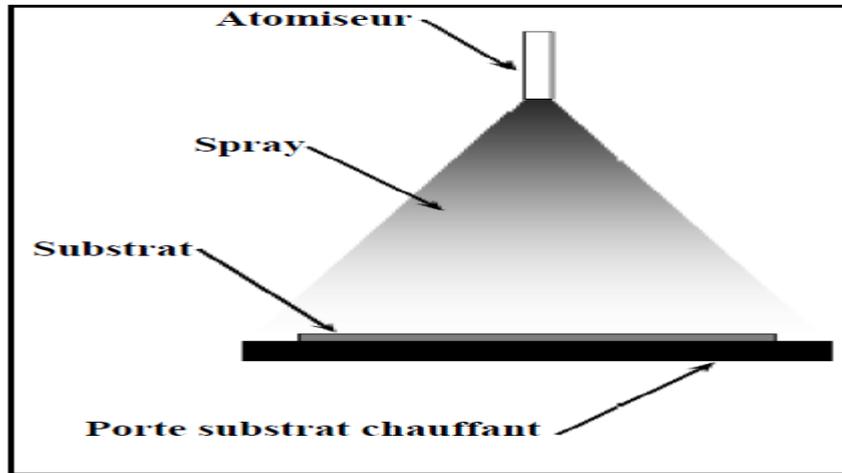


Figure 1.3. Technique de dépôt par spray pyrolyse [6].

1.4.1.3 Electrodeposition

Le but d'électrodéposition est d'appliquer une couche superficielle sur un métal [6], la technique d'électrodépôt consiste à élaborer un matériau à partir d'un bain électrolytique contenant ce matériau. Les cations se déchargent au début de l'électrolyse sur la surface cathodique, lorsque ceux-ci sont assez nombreux, le germe peut alors croître et le cristal se développe suivant des directions privilégiées [41].

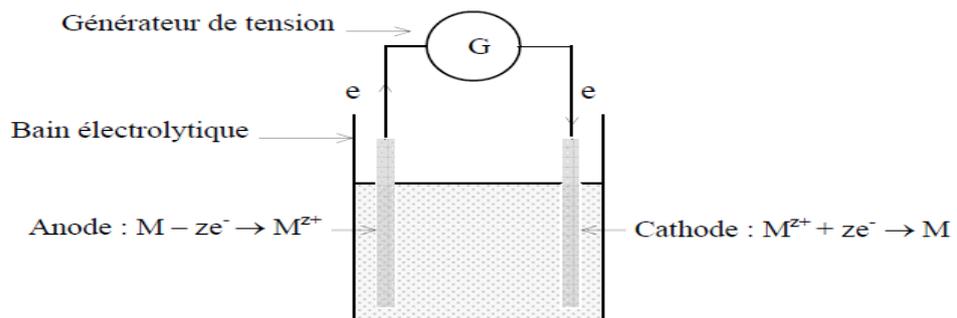


Figure 1.4. Dépôt par électrodéposition [41].

1.4.2 Dépôt des couches minces par voie sèche

1.4.2.1 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Dépôt par voie chimique est une réaction purement chimique qui a le but de transformer des précurseurs (molécules gazeuses) en matériaux solides, sous forme de couches minces ou poudres qui seront déposés sur la surface d'un substrat [42].

Il existe des différentes techniques de CVD :

a) Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD)

Dans le cas d'un procédé CVD assisté par plasma, des molécules d'un gaz de procédé sont transformées en radicaux par irradiation UV. Ces radicaux réagissent spontanément sur la surface sans besoin d'initiation par la température. Par conséquent, des substrats présentant une faible tenue en température peuvent être revêtus par le procédé de PECVD [43].

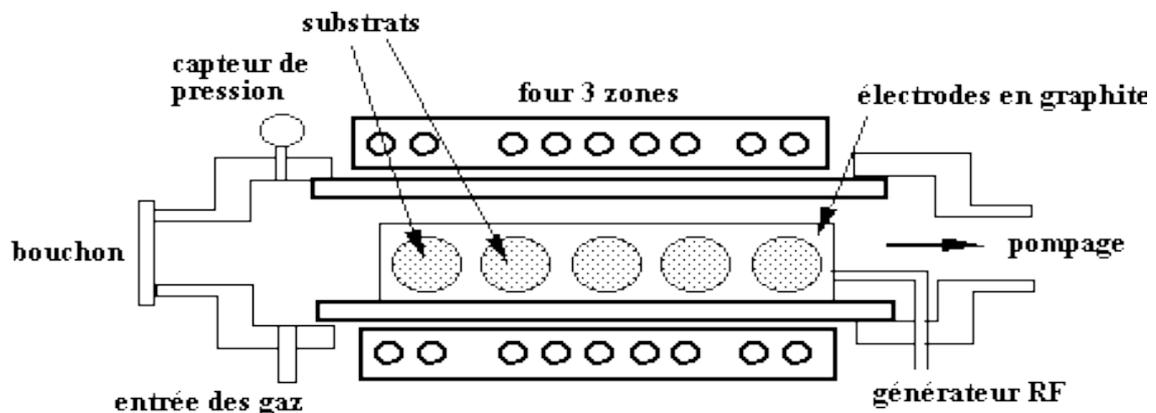


Figure 1.5. Technique de dépôt par PECVD [44].

b) Atomic layer deposition (ALD)

Le dépôt de couche atomique (ALD) est une chimie de surface séquentielle à limitation automatique qui dépose des films minces conformes de matériaux sur des substrats de compositions variables.

Il est basé sur la libération séquentielle d'impulsions de gaz de précurseur pour déposer un film couche par couche [45].

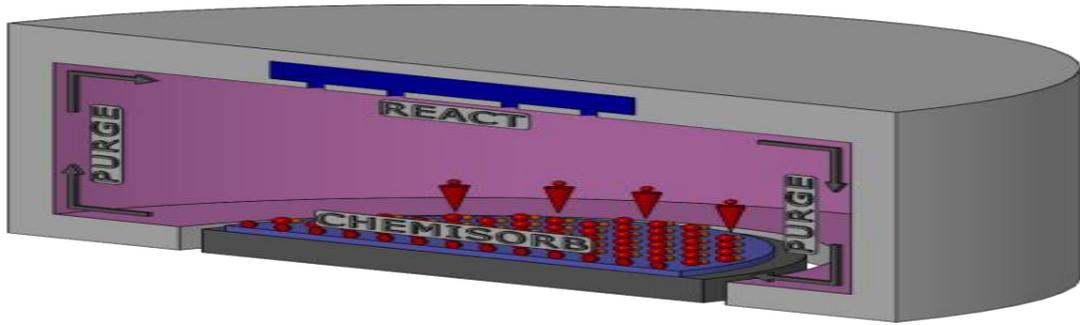


Figure 1.6. Dépôt de couche atomique [46].

1.4.2.2 Le dépôt physique en phase vapeur (PVD)

a) Pulvérisation cathodique

Une cible est introduit dans l'enceinte à vide, est fixé sur la cathode en parallèle avec l'anode , l'application d'une décharge électrique entre les deux électrodes en présence d'un gaz inerte (la création du plasma) sous pression réduite, forme sur la surface de l'anode (substrat) une couche mince du matériau constituant la cathode (la cible).il existe plusieurs types de systèmes de pulvérisation cathodique : diode à courant continu (DC), diode à courant alternatif (RF), et DC (ou RF) magnétron [47].

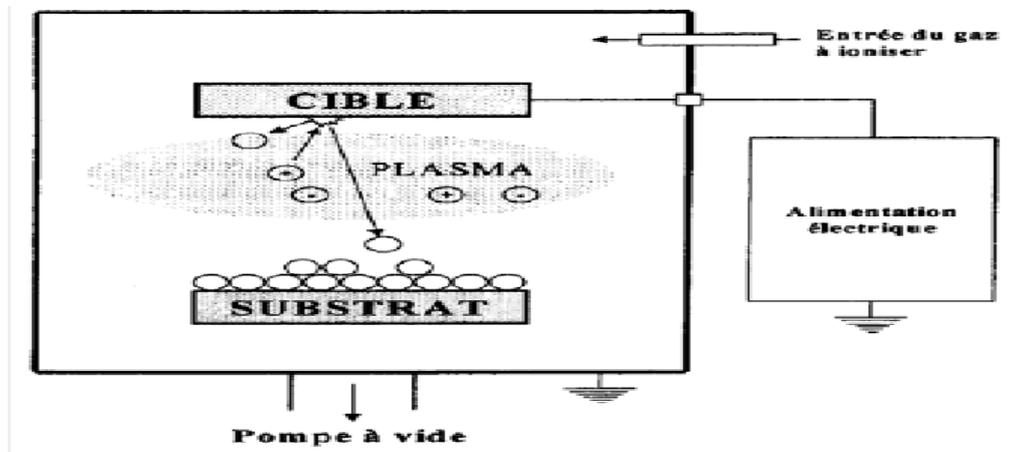


Figure 1.7. Dépôt par pulvérisation cathodique [48].

b) Ablation laser (PLD)

Le principe du dépôt de couches minces par ablation laser : sous un atmosphère bien contrôlée une cible massive est placée dans une enceinte (sous vide)et elle sera frappé par une impulsion de laser a haute énergie , une quantité de matière est éjectée de la cible sous effet des différents paramètres (température, pression, énergie de laser) et peut être collectée sur un substrat (la formation d'une couches minces) [49].

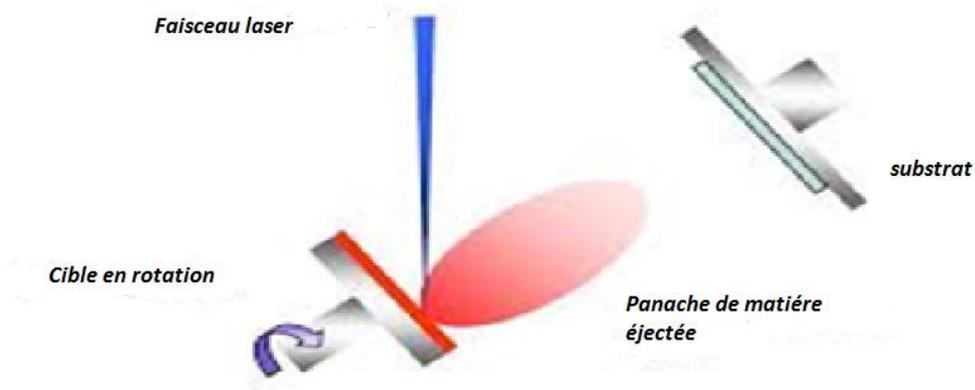


Figure 1.8. Représentation schématique du principe de la PLD [50].

c) Épitaxie par jets moléculaires (MBE)

Épitaxie par jet moléculaire est une technique utilisée pour la fabrication des nouveaux cristaux. sous un vide poussé on chauffe le substrat, habituellement à des centaines de degrés ensuite, en tirant des faisceaux relativement précis d'atomes ou de molécules (chauffés pour qu'ils soient sous forme gazeuse) au substrat à partir des "pistolets" appelés cellule d'effusion de Knudsen (chaque faisceau a besoin d'un seul pistolet précis selon la nature du cristal qu'on essaye de créer) les molécules atterrissent à la surface du substrat, se condensent et s'accumulent très lentement et formant une couche ultras minces [51].

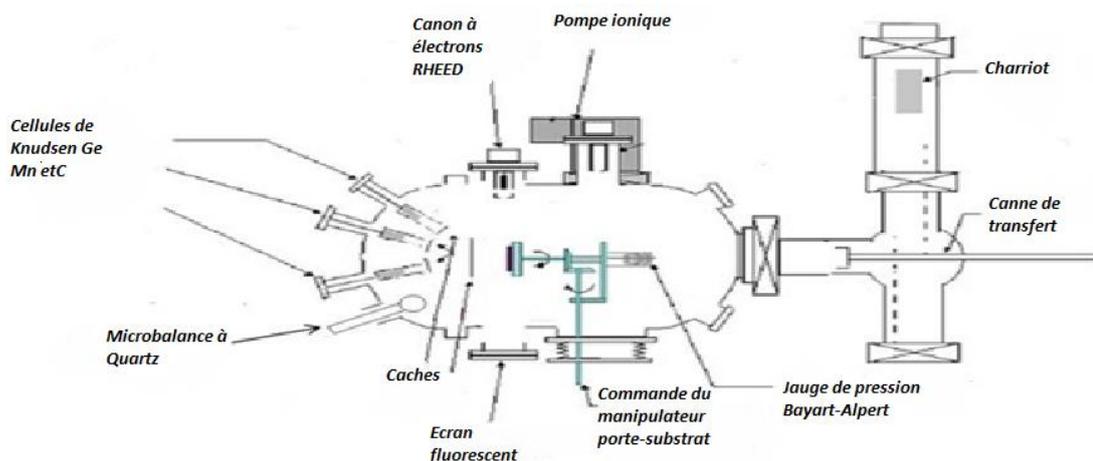


Figure 1.9. Technique de dépôt par MBE [52].

d) Evaporation thermique

▪ Faisceau d'électron (Electron beam)

Un faisceau d'électron est émis par un filament de tungstène et dirigé par des champs électriques et magnétiques pour le but de bombarder et vaporiser le matériau à déposer (sous un vide poussé). A un moment donné, lorsque le matériau source est chauffé par ce transfert d'énergie, ses atomes de surface auront suffisamment d'énergie pour se déplacer librement dans la chambre à vide et donc se condenser sur toutes les surfaces y compris le substrat [53].

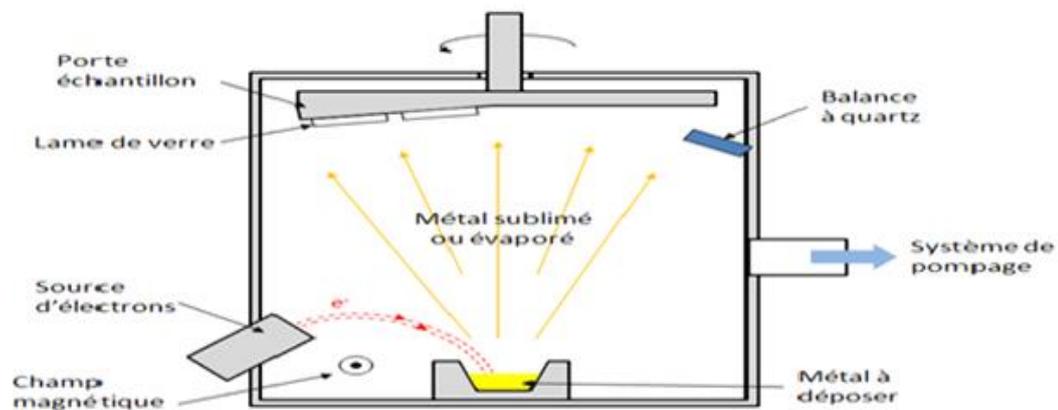


Figure 1.10. Dépôt par faisceau d'électron [54].

▪ Effet joule

Un matériau est placé sur un creuset (en tungstène). Ensuite il sera chauffé par effet joule jusqu'à l'évaporation, sous un milieu vide pour que les atomes évaporés ne subissent aucune collision, une fois que ce matériau est évaporé va se déposer sur un substrat placé en vis-à-vis du creuset [55].

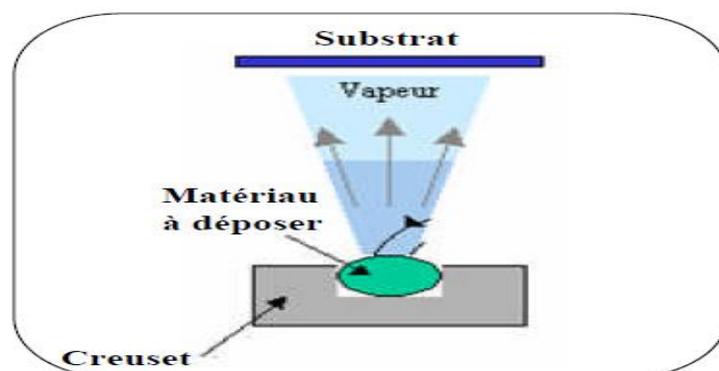


Figure 1.11. Principe de dépôt par évaporation thermique [56].

- **Induction**

Sous un vide poussé le matériau à déposer est placé dans un creuset. Ce dernier est chauffé indirectement par un champ électromagnétique induit par une bobine alimenté en courant alternatif haut fréquence ce qui fait évaporer et condenser le matériau sur toutes les surfaces (substrats) [57].

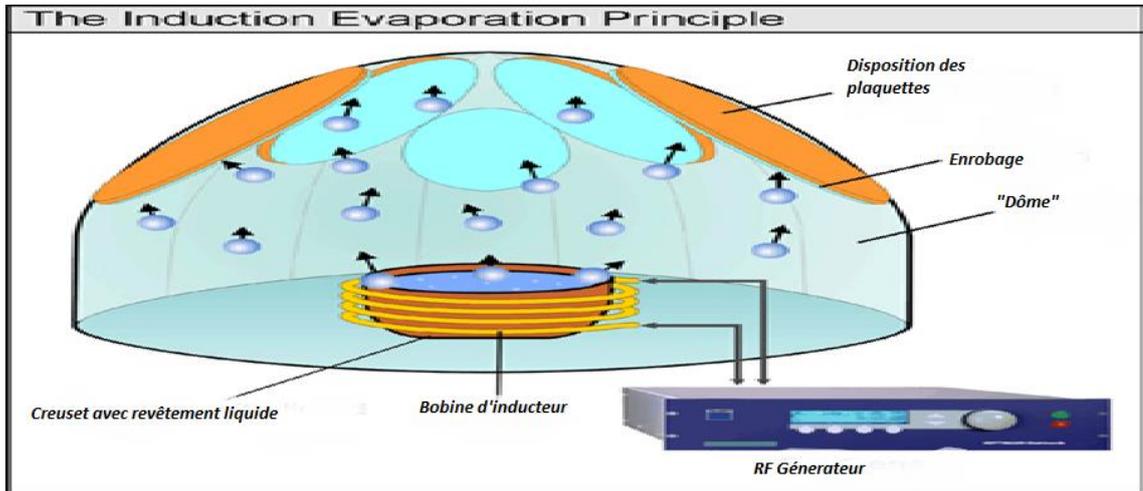


Figure 1.12. Principe de dépôt par induction [58].

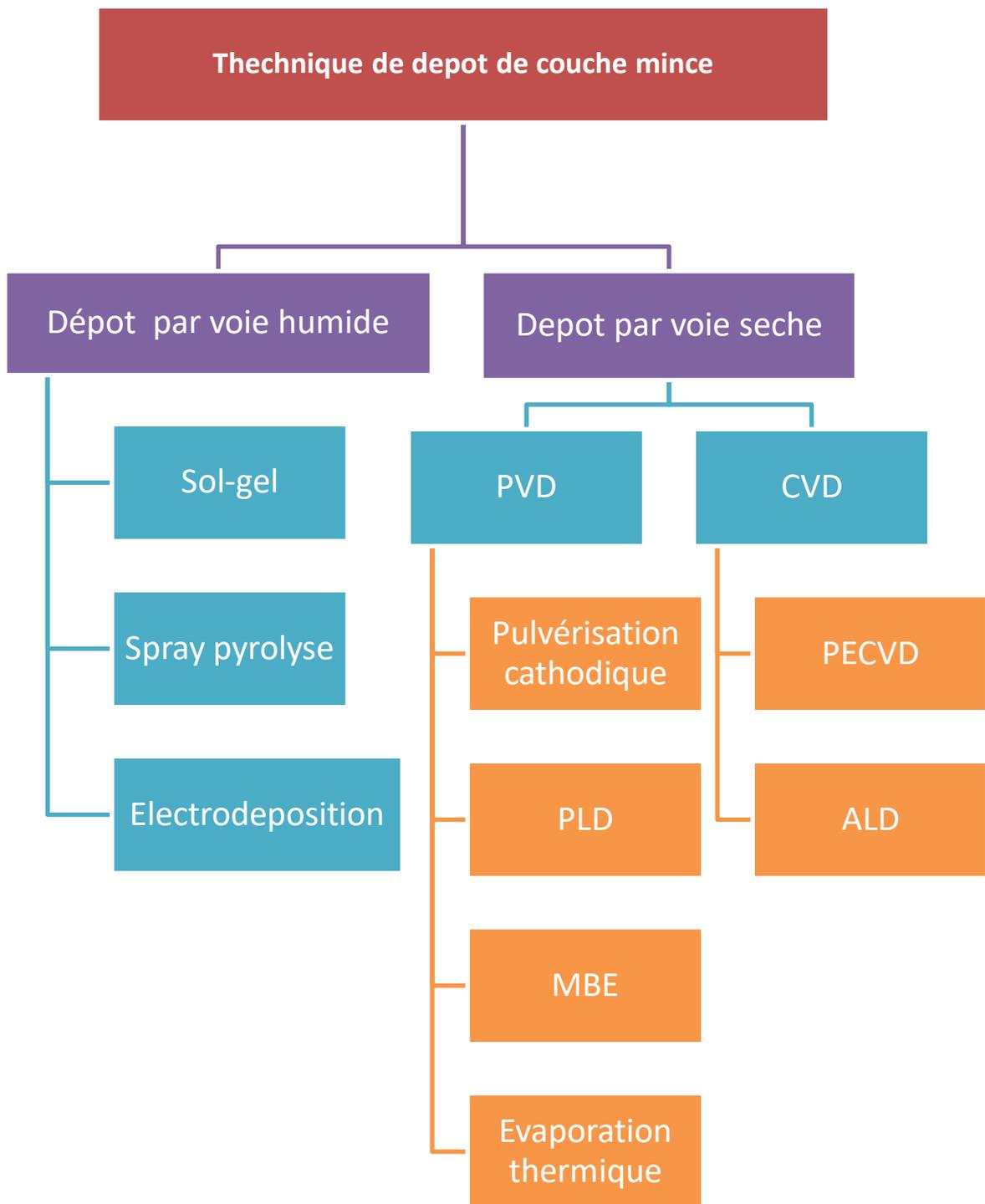


Figure 1.13. Organigramme des différentes techniques de dépôt.

1.5 Conclusion

dans ce chapitre nous avons vu les différentes propriétés du ZnO (structurales, optiques, électriques, thermiques, électroniques) puis une études sur le dopage du ZnO et d'autres sur les couches minces ZnO, ZnO-Ag, ZnO-Mg et ZnO-Ag-Mg, ainsi que les différents techniques de dépôt des couches minces. Cette étude est nécessaire pour comprendre comment réaliser des couches minces de ZnO.

Chapitre 2

Procédures

expérimentales

Chapitre 2 Procédures expérimentales

2.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous décrivons les procédures expérimentales et les matériels utilisés durant notre travail, puis nous présentons les différentes méthodes de caractérisations structurelle, morphologique, optique et électrique utilisés.

2.2 Matériels utilisés

- **Substrats**

Lames en verre de type (Stairway), 1 mm d'épaisseur et 1*2.5 cm² de surface.



Figure 2.1. Les lames de verre.

Un wafer en silicium intrinsèque des deux faces et coupé suivant la direction (111).

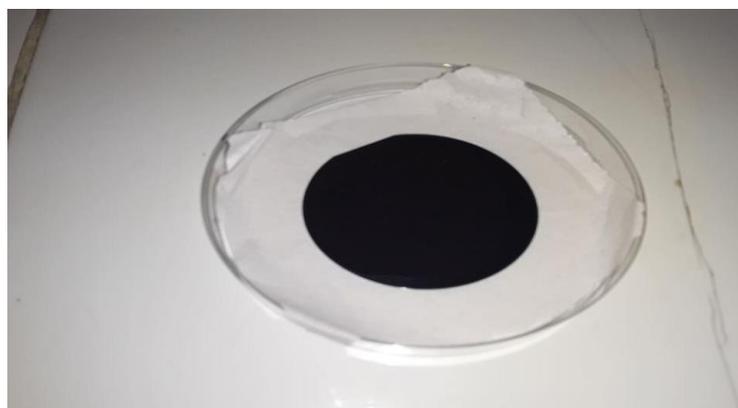


Figure 2.2. Silicium (wafer).

- **Bain à Ultrason** : pour le nettoyage des substrats.



Figure 2.3. Bain à ultrasons.

- **Plaque chauffante** : pour le traitement thermique.



Figure 2.4. Plaque chauffante.

- **Évaporateur thermique sous vide pour le dépôt** : L'évaporateur utilisé durant nos expériences est un dispositif monté localement au niveau du centre de développement des technologies avancées (CDTA). On dispose d'une enceinte cylindrique en verre pyrex d'un volume de 7218.86 cm^3 , cette enceinte se ferme par le haut par une flasque en acier de diamètre 23 cm qui contient les fuites d'air et les entrées de gaz. Le dispositif est équipé d'un groupe de pompage qui assure un vide poussé de l'ordre de 10^{-6} mbar. Ce dernier est composé d'une pompe à palettes pour le vide primaire de l'ordre de $1 \cdot 10^{-2}$ mbar et d'une pompe à diffusion d'huile pour le vide secondaire.

Les matériaux à déposer sont mis dans un creuset en tungstène, qui relie deux électrodes qui sont à leur tour alimentées à travers un transformateur qui monte au courant par un Variac électrique voir figure 2.5. Les substrats sont mis dans un porte substrat mobile qui se trouve en face du creuset à une distance de 11 cm, où on peut mettre jusqu'à 15 échantillons.

➤ Pour le dispositif expérimental d'évaporation thermique sous vide :

- (1) Transformateur de tension en courant.
- (2) Variateur de tension.
- (3) Le coffret d'affichage du vide secondaire.
- (4) Le coffret d'affichage du vide primaire.
- (5) La flasque.
- (6) L'enceinte en verre pyrex.
- (7) La baffle : contient les vannes de contrôle du système de pompage.
- (8) La jauge secondaire.
- (9) La pompe à diffusion d'huile.
- (10) La pompe à palettes.
- (11) Porte substrat.
- (12) Creuset.

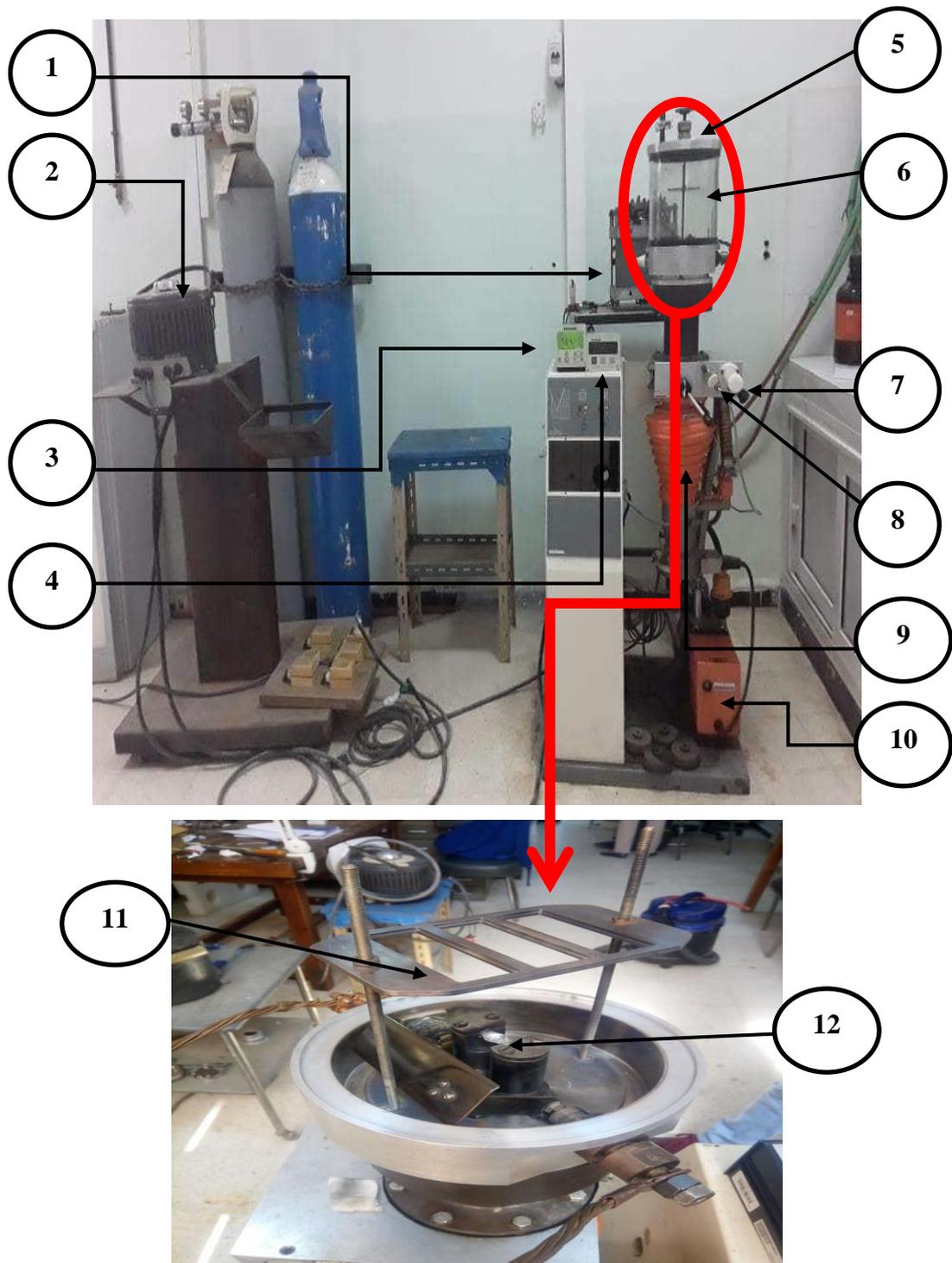


Figure 2.5. Photographie du dispositif expérimental d'évaporation thermique sous vide.

2.3 Préparation des substrats

Le choix et la préparation des substrats sont essentiels pour permettre l'élaboration de couches minces de bonne qualité. Dans notre étude nous avons utilisés deux types de substrats à fin de déposer nos couches :

- **Le verre**

Le choix du verre comme substrat a été adopté en raison de ces propriétés naturelles (un matériau solide amorphe, isolant, transparent et inerte chimiquement) et dont le but de déterminer les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques.

- **Le silicium**

Les substrats de silicium ont été utilisés à cause de leur forte adhésion, et pour mesurer la résistance de chaque couche réalisée.

2.3.1 Les étapes de préparation des substrats

La première étape qu'on a fait est de faire couper les lames de verre (d'une dimension de $2.5*7.5 \text{ cm}^2$) et le wafer du silicium avec un stylo à pointe en diamant en plusieurs substrats de taille $1*2.5 \text{ cm}^2$.

Dans la seconde étape on a passé par le processus le plus important au cours de la préparation des substrats « le nettoyage des substrats », car la qualité du dépôt et celle de l'échantillon (la bonne adhérence et uniformité du dépôt sur le substrat) dépend de la propreté et de l'état des substrats et pour cela on doit les nettoyer et éliminer toutes les traces de graisses et de poussières.

Nous avons immergé le substrat dans un bain d'acétone activé aux ultrasons pendant une durée de 5 minutes, puis on a refait la même procédure mais avec un bain d'éthanol activé aux ultrasons et on a fini par sécher nos substrats par des compresses non stériles pour éviter la contamination et améliorer l'adhérence.

2.4 Dépôt des couches minces

2.4.1 Matériaux utilisés

Durant nos expériences nous avons utilisé une poudre d'oxyde de zinc (ZnO) et de magnésium (Mg) de SIGMA-ALDRICH d'une pureté de 99% cependant l'argent (Ag) c'est des grains venu de GoodFellow50 d'une pureté de 99.99%.

2.4.2 Procédures et principaux paramètres de dépôt

Avant de commencer à faire chaque dépôt on doit nettoyer l'enceinte, le porte substrat et l'intérieur du l'évaporateur avec une compresse mouillé avec de l'éthanol et on passe un coup d'aspirateur, tout cela pour éliminer l'apparition des impuretés et les matériaux utiliser dans l'expérience précédente dans notre échantillon.

Après le nettoyage on pose nos substrat sur le porte substrat et le matériau à déposer sur le creuset puis on place l'enceinte et on lance le pompage primaire jusqu'à atteindre une pression de l'ordre de $1 \cdot 10^{-2}$ mbar, ensuite nous lancerons le pompage secondaire jusqu'à une pression aux alentours de 10^{-6} mbar (pour que les atomes évaporés ne subissent aucune collision).

Après la mise sous vide de l'enceinte, on passera a le processus d'évaporation du matériau en chauffant le creuset électriquement par effet joule (en augmentant la tension jusqu'au point où on remarque que le matériau a commencé à évaporer) et enfin la condensation de la vapeur sur les substrats.

A la fin de chaque dépôt, les échantillons ont subi un traitement thermique (recuit sous atmosphère ; à l'air libre) dans une plaque chauffante à une température de 400°C avec une vitesse de chauffage fixée à 10 °C/min et le temps de maintien 1 heure.

En faisant le recuit on a remarqué que avant le traitement, les films ont une couleur sombre mais au cours de ce processus une transparence qui apparaisse avec le temps jusqu'ils deviennent tous transparent , ce changement de couleur est dû à l'oxydation des films durant le recuit.



Figure 2.6. Traitement thermique : (A) avant le recuit, (B) au cours du recuit, (C) après recuit

Les principaux paramètres retenus pour l'élaboration de nos couches sont résumés sur le tableau 2.1.

Tableau 2.1. Les principaux paramètres de dépôt des couches minces réalisées.

couches Paramètres	Dépôt de ZnO sur verre et silicium	Dépôt de ZnO-Ag sur verre et silicium	Dépôt de ZnO-Mg sur verre et silicium	Dépôt de ZnO-Ag-Mg Sur verre et silicium
Pression primaire (mbar)	3.23*10 ⁻² mbar	2.78*10 ⁻² mbar	2.28*10 ⁻² mbar	2.45*10 ⁻² mbar
Pression secondaire (mbar)	3.33*10 ⁻⁵ mbar	3.88*10 ⁻⁵ mbar	3.1*10 ⁻⁵ mbar	3.95*10 ⁻⁵ mbar
Pression de travail (mbar)	9.6*10 ⁻⁵ mbar	9.3*10 ⁻⁵ mbar	7.4*10 ⁻⁵ mbar	7.4*10 ⁻⁵ mbar
Voltage (V)	150 V	150 V	150 V	150 V
Distance (cm)	11 cm	11 cm	11 cm	11 cm
Temps de travail (s)	20 s	21 s	19 s	28 s
Masse (mg)	100 mg ZnO 100%	100 mg ZnO 95% Ag 5%	75 mg ZnO 95% Mg 5%	77.5 mg ZnO 90% Ag 5% Mg 5%

2.5 Techniques de caractérisation

Dans le cadre d'étudier les propriétés structurales, optiques et la morphologie de nos films nous avons employé des différents instruments de caractérisation

2.5.1 Le diffractomètre des rayons X (DRX)

La diffractomètre de rayons X est une méthode couramment utilisée pour la caractérisation structurale des matériaux. Elle permet de déterminer la structure et la phase cristalline des matériaux étudiés, ainsi que la taille et l'orientation de leurs grains [59]. Son principe repose sur la relation de Bragg-Brentano :

Type $\theta - \theta$, où le tube et le détecteur se déplacent simultanément selon un angle θ , l'échantillon restant fixe.

Type $\theta - 2\theta$, où le tube reste fixe, l'échantillon et le détecteur se déplacent respectivement d'un angle θ et d'un angle 2θ .

Dans notre cas, au niveau de laboratoire de CDTA, on a employé le diffractomètre Philips X'PertMPD (voir figure II-) qui est équipé d'un détecteur linéaire Lynxeye et d'une cathode en cuivre ($\lambda_{Cu-K\alpha} = 1,54 \text{ \AA}$).

Les diagrammes de diffraction sont collectés à l'ambiante sur une plage angulaire de 20° à 80° , parfois de 20° à 100° .

La configuration $\theta-2\theta$ ou « Bragg-Brentano » est utilisée pour caractériser nos dépôts. Dans cette configuration, la source de rayons X est fixe tandis que le porte substrat et le détecteur sont mobiles. Si le substrat tourne d'un angle θ , le détecteur doit tourner d'un angle 2θ afin de recueillir le rayonnement diffracté de l'échantillon avec un angle d'émergence θ identique à l'angle d'incidence.



Figure 2.7. Photographie du diffractomètre de rayon X.

2.5.2 Spectromètre Raman

Cette technique nous permet de connaître les propriétés structurales d'un échantillon (chimiques, moléculaires). Son principe consiste à mettre l'échantillon sous un rayonnement laser. La majeure partie du faisceau lumineux est transmise dans le matériau et une mineure partie sera diffusée. Par analyse de la lumière diffusée, et détection de pics à certaines longueur d'ondes (distinctes de la longueur d'onde du faisceau incident), on peut déduire la composition chimique de l'échantillon [60].

Dont le but de compléter les informations structurales des couches réalisées durant cette étude, nous avons utilisés cette seconde technique de caractérisation (la spectroscopie Raman).

Dans laboratoire de Centre de Développement des Technologies Avancés (CDTA) on a travaillé avec un spectromètre de micro-Raman confocal Lab Ram H-Revolution de Horiba Jobin Yvon (voir figure 2.8). C'est un appareil qui présente une très bonne résolution spatiale, grâce à l'association d'un microscope optique muni de différents objectifs ($\times 10$, $\times 40$ et $\times 100$), et une excellente résolution spectrale.



Figure 2.8. Photographie du Spectromètre Raman.

2.5.3 Microscope électronique à balayage (MEB)

Le MEB est un moyen d'observation de morphologie d'une surface (Vérifier l'état de surface d'une pièce usinée, Repérer les particules incrustées) aussi un moyen d'analyse qui permet de déterminer les différents éléments chimiques présents dans le matériau observé.

Le principe fonctionnement du MEB est basé sur l'analyse des rayons X générés par un échantillon placé sous le faisceau d'électrons du microscope électronique à balayage (MEB).

Le rayonnement émis lors de l'interaction entre les rayons x et les matières de l'échantillon est retranscrits sous forme de spectre, où apparaissent des pics d'intensité variable, caractéristiques des éléments métalliques ou minéraux en présence [61].

Au cours de notre étude nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage (MEB) pour identifier la morphologie de nos films. Le microscope employé est un dispositif de la marque quanta 650 avec un voltage d'accélération entre 200 V à 30 KV et qui a un Equipement supplémentaire de Système EDS type SDD permettant de réaliser, à l'échelle du 3 μ m, des analyses à très fort taux de comptage (donc avantage très important pour les cartographies).



Figure 2.9. Photographie du MEB.

2.5.4 Spectrophotomètre UV-Vis-NIR

La technique de spectroscopie consiste à mettre en jeu des photons dont leur longueurs d'onde sont inférieures à 400 nm (le domaine des ultraviolets), du visible, et supérieures à 750nm (proche infrarouge). Soumises à un rayonnement dans cette gamme de longueur d'onde, les molécules subissent des transitions électroniques entre états fondamentaux et états excités, ce qui cause l'absorption de certaines raies du rayonnement incident [62].

Le spectrophotomètre UV-Visible-NIR mesure l'intensité de la lumière (I) passant au travers d'un échantillon et la compare à l'intensité de la lumière (I_0) avant ce passage pour donner la transmittance $T=I/I_0$ habituellement exprimée en (%).

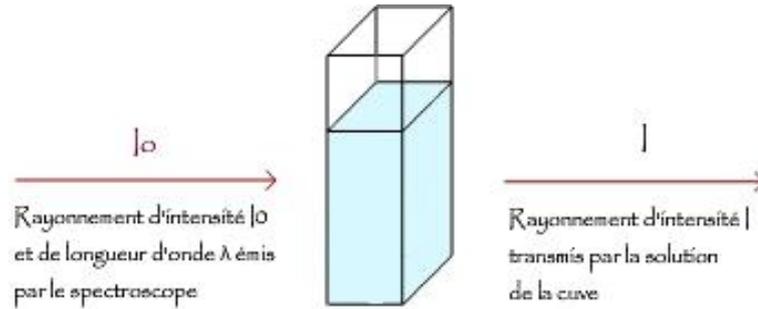


Figure 2.10. Principe du spectrophotomètre.

Cette technique spectroscopique repose sur l'interaction des radiations lumineuses avec la matière dans le domaine s'étendant du proche ultraviolet au très proche infrarouge (domaine désigné par UV-Visible-NIR) [62].

Dans ce travail Nous avons fait les analyses optiques en utilisant la spectrométrie UV-VIS-NIR afin de déterminer la transmittance de nos couches tout en prenant un échantillon de verre de la même nature de nos substrats comme un échantillon de référence. Le dispositif employé est un spectrophotomètre (OPTI ZEN 3220 UV) dans un intervalle de 200-1100 nm.

2.5.5 Testeur à quatre pointes

La méthode 4 pointes (à bien distinguer de la méthode de Van der Pauw) est utilisable pour mesurer la résistance d'une couche mince. Il faut placer 4 contacts métalliques, déposés soit en ligne soit en carré sur la surface de l'échantillon.

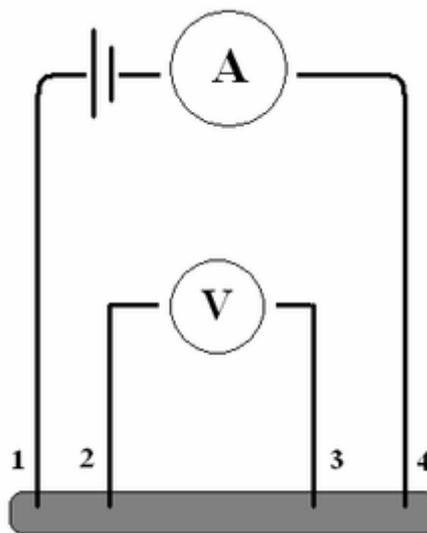


Figure 2.11. Schéma d'une mesure quatre pointes [63].

Le courant est envoyé par un générateur de courant entre les pointes 1 et 4, tandis que la tension est mesurée entre les pointes 2 et 3. Le rapport de la tension mesurée sur l'intensité qui traverse l'échantillon donne la résistance du tronçon entre les pointes 2 et 3.

Cette méthode ne fonctionne que si le diamètre de contact entre pointe et échantillon est petit devant la distance entre pointes et si la vitesse de recombinaison à l'interface pointe-échantillon est élevée de sorte que les porteurs injectés se recombinent immédiatement et ont un effet négligeable sur la conductivité du matériau. Elle peut être utilisée pour des échantillons de toutes formes.

Le matériel est de la marque Keithley's 2400C (200V, 1A, 20W Source Meter SMU Instrument with contact check), (voir figure 2.12).



Figure 2.12. Photographie du dispositif des quatre pointes.

2.6 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons donné, dans un premier temps le matériel utilisé pendant notre étude et nous avons décrit l'appareillage d'évaporation sous vide, la technique utilisée pour l'élaboration des échantillons. Aussi nous avons présenté les différentes techniques de caractérisation utilisées pour déterminer les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques de nos couches.

Chapitre 3

Résultats et ***discussions***

Chapitre 3 Résultats et discussions

3.1 Introduction

Dans ce chapitre nous présenterons les résultats détaillés obtenus par la caractérisation structurale, morphologique, optique et électrique de nos couches réalisées ZnO, ZnO-Mg, ZnO-Ag et ZnO-Ag-Mg ainsi que la discussion de ces résultats.

3.2 Diffraction des rayons X (DRX)

La figure 3.1 présente les spectres DRX des couches ZnO sans recuit, ZnO, ZnO-Ag, ZnO-Mg et ZnO-Ag-Mg recuites à 400 °C. Nous remarquons la présence des pics Zn suivant les directions (002), (100), (101) et (110) sans aucune direction préférentielle sur le spectre de la couche ZnO sans recuit. Accordé par L'Vov et al [64], la poudre d'oxyde de zinc change d'état du solide vers la vapeur en chauffant le creuset, la molécule ZnO se subdivise en donnant le Zn et l'oxygène O selon la réaction suivante $2.ZnO \rightarrow 2.Zn + O_2$, une grande partie de l'oxygène libéré de la poudre ZnO sublimée sera évacué par le groupe de pompage et une petite quantité sera adsorbée par la couche métallique du zinc cependant cette quantité n'est pas suffisante pour oxyder le zinc et former la phase ZnO, c'est la raison pour laquelle le dépôt sans recuit montre que des pics correspondants au zinc métallique ce qui nécessite un recuit d'oxydation. Nous constatons aussi l'apparition des pics qui correspondent à l'argent avec une direction préférentielle (111) pour les couches ZnO-Ag et ZnO-Ag-Mg cependant les pics ZnO commence à apparaitre après recuit, le ZnO (101), (002), (100), (102), (110) sans aucune direction préférentielle. L'intensité des pics (101), (002) et (100) qui représentent la structure hexagonale wurtzite apparait après traitement thermique, ces résultats sont en bon accord avec les travaux de F.lekoui et al [65] et Karunakaran et al [66]. Il est à noter l'absence des pics Mg, MgO et AgO, le premier probablement il est incorporé dans la maille du ZnO cependant pour les deux oxydes, nous n'avons pas appliqué les conditions thermodynamiques pour les former.

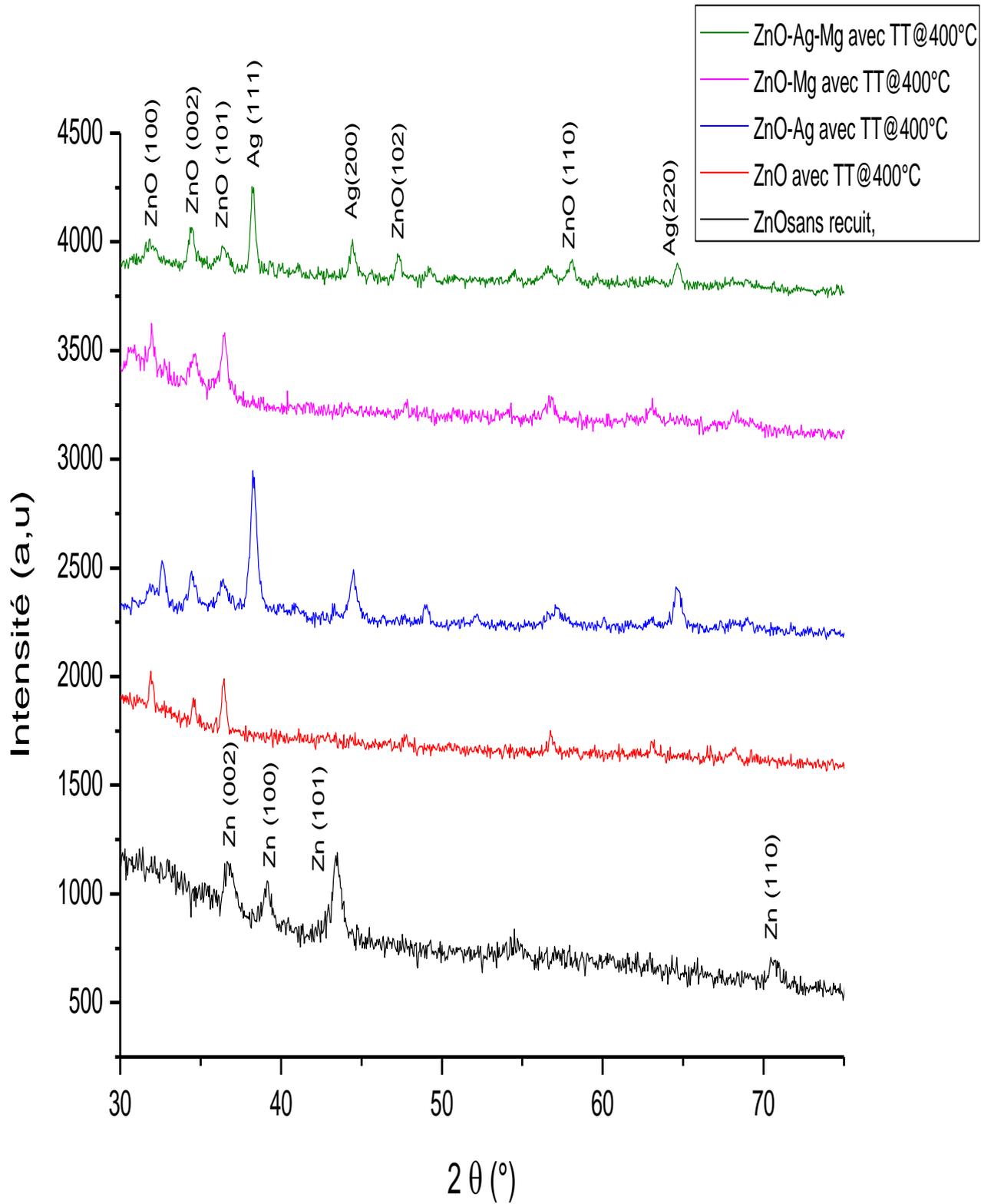


Figure 3.1. Spectres DRX des couches ZnO sans recuit, ZnO, ZnO-Ag, ZnO-Mg, ZnO-Ag-Mg.

3.3 Analyse dispersive en énergie des rayons X (EDS)

La figure 3.2 montre les résultats EDS des couches ZnO (a), ZnO-Ag (b), ZnO-Mg (c) et ZnO-Ag-Mg (d). Nous remarquons la présence des éléments Zn, O et Si sur toutes les couches qui viennent de la phase ZnO et le substrat du verre pour le silicium. Aussi nous constatons la présence des pics Ag pour les couches ZnO-Ag et ZnO-Ag-Mg ainsi que l'apparition du Mg pour les pics ZnO-Mg et ZnO-Ag-Mg ce qui confirme ce que nous avons constaté sur les résultats DRX, le Mg est incorporé dans la maille du ZnO soit en substitution ou en insertion ou bien les deux sites.

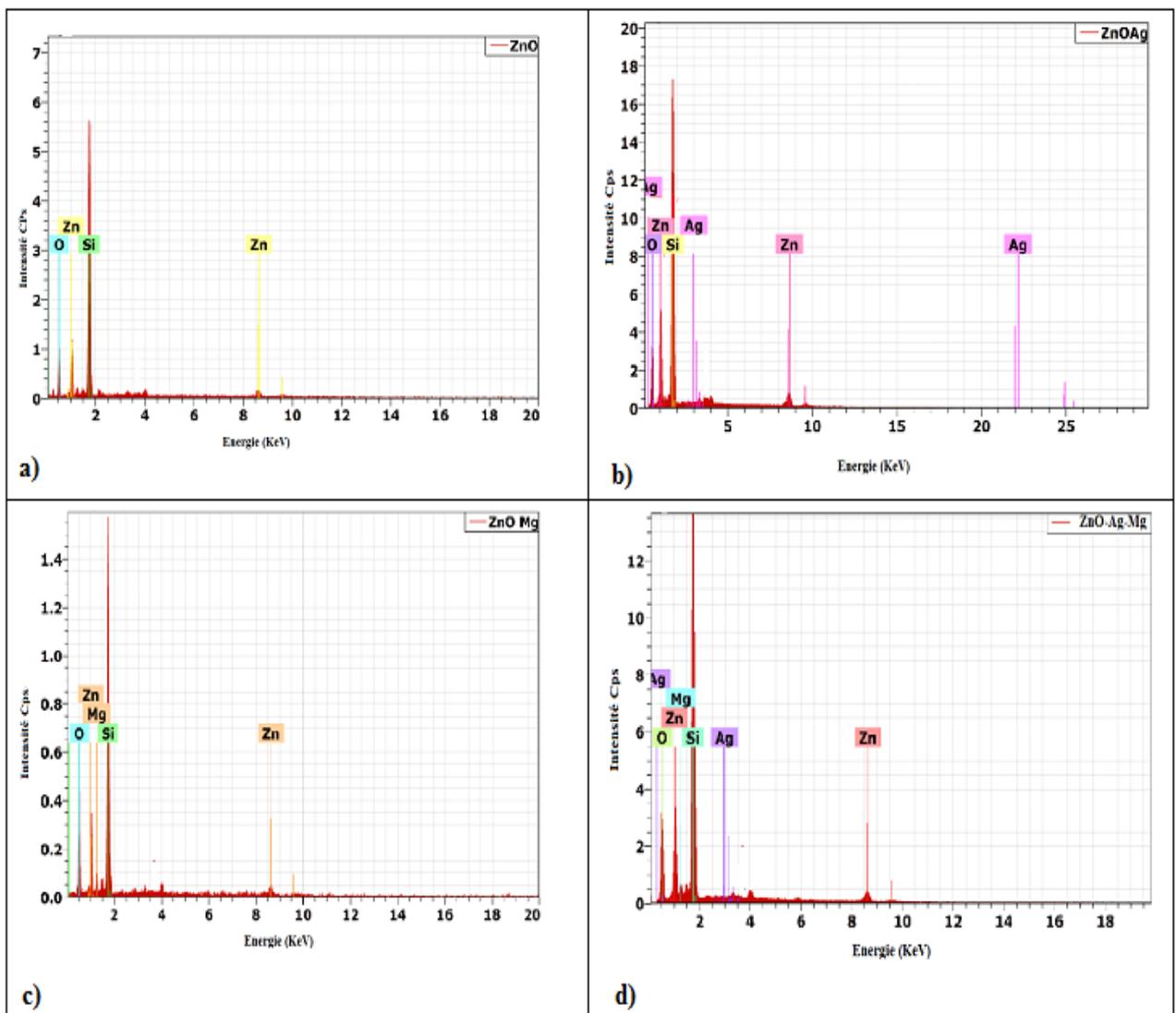


Figure 3.2. Les résultats EDS des couches ZnO (a), ZnO-Ag (b), ZnO-Mg (c) et ZnO-Ag-Mg (d).

3.4 Spectroscopie Raman

Généralement le Raman pour une structure de ZnO de type wurtzite prédit l'existence de huit modes de symétries des phonons : deux E2, deux E1, deux A1 et deux B1 [67].

Les spectres Raman des couches minces ZnO, ZnO-Ag, ZnO-Mg et ZnO-Ag-Mg sans recuites à 400 °C comme c'est montré sur la figure 3.3, le mode A1(LO) a été observé sur tous les échantillons à 552 cm⁻¹. L'apparition du mode A1 (LO) a été trouvée et discutée par d'autres chercheurs [68-69]. Le mode A1(LO) est lié principalement aux défauts de structure comme les sites vacants d'oxygène et le zinc interstitiel dans le ZnO sachant que c'est presque impossible de faire une oxydation complète de la couche de zinc résultante après le dépôt par évaporation.

Harish et al. [70] ont également parlé de la forte intensité du mode A1 (LO) dans les couches minces de ZnO dopées Mn. Les résultats ont indiqué que ce mode pourrait être lié à la combinaison de l'amélioration du champ électrique induit par la charge piégée aux joints de grains et la présence des modes phonons de surface. Après recuit, ces modes phonons de surface ont été augmentés, menant à l'amélioration du mode A1 (LO).

L'incorporation d'impuretés dans le réseau comme le zinc métallique qui s'échappe à l'oxydation après recuit et l'incorporation des atomes d'Ag et Mg pour les autres couches ZnO-Ag, ZnO-Mg et ZnO-Ag-Mg peut introduire des modes de vibration locaux supplémentaires (LVM) dans les spectres Raman. Un mécanisme physique possible pour expliquer les LVM est que les défauts induits par les impuretés rompent la symétrie de translation du cristal, relâchant ainsi la conservation du vecteur d'onde et entraînant la diffusion des phonons avec les vecteurs d'onde loin de la zone de Brillouin [71]. Aussi nous constatons la présence des pics (LVM) sur les spectres Raman de tous les échantillons.

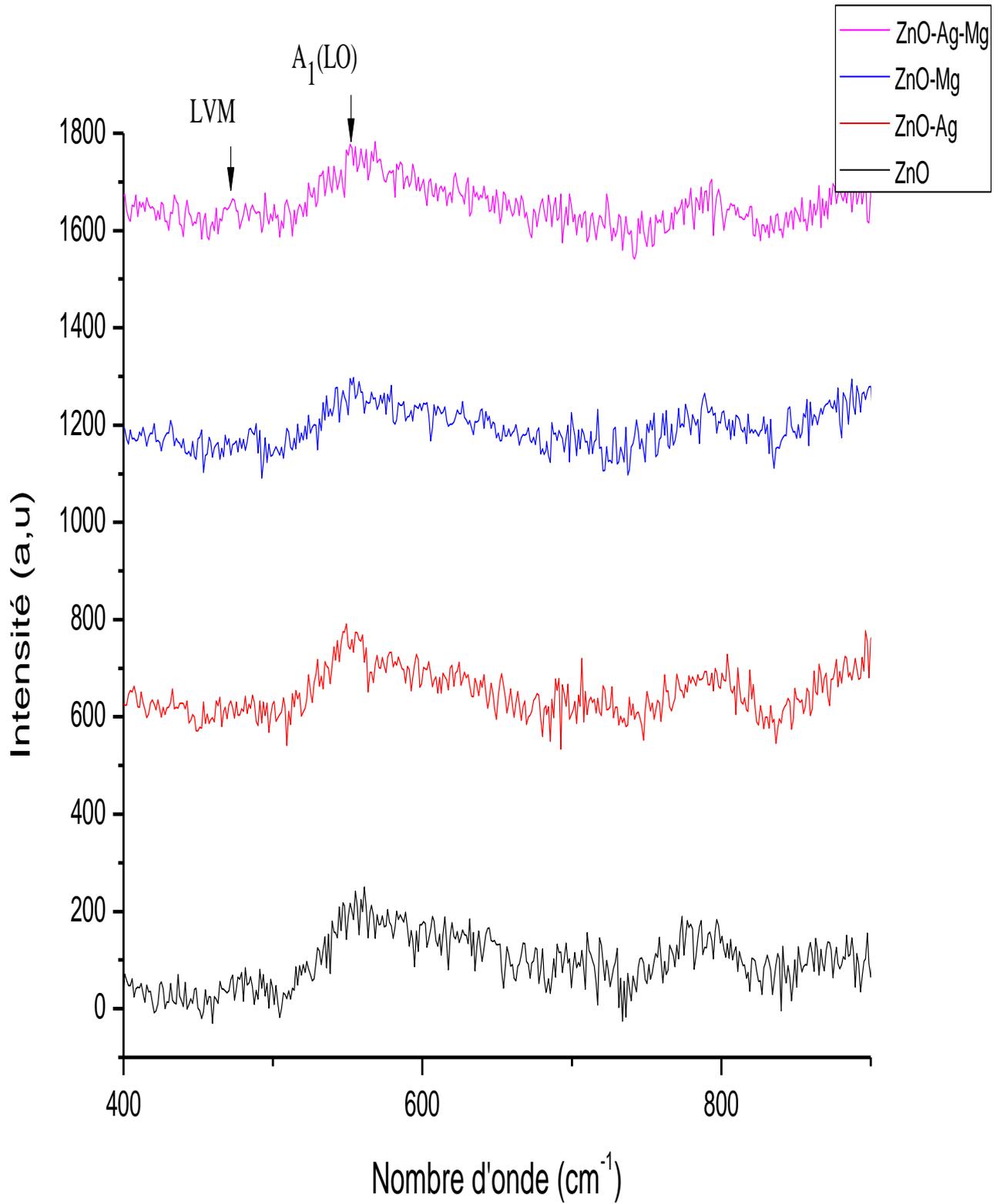


Figure 3.3. Spectres Raman des couches minces ZnO, ZnO-Ag, ZnO-Mg et ZnO-Ag-Mg.

3.5 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La figure 3.4 (a, b, c, d, e, f) prise par microscopie électronique à balayage montre les aspects morphologiques des couches ZnO (a, b), ZnO-Ag (c, d), ZnO-Mg (e) et ZnO-Ag-Mg (f) sur la surface supérieure. La température de recuit et l'oxydation affectent remarquablement la morphologie de la surface supérieure.

Ici, la température sélectionnée a un double effet; il augmente la mobilité atomique du réseau et facilite l'incorporation d'oxygène pour former des cristaux de ZnO. La couche ZnO sur les images (a) et (b) montre une surface rugueuse avec des particules de forme irrégulière d'une taille nanométrique qui ne dépasse pas les 100 nm.

La couche ZnO-Ag présente aussi une surface très rugueuse avec des microparticules de forme d'îlots sphérique qui s'étalent sur toute la surface d'une taille inférieure à 200 nm, ces microstructures obtenues après recuit des couches ZnO-Ag peut être expliquée par des particules d'Ag qui ont tendance à s'agglomérer sous la forme d'îlots sphériques, comme étudié par Cheng et al [72] et ce phénomène a été obtenu aussi par F. Lekoui et al [65].

Les couches ZnO-Mg et ZnO-Ag-Mg montrent aussi des surfaces très rugueuses et poreuses avec des particules sphériques nanométriques, la même morphologie a été trouvée par d'autres auteurs [73-74] sur l'effet de l'ajout du magnésium sur la surface de la couche ZnO.

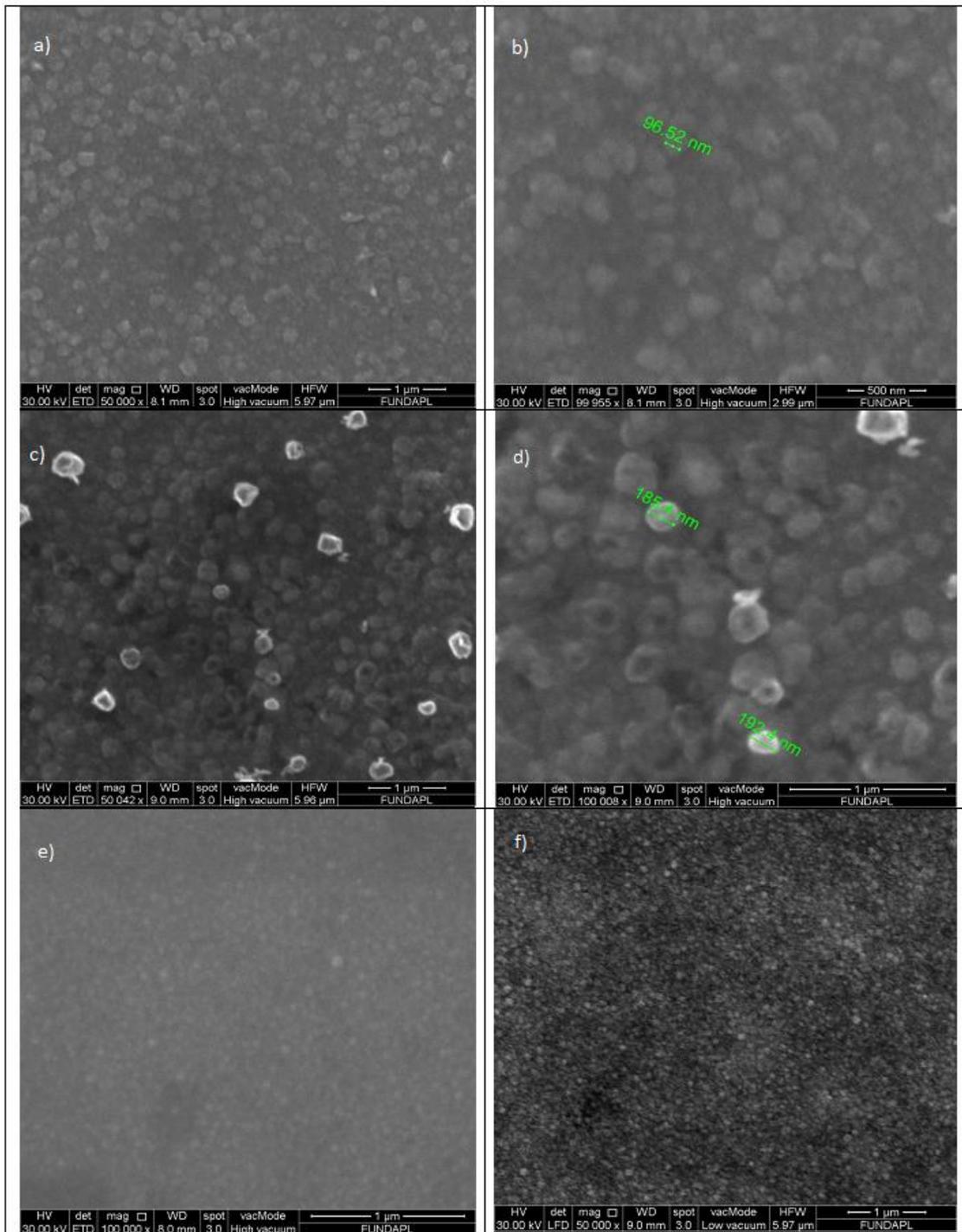


Figure 3.4. Images MEB des surfaces ZnO (a-b), ZnO-Ag (c-d), ZnO-Mg (e) et ZnO-Ag-Mg (f).

3.6 Transmittance et résistance électrique des couches

La figure 3.5 montre les spectres de la transmittance optique dans l'intervalle 300 à 800 nm des couches minces ZnO, ZnO-Ag, ZnO-Mg et ZnO-Ag-Mg. Il apparaît clairement que la couche ZnO possède le maximum (88%) de transmission. Ce comportement optique varie en fonction de la nature du dopant, le dopage par magnésium n'influence pas beaucoup sur la transmittance de la couche ZnO et sa valeur est de l'ordre de 84 %, cependant la présence de l'argent dans la couche réduit clairement cette valeur de la transmittance surtout dans l'intervalle du visible grâce aux propriétés plasmonique ainsi que son absorbance optique [75]. Les couches ZnO-Ag et ZnO-Ag-Mg ont des transmittance de l'ordre de 74 et 78%. Il a été démontré que les propriétés optiques des couches de ZnO-Ag sont régies par des particules métalliques en présentant une résonance plasmonique de surface (RPS) dont les caractéristiques dépendent de la taille, de la forme et de l'orientation de ces particules comme l'indice de réfraction de la matrice.

Pour la résistance électrique, les valeurs mesurées sont autour $0.5 \times 10^5 \Omega$ de $14.2 \times 10^2 \Omega$, $173.2 \times 10^3 \Omega$ et $0.83 \times 10^3 \Omega$ pour les films ZnO, ZnO-Ag, ZnO-Mg et ZnO-Ag-Mg respectivement (voir tableau 3.1). On constate que toute les couches ont un comportement électrique d'un semi-conducteur, cependant la résistance diminue en fonction dopage et de la nature du dopant et que les couches qui contiennent de l'argent incorporé au sein de sa structure ont la plus petite résistance électrique comme c'est montré dans la figure 3.6.

Tableau 3.1. Les différentes valeurs de la transmittance et la résistance électrique.

Couche Paramètre	ZnO	ZnO-Ag	ZnO-Mg	ZnO-Ag-Mg
Transmittance (%)	88	74	84	78
Résistance électrique (Ω)	$0,5.10^5$	$14,2.10^2$	$173,2.10^3$	$0,83.10^3$

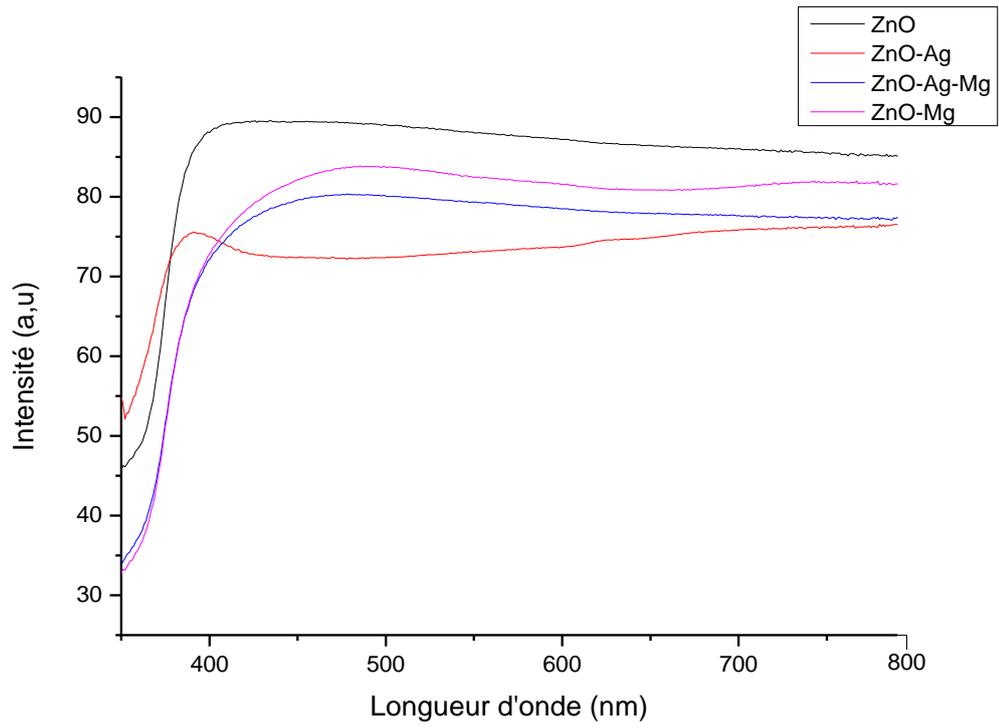


Figure 3.5. Spectres de transmission des couches ZnO, ZnO-Ag, ZnO-Mg et ZnO-Ag-Mg en fonction de longueur d'onde.

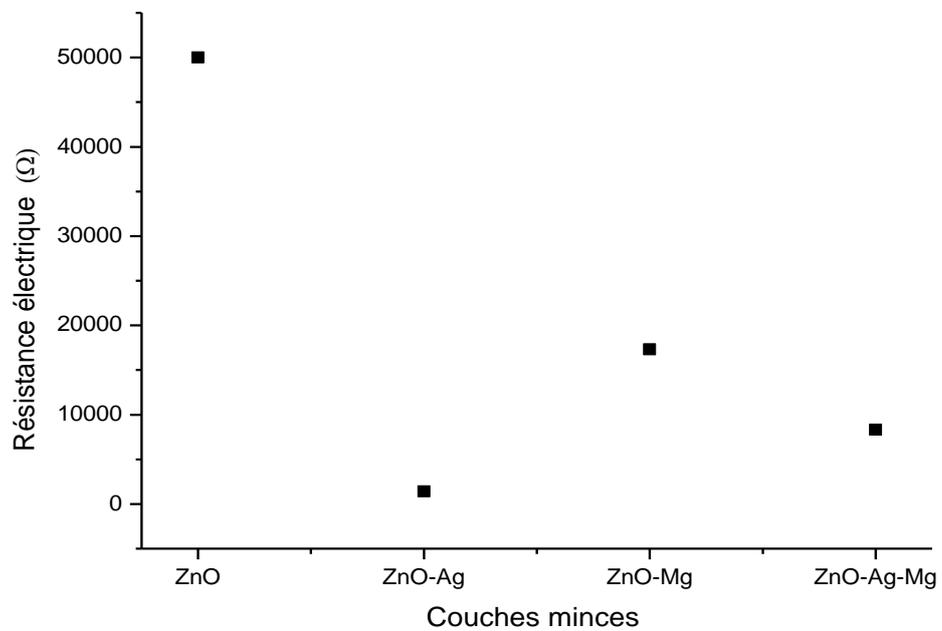


Figure 3.6. La résistance électrique des couches réalisées.

3.7 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté et discuté les résultats obtenus par les différentes techniques de caractérisation utilisées durant notre étude sur les couches ZnO, ZnO-Mg, ZnO-Ag et ZnO-Ag-Mg. Tout d'abord les propriétés structurales par les deux techniques : DRX, EDS et spectroscopie Raman ensuite l'aspect morphologique de nos couches par la microscopie électronique à balayage et enfin la transmittance et la résistance électrique par la spectrométrie UV-Vis-NIR et la technique des quatre pointes.

Conclusion
générale

Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire a pour but de réaliser des couches minces ZnO, ZnO-Ag, ZnO-Mg et ZnO-Ag-Mg par évaporation thermique sous vide sur des substrats en verre ordinaire et silicium pour des applications principalement en optoélectroniques.

Il a été trouvé que les différentes couches se cristallisent après un recuit à l'air libre en donnant la structure hexagonale wurtzite du ZnO. Pour les spectres Raman, nous avons observé le mode A1 (LO) qui est lié principalement aux défauts de structure et le mode (LVM) qui indique la présence des impuretés au sein de la structure du ZnO.

La surface de nos couches a une morphologie rugueuse et poreuse avec des microparticules et nanoparticules de forme sphérique ou bien irrégulière.

Les valeurs de la transmittance ont montré que les films sont transparents et que cette valeur se diffère en fonction du dopage et la nature du dopant. La mesure quatre points démontre que toutes les couches ont un comportement électrique d'un semi-conducteur, et que la valeur de la résistance varie en fonction du dopage.

Afin de compléter cette étude et en vue d'améliorer les performances des couches minces fabriquées, nous projetons d'effectuer ce qui suit :

- Faire plus de caractérisations électriques notamment les mesures par effet Hall : qui permettent de connaître la résistivité et surtout de déterminer la densité et la mobilité des porteurs dans les films ce qui nous permet de faire la liaison entre les propriétés structurales et électriques.
- Explorer l'influence du pourcentage de l'élément ajouté au ZnO ; l'Ag et le Mg dont l'objectif est de réduire la quantité des deux métaux au sein du mélange afin de réduire le cout des échantillons.

Références

Références

- [1] A.D. Pogrebnyak, N.Y. Jamil et A.K.M. Muhammed. *Metallofiz Noveishie Tekhnol.* 33 (2011) 235–241.
- [2] R. Chen et al. *Nanotechnology.* 22 (2011) 105706.
- [3] A. Hafdallah et al. *Revue « Nature & Technologie ».* 6 (2012) 25-27.
- [4] G. Smijsand, S. Pavel. *Nanotechnol Sci Appl.* 4 (2011) 95–112.
- [5] A. Elkaïam. « Contribution au développement des matériaux nano-composites à base de ZnO et polymère étude structural et optique ». Thèse magister. Université de Frères Mentouri Constantine (2015).
- [6] S. Boulmelh. « Élaboration et caractérisation d'un dépôt de couches minces d'oxyde de zinc par spray pyrolyse ». Thèses magister. Université de Frères Mentouri Constantine (2015).
- [7] A. Taabouche. « Contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laserç ». These Magister. Université Mentouri Constantine (2010).
- [8] F. Ynineb. « Contribution à l'élaboration de couches minces d'oxydes transparents conducteurs (TCO) ». Thèse magister, Université Mentouri Constantine (2010).
- [9] A. Cheurfa. F. Bellahcene. « Electrodeposition des couches minces de ZnO application en réduction de l'eau oxygénée et de l'oxydation de l'acide urique ». Theses master. Université A.MIRA Bejaia (2016).
- [10] A. Bedia. « Synthèse et caractérisation des nanostructures d'oxyde de zinc pour des dispositifs à applications biomédicales ». Thèses doct. Université Abou BakrBelkaïd Tlemcen (2015).
- [11] M. Leszczynski, T. Suski et I. Grzegory. *AppliedPhysicsLetters.* 69 (1996) 73.

- [12] W. Belouadah, A. Bradcha. « Étude des propriétés des couches minces à base de ZnO par évaporation ». Thèses master. Université Mohamed Boudiaf Msila (2018).
- [13] B. Amrani. « Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectrique d'oxyde de zinc obtenue par pulvérisation cathodique pour les applications SAW ». Thèse magister. Université des Science et de la Technologie d'Oran (2003).
- [14] K.L. Chopra, S. Major et D.K. Panday. *Thin Solid Films* (1983) 102-105.
- [15] S. Menakh. « Contribution à l'étude des propriétés de films ZnO ». Thèses magister, Université Mentouri Constantine (2010).
- [16] T. Olorunyolemi et al. *J.Am.Ceram. Soc.* 85 (2002) 1249.
- [17] S.F. Chichibuetal. *Semiconductor Science and Technology*. 20 (2005) 67.
- [18] A. Barbot. « Dopage par co-sublimation de semi-conducteurs organiques pour la conversion en énergie, applications aux cellules photovoltaïques ». Thèse doct. Université de Limoges (2014).
- [19] S. Brochen. « Propriétés électriques du ZnO monocristallin ». Thèse doct. Université de Grenoble. (2012).
- [20] A. Hafdalah. « Etude du dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray ultrasonique ». Thèses magister. Université Mentouri Constantine (2007).
- [21] X.W. Sun, Y. Yang. *ZnO Nanostructures and Their Applications*, Pan StanfordPublishing, Taylor & Francis Group, Boca Raton. (2012).
- [22] Y.S. Kim, W.P. Tai et S.J. Shu. *Thin Solid Films*. 491 (2005) 54-60.
- [23] R. Deng et al. 403 (2008) 2004–2007.
- [24] D.K. Hwang, M.C. Jeong et J.M. Myoung. *Appl. Surf. Sci.* 225 (2004) 217.
- [25] B.S. Reddy et al. *Research Journal of Material Sciences*. 1 (2013) 11-20.
- [26] S. Azizi et al. *Journal of Molecules*. 18 (2013) 6269-6280.

- [27] S. Hafr. « Étude de la croissance des nanostructures de ZnO déposées par la technique spray ultrasonique ». Thèse magister. Université d'Oran des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf (2015).
- [28] B. Leghighane. « Etude des composés n-ZnO et p-ZnO et leur application en optoélectronique ». Thèses magister. Ecole Nationale Polytechnique d'Oran (2015).
- [29] Y. Bekha. « Propriétés optoélectroniques de l'oxyde de zinc préparé chimiquement, phénomènes d'adsorption et application à la détection des gaz ». Thèse doct. (2013).
- [30] F.S. Hickernell. « Ultraviolet detectors in thinsputteredZnO films » . Proc. IEEE 64 (1976) 631.
- [31] E. Kusano, J. Kawaguchi et K. Enjouji. Journal of Vacuum Science and Technology.A.4 (1986) 2907.
- [32] Y. Kanai. Japanese Journal of AppliedPhysics. 40 (1991) 2021-2022.
- [33] W.J. Li et al. Solid State Communication. 152 (2012) 147-150.
- [34] Y. Al-Hadeethi, A. Ahmed Ibrahim et H.S. Al-Heniti. Ceramics International. 43 (2017) 6765- 6770.
- [35] Y. Jin et al. Solid State Communication. 119 (2001) 409-413.
- [36] T. Kim, S.H. Nam et H.S. Park. Applied Surface Science. 255 (2009) 5264–5266.
- [37] P. Madahi, N. Shahtahmasebi et A. Kompany. Phys. Scr. 84 (2011) 035801.
- [38] P. Giri, P. Chakrabarti. Superlattices and Microstructures. 93 (2016) 248-260.
- [39] L. Cao, L.Zhu et Z.Ye. Journal of Physics and Chemistry of Solids. 74 (2013) 668-672.
- [40] B.S. Reddy, S. Venkatramana et K. Reddy. AIP Conf. Proc.1536 (2013) 147-148.
- [41] B. Assia. « Elaboration et caractérisation des couches minces CuInSe₂ par électrodéposition ». Thèse doct. Université Mentouri Constantine (2009).
- [42] A.S.H. Makhlof. In Nanocoatings and Ultra-Thin Films. (2011) 414-428.

- [43] A, Mennad. « Les techniques de dépôt de couches minces et leurs applications ». Revue des Energies Renouvelables. 18 (2015) 713-719.
- [44] S.M. Sze. VLSI Technology. 2nd edition. McGraw-Hill International Editions. (1988)
- [45] N.S chneider, F. Donsanti. « Atomic Layer Deposition (ALD), Principes généraux, matériaux et applications ». Editions T.I, (2016).
- [46] <https://www.corial.com/en/technologies/ald-atomic-layer-deposition/>.
- [47] A. Morilhat. « Synthèse de couches minces résistives par pulvérisation cathodique magnétron pour l'élaboration de résistance setalons calculables en courant alternatif ». Thèse doct. Université de Technologie de Belfort-Montbéliard. (2011).
- [48] D.B. Chrisey, G.K. Hubler. pulsed laser desposition of thin films (1994).
- [49] N. Benchiheb. « Diagnostic d'un plasma de procédé de couches minces par pulvérisation cathodique ». Thèses doctorat. Université Frères Mentouri Constantine (2015).
- [50] M. kheloui. « Elaboration de couches minces d'alumine par ablation laser et leurs caractérisations ». Thèse master. Universitém hamed bougara (2016).
- [51] K. Alavi. Molecular Beam Epitaxy in Encyclopedia of Materials Science and Technology. (2001) 5765-5780.
- [52] A. Spiesser, « Epitaxial growth and magnetic properties of Mn₅Ge₃/Ge hetero-structures for spintronic applications ». Thèse doct. National Institute of Advanced Industrial Science. (2017)
- [53] S. Gong, Q. Wu. Processing microstructures and properties of thermal barrier coatings by electron beam physical vapor deposition (EB-PVD). Thermal Barrier Coatings. 6 (2011) 115-131.
- [54] S. Obeid. « Analyses quantitative et qualitative sur puce de vésicules extracellulaires en milieux complexes au sein d'une plateforme nanobioanalytique ». Thèse doct. French National Institute for Agricultural Research. (2017).

- [55] M. Khechba. « Caractérisation de la réaction interfaciale entre une couche mince de tungstène et un substrat d'acier ». Thèse magister. Université Mentouri Constantine. (2007).
- [56] N. Hardy. Thin Film Deposition By Thermal Evaporation. Process Engineer-Semicore Equipment. Inc (2013).
- [57] A. Bourezghi. « Propriété physique de couche mince de $\text{Co}_{100-x}\text{Pd}_x$ élaborées sous vide par évaporation thermique ». Thèse doctorat. Université Ferhat Abbas 1 Sétif. (2018).
- [58] <https://fr.uihm.com/fr/Other-Induction-Applications/RF-induction-evaporation377.html>
- [59] F. Serna, J. Lagneau et J. Carpentier. La diffraction des rayons X. Chimie nouvelle 116 (2014).
- [60] P. Chalus, Y. Roggo et M. Ulmschneider. La spectroscopie Raman. Spectra Analyse 252 (2006).
- [61] M. Nouicer. « Etude de l'effet de la composition d'une couche mince et de ses conditions d'élaboration par plasma froid à partir de vapeurs organosiliciées sur les propriétés de surface d'un film polymérique ». Thèse doctorat. (2017).
- [62] A. Mahdjoub. « Elaboration de couche mince ». Cours master. Université Oum al Bouaghi (2014).
- [63] <http://en.wikipedia.org/wiki/File:Four-point.png>
- [64] B.V. L'vov, V.L. Ugolkov et F.F. Grekov. Thermochem Acta. 411 (2004) 187-193.
- [65] F. Lekoui, M. Ouchabane, H. Akkari, S. Hassani and D. Dergham. Mater. Res. Express. 5 (2018) 106406.
- [66] C. Karunakaran, V. Rajeswari, P. Gomathisankar. Solid States Sciences. 13 (2011) 923-928.
- [67] C.J. Youn et al. J Cryst Growth. 261 (2004) 526.

- [68] J.B. Wang et al. *J Appl Phys.* 97 (2005) 086105.
- [69] L.N. Wang et al. *Materials Science in Semiconductor Processing.* 14 (2011) 274–277.
- [70] K.Y. Harish et al. *J Phys D: Appl Phys.* 40 (2007) 6005.
- [71] W.H. Weber, R. Merlin. *Raman scattering in materials science.* Berlin: Springer; 2000 p. 21.
- [72] P. Cheng et al. *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 041119.
- [73] Nur Has Hashim et al. *J Aust Ceram Soc.* (2017). DOI 10.1007/s41779-017-0051-9.
- [74] L. Cao, L. Zhu et Z. Ye. *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* 74 (2013) 668-672.
- [75] M. Boshta et al. *Surface Coating Technology.* 205 (2010) 271-274.