



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE

SCIENTIFIQUE

جامعة باجي مختار - عنابة

UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR - ANNABA

FACULTÉ DES SCIENCES

DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

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

DOCTORAT

Spécialité: Physique des Couches minces

Thème

Fabrication et caractérisation de structures multicouches

AZO/Ag/AZO comme électrode transparente pour le

photovoltaïque et les OLED

Présentée par: MOHAMEDI Madjeda

Directeur de Thèse : **TOUAM Tahar**

Prof. UBM-Annaba

Co-Directeur de Thèse : **CHALLALI Fatiha**

Dr. Université Sorbonne

Paris Nord

Membres du jury:

DOGHMANE Abdellaziz

Président

Prof. UBM-Annaba

BELFARHI Brahim

Examineur

Prof. Université de Guelma

HADJOUJJA Bouzid

Examineur

Prof. UBM-Annaba

Année universitaire : 2023/2024

Dédicace

Je dédie ce travail à :

*Mes parents qui ont cru en moi et qui m'ont toujours
soutenu et aidé sans cesse,*

Mes défunts grand-père et très chère grand-mère,

*Ma sœur, ma famille et mes amis notamment Bochra
et Fahima.*

Madjeda,

Remerciement

Je remercie avant tout ﷻ qui m'a accordé la force, la volonté et la patience de réaliser et d'accomplir ce travail de thèse.

En cette occasion, je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde et sincère reconnaissance à Monsieur TOUAM Tahar, Professeur à l'Université Badji Mokhtar- Annaba pour la chance qu'il m'a offert en me proposant ce thème de recherche. Je tiens à lui témoigner mon immense gratitude pour sa disponibilité, ses conseils précieux et sa ténacité scientifique mais également pour m'avoir fait profiter de son expérience en me jugeant très judicieusement tout au long de ce travail. Je le remercie pour tous ses efforts prodigieux lors des corrections de ma thèse et ma présentation.

Il m'est particulièrement agréable de remercier ma co-directrice de thèse CHALLALI Fatiha, Maitre de conférence-HDR à l'Université Sorbonne Paris Nord de m'avoir aidé lors de dépôt de mes échantillons ainsi que pour ses conseils précieux.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur DOGHMANE Abdellaziz, Professeur à l'Université Badji Mokhtar-Annaba et Directeur du Laboratoire des Semi-conducteurs (LSC) pour l'accueil qu'il m'a réservé dans son Laboratoire mais également pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider mon Jury de doctorat. Je le remercie également pour son encouragement, ses conseils précieux et son amabilité.

Je suis très reconnaissante à Monsieur BELFARHI Brahim Professeur à l'Université de Guelma pour m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être examinateur de ce jury.

Mes remerciements vont également à Monsieur HADJOUJJA Bouzid Professeur à l'Université Badji Mokhtar-Annaba, pour avoir accepté d'examiner

ce travail.

Toutes mes gratitudee vont aussi à Monsieur CHELOUCHE Azzedine, Professeur et chef de département de physique à l'Université de Bejaia pour l'aide aux caractérisations de mes échantillons et pour ses conseils précieux.

Une pensée particulière à mes professeurs que je tiens à remercier pour la qualité d'enseignement qu'ils m'ont offert durant mon cursus.

Enfin, j'adresse mes sincères remerciements à ma petite famille et mes amis pour leurs encouragements et leur présence à mes côtés, et à tous ceux qui m'ont soutenu au cours de la réalisation de ce travail de thèse.

ملخص

تهدف هذه الأطروحة إلى إعداد طبقات رقيقة من AZO وأغشية متعددة الطبقات (AZO/Ag/AZO) على الزجاج والكوارتز وذلك باستخدام تقنية الرش أحادي المغناطيسي RF في تكوين أحادي البؤرة من أجل فحص تأثير الركيزة والمعالجة الحرارية وسمك طبقة Ag على خصائصها المجهرية، الطوبوغرافية، البصرية والكهربائية بحيث يسمح توصيفها باستخدامها كأكسيد ناقلي شفافة (TCO) ومواد مضيئة في مختلف مجالات التطبيق. تم تخصيص الجزء الأول لتحليل تأثير طبيعة الركيزة والمعالجة الحرارية عند 400 درجة مئوية على الخصائص الفيزيائية وأيضاً إضاءة طبقات AZO الرقيقة. وفقاً لحبوس الأشعة X تم استنتاج أن جميع العينات متعددة البلورات ولها بنية سداسية من نوع وارتزيت بالإضافة إلى الاتجاه المفضل (002). كشفت الدراسة التي أجراها SEM وAFM أن أغشية AZO المحضرة على الكوارتز لها أحجام حبيبات أكبر وخشونة سطح أقل مقارنة بتلك المترسبة على الزجاج بغض النظر عن المعالجة الحرارية التي تم إجراؤها. أشارت القياسات التي أجراها القياس الطيفي للأشعة فوق البنفسجية-الضوئية أن الطبقات المحضرة على الزجاج والكوارتز والتي خضعت للمعالجة الحرارية عند 400 درجة مئوية لها متوسط شفافية أفضل في المنطقة المرئية مع نفاذية أفضل بالمقارنة مع تلك المحضرة على الزجاج. كشفت الأطياف الفوتواضائية أن انبعاث طبقات AZO الرقيقة يعتمد على طبيعة الركيزة والمعالجة الحرارية حيث بالنسبة للطبقات المحضرة عند درجة حرارة الغرفة على الكوارتز انبعاث بنفسي شديد بينما أدت المعالجة الحرارية عند 400 درجة مئوية إلى تحسن في انبعاث الأشعة فوق البنفسجية. حسب قياسات تأثير هول فإن الخصائص الكهربائية لجميع الطبقات تعتمد بشدة على طبيعة الركيزة والمعالجة الحرارية. تؤكد هذه النتائج الدور المهم لاختيار طبيعة الركيزة وكذلك المعالجة الحرارية على الخصائص المختلفة لطبقات AZO الرقيقة. أما الجزء الثاني فقد خصص لدراسة تأثير سمك طبقة Ag (10,7,4,0 و 13 نانومتر) و طبيعة الركيزة (زجاج أو كوارتز) على الخواص المختلفة للأغشية متعددة الطبقات (AZO/Ag/AZO). كشف تحليل XRD أن جميع الأغشية AZO/Ag/AZO متعددة البلورات وتتبلور مع تفضيل نمو (002) ZnO و (111) Ag. أشارت الصور التي تم الحصول عليها بواسطة AFM إلى اعتماد الحجم البلوري وخشونة السطح على طبيعة الركيزة وسمك Ag حيث تم الحصول على أقل خشونة سطحية وأكبر حجم بلوري للطبقات المودعة على الكوارتز. أظهرت نتائج القياسات البصرية أن سمك Ag له تأثير على النفاذية والفجوة البصرية. بينت أطياف (PL) أن انبعاث الأشعة فوق البنفسجية لجميع الأغشية متعددة الطبقات يعتمد على سمك Ag. وفقاً لقياسات تأثير هول فإنه مع زيادة سمك Ag، تزيد تركيز الموجة الحاملة وتقل المقاومة الكهربائية. بالإضافة إلى ذلك تم الحصول على أفضل قيمة لشكل الجدارة للأغشية متعددة الطبقات المترسبة على الزجاج بسمك 10 نانومتر من طبقة Ag. بينت النتائج المتحصل عليها أن الأغشية متعددة الطبقات (AZO/Ag/AZO) المودعة على الزجاج قدمت أفضل العروض الضوئية والكهربائية من أجل سمك مثالي من طبقة Ag يبلغ 10 نانومتر.

الكلمات المفتاحية: طبقات (AZO) الرقيقة، أغشية متعددة الطبقات AZO/Ag/AZO، الرش أحادي البؤرة، طبيعة الركيزة، المعالجة الحرارية، الخصائص الإلكترونية الضوئية، فوتواضائية.

Abstract

This thesis work aims to elaborate AZO thin films and AZO/Ag/AZO multilayer structures on glass and quartz substrates using the RF magnetron sputtering technique in confocal configuration in order to examine the impact of the substrate, heat treatment and thickness of Ag interlayer on their different microstructural, surface topography, optical, luminescence and electrical properties so their characterization allows them to be used as TCOs and luminescent materials in various fields of applications. The first part was dedicated to the analysis the impact of the nature of substrate and the heat treatment at 400°C on the physical and luminescence properties of the AZO thin films. The results obtained by X-ray diffraction showed that all our samples are polycrystalline and have a hexagonal wurtzite structure as well as a preferred orientation (002). Analysis by SEM and AFM revealed that AZO films deposited on quartz substrates are characterized by a larger grain size and lower surface roughness compared to those deposited on glass. According to UV-visible measurement, the films deposited on glass and quartz substrates and annealed at 400°C have a better average transparency in the visible region, with better transmittance for those deposited and annealed on glass. Photoluminescence spectra revealed that the emission of AZO thin films depend on the nature of substrate and the heat treatment where films deposited at room temperature on quartz substrates have an intense violet emission for while heat treatment at 400°C led to an improvement in UV emission. Hall Effect measurement showed that the electrical properties of all films depend strongly on the nature of substrate and heat treatment. These results highlight the crucial importance of the choice of substrate but also the heat treatment on the various properties of AZO thin films. As for the second part, it was dedicated to the study of the effect of Ag thickness (0, 4,7,10 and 13 nm) and substrate nature (glass, quartz) on the different properties of AZO/Ag/AZO multilayers. X-ray diffraction analysis revealed that all multilayers are polycrystalline and have preferential growth of ZnO (002) and Ag (111). The images obtained by AFM indicated the dependence of crystallite size and surface roughness on Ag thickness and substrate type where the lowest surface roughness and largest crystallite size are obtained for structures deposited on quartz. The optical measurements showed that the transmittances as well as the optical gap are affected by the Ag thickness. The PL spectra indicated that UV emissions of all structures depend on the Ag thickness. According to the Hall Effect measurement, when the Ag thickness increases, the electrical resistivity decreases while the carrier concentration increases. In addition, the best value of the figure of merit is obtained for the multilayers deposited on glass at 10 nm Ag thickness. These results demonstrate that the structures deposited on glass substrates present the best electrical and optical performances for an optimal Ag thickness of 10 nm.

Keywords: AZO thin layers, AZO/Ag/AZO multilayer, confocal sputtering, nature of the substrate, heat treatment, optoelectronic properties, photoluminescence.

Résumé

Ce présent travail de thèse a pour objectif de préparer en utilisant la technique de pulvérisation cathodique magnétron RF en configuration confocale des couches minces d'AZO et multicouches AZO/Ag/AZO sur verre et quartz afin d'examiner par la suite l'impact du substrat, du traitement thermique et de l'épaisseur de la couche intermédiaire d'Ag sur leurs différentes propriétés microstructurales, topographiques, optiques, de luminescence et électriques afin que leur caractérisation permet de les utiliser comme des TCOs et matériaux luminescents dans divers domaines d'application. La première partie a été dédiée à l'analyse de l'impact de la nature du substrat et du traitement thermique à 400°C sur les caractéristiques physiques mais également de luminescence des couches minces d'AZO. Selon la diffraction des rayons X, il a été déduit que tous nos échantillons sont polycristallins et ont une structure hexagonale de type wurtzite ainsi qu'une orientation privilégiée (002). L'étude par MEB et AFM a révélé que les films AZO préparés sur quartz ont des grains de taille plus importante et une plus faible rugosité de surface comparés à ceux déposés sur verre peu importe le recuit effectué. Les mesures réalisées par la spectrophotométrie UV-visible ont indiqué que les couches minces préparées sur verre et quartz et qui ont subi un traitement thermique à 400°C ont une meilleure transparence moyenne dans la région visible, avec une meilleure transmittance pour celles déposées et recuites sur verre. Les spectres de photoluminescence ont révélé que l'émission des films AZO dépend du type de substrat et du traitement thermique ou une intense émission violette est observée pour ceux qui ont été préparés à température ambiante sur quartz alors que le recuit à 400°C a conduit à une amélioration de l'émission UV. Il a été démontré par les mesures d'effet Hall que les caractéristiques électriques des couches minces dépendent fortement de la nature du substrat et du recuit. Ces résultats mettent en évidence l'importance cruciale du choix du substrat mais également du traitement thermique sur les diverses propriétés des couches minces d'AZO. La deuxième partie a été consacrée à l'étude de l'impact du substrat (verre, quartz) et de l'épaisseur d'Ag (0, 4, 7, 10 et 13 nm) sur les diverses caractéristiques des multicouches AZO/Ag/AZO. L'analyse par DRX a révélé que toutes les multicouches sont polycristallines et se cristallisent avec une préférence de croissance en ZnO (002) et en Ag (111). Les images obtenues par AFM ont montré que la taille des cristallites mais aussi la rugosité de surface varient en fonction de la nature du substrat et de l'épaisseur d'Ag. De plus, il a été observé que les structures déposées sur quartz ont la plus grande taille des cristallites ainsi que la plus faible rugosité de surface. Les résultats issus des mesures optiques ont montré que l'épaisseur d'Ag influence la transmittance ainsi que le gap optique. Les spectres de PL ont révélé que les émissions UV de toutes les structures dépendent de l'épaisseur d'Ag. Les mesures d'effet Hall ont indiqué que lorsque l'épaisseur d'Ag augmente, la concentration des porteurs croît alors que la résistivité électrique diminue. En outre, on a obtenu la meilleure valeur de la figure de mérite pour les multicouches déposées sur verre à 10 nm d'épaisseur d'Ag. Ces résultats démontrent que les structures déposées sur verre présentent les meilleures performances optiques et électriques pour une épaisseur optimale de d'Ag de 10 nm.

Mots clés : Couches minces d'AZO, multicouches AZO/Ag/AZO, pulvérisation confocale, nature du substrat, traitement thermique, propriétés optoélectroniques, photoluminescence.

Table des matières

| | Page |
|---|-----------|
| ملخص..... | i |
| Abstract..... | ii |
| Résumé..... | iii |
| Table des matières..... | iv |
| Liste des figures..... | viii |
| Liste des tableaux..... | xi |
| INTRODUCTION GENERALE..... | 01 |
| CHAPITRE I : GENERALITES SUR ZnO, AZO ET LES MULTICOUCHES OXYDE/METAL/OXYDE..... | 04 |
| I.1 Introduction..... | 04 |
| I.2 Le ZnO et ses différentes applications..... | 04 |
| I.2.1 Propriétés de ZnO..... | 05 |
| I.2.1.1 Propriétés structurales..... | 05 |
| I.2.1.2 Propriétés optiques et de luminescence..... | 07 |
| I.2.1.3 Propriétés électriques..... | 08 |
| I.2.1.4 Propriétés piézoélectriques..... | 09 |
| I.2.2 Le dopage de ZnO..... | 09 |
| I.2.2.1 Dopage de type n..... | 09 |
| I.2.2.2 Dopage de type p..... | 10 |
| I.2.3 Quelques applications de films ZnO..... | 10 |
| I.2.3.1 Diodes électroluminescentes..... | 10 |
| I.2.3.2 Cellules solaires..... | 11 |
| I.2.3.3 Détecteurs à gaz..... | 12 |

| | |
|--|-----------|
| I.2.3.4 Capteurs piézoélectriques..... | 12 |
| I.3 L'oxyde de zinc dopé aluminium (AZO)..... | 13 |
| I.4 Structures multicouches oxyde/métal/oxyde à base d'AZO..... | 13 |
| I.4.1 Structures multicouches AZO/Ag/AZO..... | 14 |
| I.5 Conclusion..... | 17 |
| CHAPITRE II : METHODES ET PROCEDURES EXPERIMENTALES | 18 |
| II.1 Introduction..... | 18 |
| II.2 Méthodes d'élaboration des couches minces..... | 19 |
| II.2.1 Méthodes de dépôt par voie physique..... | 20 |
| II.2.1.1 Ablation laser pulsé..... | 20 |
| II.2.1.2 Evaporation sous vide..... | 21 |
| II.2.1.3 L'épitaxie par jet moléculaire..... | 22 |
| II.2.1.4 Pulvérisation cathodique..... | 22 |
| II.2.1.4.1 Pulvérisation cathodique en courant continu (DC)..... | 23 |
| II.2.1.4.2 Pulvérisation cathodique radiofréquence RF..... | 24 |
| II.2.1.4.3 Pulvérisation cathodique magnétron..... | 25 |
| II.2.1.4.4 Pulvérisation cathodique réactive..... | 26 |
| II.3 Dispositifs et procédures expérimentales..... | 28 |
| II.3.1 Dispositif expérimental..... | 28 |
| II.3.2 Procédure de dépôt..... | 30 |
| II.3.2.1 Etape de nettoyage des substrats..... | 31 |
| II.3.2.2 Préparation des couches minces d'AZO..... | 31 |
| II.3.2.3 Traitement thermique des couches minces d'AZO..... | 32 |
| II.3.2.4 Préparation des multicouches AZO/Ag/AZO..... | 33 |
| II.4 Méthodes de caractérisation..... | 34 |
| II.4.1 La diffraction des rayons X..... | 34 |

| | |
|--|-----------|
| II.4.2 La microscopie électronique en transmission..... | 37 |
| II.4.3 La microscopie électronique à balayage..... | 37 |
| II.4.4 La microscopie à force atomique..... | 39 |
| II.4.5 La spectrophotométrie UV-visible-NIR..... | 42 |
| II.4.6 La spectroscopie de photoluminescence..... | 44 |
| II.4.7 Mesures par effet Hall..... | 45 |
| II.5 Conclusion..... | 47 |
| CHAPITRE III : Caractéristiques des couches minces d’AZO : Impact du substrat et du traitement thermique..... | 48 |
| III.1 Introduction..... | 48 |
| III.2 Résultats et discussions..... | 48 |
| III.2.1 Caractérisation structurale..... | 48 |
| III.2.1.1 Analyse par diffraction des rayons X..... | 48 |
| III.2.1.2 Calcul des paramètres structuraux..... | 50 |
| III.2.2 Caractérisation morphologique et topographique de surface..... | 51 |
| III.2.2.1 Analyse par la microscopie électronique à balayage..... | 51 |
| III.2.2.2 Analyse par le microscope à force atomique..... | 52 |
| III.2.3 Caractérisation des propriétés optiques et de luminescences..... | 54 |
| III.2.3.1 Evaluation de la transmission optique..... | 54 |
| III.2.3.2 Détermination du gap optique..... | 55 |
| III.2.3.3 Etude de la photoluminescence..... | 57 |
| III.2.4 Caractérisation électrique..... | 61 |
| III.3 Conclusion..... | 63 |
| CHAPITRE IV : FABRICATION ET CARACTERISATION DE STRUCTURES MULTICOUCHES AZO/Ag/AZO..... | 65 |
| IV.1 Introduction..... | 65 |

| | |
|---|----|
| IV.2 Résultats et discussions | 66 |
| IV.2.1 Caractérisation structurale..... | 66 |
| IV.2.1.1 Analyse par diffraction des rayons X..... | 66 |
| IV.2.1.2 Analyse par microscopie électronique en transmission..... | 68 |
| IV.2.2 Caractérisation de la topographie de surface..... | 69 |
| IV.2.2.1 Analyse par la microscopie à force atomique..... | 69 |
| IV.2.3 Caractérisation des propriétés optiques et de luminescences..... | 73 |
| IV.2.3.1 Evaluation de la transmission optique..... | 73 |
| IV.2.3.2 Détermination du gap optique..... | 75 |
| IV.2.3.3 Etude de la photoluminescence..... | 76 |
| IV.2.4 Caractérisation électrique..... | 78 |
| IV.3 Conclusion | 82 |
| CONCLUSION GENERALE | 83 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES | 87 |

Liste des figures

| | Page |
|--|------|
| Figure I.1 : Différentes formes de ZnO : (a) en poudre blanche, (b) en cristaux de zincite.... | 05 |
| Figure I.2 : Différentes formes cristallines de ZnO : (a) Wurtzite, (b) Zinc blende, (c) RockSalt [11]..... | 06 |
| Figure I.3 : Photoluminescence des films AZO dopés par Mn..... | 08 |
| Figure I.4 : LED à Hétérojonction n-ZnO/p-GaN déposées sur substrat d'Al ₂ O ₃ | 11 |
| Figure I.5 : Schéma de principe de fonctionnement d'une cellule solaire..... | 12 |
| Figure I.6 : Les étapes de dépôt des multicouches AZO/AgNp/AZO sur des substrats de verre et de polyéthylène téréphtalate..... | 15 |
| Figure I.7 : La résistivité électrique et le facteur de mérite des multicouches AZO/Ag/AZO en fonction de l'épaisseur d'Ag..... | 16 |
| Figure I.8 : La transmittance des structures multicouches AZO/Ag/AZO en fonction de l'épaisseur d'Ag dans la région UV-visible..... | 16 |
| Figure II.1 : Techniques de dépôt des couches minces..... | 19 |
| Figure II.2 : Configuration de dépôt par ablation laser..... | 20 |
| Figure II.3 : Le processus de l'évaporation sous vide..... | 21 |
| Figure II.4 : Le dépôt par la technique de pulvérisation cathodique..... | 23 |
| Figure II.5 : Le principe de la pulvérisation RF..... | 24 |
| Figure II.6 : Principe de la pulvérisation magnétron..... | 25 |
| Figure II.7 : Représentation schématique du processus de dépôt par pulvérisation magnétron DC ou RF..... | 26 |
| Figure II.8 : Dépôt par pulvérisation réactive..... | 27 |
| Figure II.9 : Le système de pulvérisation magnétron utilisé..... | 28 |
| Figure II.10 : Schéma de principe illustrant le substrat rotatif et des deux cathodes magnétron..... | 29 |

| | |
|--|----|
| Figure II.11 : Schéma de pulvérisation cathodique magnétron RF en configuration confocale : (a) des monocouches AZO (b) des multicouches AZO/Ag/AZO..... | 30 |
| Figure II.12 : Le Four à moufle employé pour le recuit des couches d’AZO..... | 32 |
| Figure II.13 : Programme du traitement thermique des films AZO..... | 33 |
| Figure II.14 : Les étapes de dépôt des multicouches AZO/Ag/AZO..... | 34 |
| Figure II.15 : Principe de la DRX..... | 35 |
| Figure II.16 : Principe d’un diffractomètre de rayons X..... | 36 |
| Figure II.17 : Diffractomètre Rigaku Mini flex-II de type Bragg-Brentano..... | 37 |
| Figure II.18 : Schéma d’un microscope électronique à balayage..... | 38 |
| Figure II.19 : Microscope électronique à balayage de type ‘Raith PIONEER’..... | 39 |
| Figure II.20 : Illustration schématique des principes de l’AFM..... | 40 |
| Figure II.21 : Les modes de fonctionnement d’une AFM..... | 41 |
| Figure II.22 : Le système Nanosurf Flex-AFM..... | 42 |
| Figure II.23 : Schéma d’un spectrophotomètre UV-visible-NIR..... | 43 |
| Figure II.24 : Transmission de la lumière d’un film élaboré sur un substrat..... | 43 |
| Figure II.25 : Spectrophotomètre Safas UVmc ² UV-Visible..... | 44 |
| Figure II.26 : Principe de la photoluminescence..... | 45 |
| Figure II.27 : Le spectrofluorophotomètre SHIMADZU RF-6000..... | 45 |
| Figure II.28 : Principe de fonctionnement d’une sonde à effet Hall..... | 46 |
| Figure II.29 : Le système HMS 5300 d’ECOPIA..... | 47 |
| Figure III.1 : Diffractogrammes (RX) des couches minces d’AZO déposées sur verre et quartz non recuites et recuites à 400°C..... | 49 |
| Figure III.2 : Micrographies MEB des films AZO non recuits et recuits à 400°C déposés sur verre et quartz..... | 52 |
| Figure III.3 : Images AFM des couches minces d’AZO non recuites et recuites à 400°C préparées sur verre et quartz..... | 53 |
| Figure III.4 : Variation de la transmittance optique, en fonction de la longueur d’onde, des couches minces d’AZO non recuites et recuites à 400°C préparées sur verre et quartz..... | 54 |

| | |
|---|----|
| Figure III.5 : Détermination du gap optique, par la méthode de la dérivée de la transmittance par rapport à l'énergie, des films AZO non recuits et recuits à 400°C déposés sur verre et quartz..... | 56 |
| Figure III.6 : Variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de hv des films AZO déposés sur verre et quartz: (a) non recuits et (b) recuits à 400°C..... | 57 |
| Figure III.7 : Spectres de PL des couches minces d'AZO non recuites et recuites à 400°C déposées sur verre et quartz..... | 57 |
| Figure III.8 : Spectres de PL des couches minces d'AZO : (a) AZO/Verre à TA, (b) AZO/Quartz à TA (c) AZO/Verre à 400°C, et (d) AZO/Quartz à 400°C..... | 60 |
| Figure III.9 : la variation de la résistivité, la densité des porteurs et la mobilité, en fonction de la température de recuit, des films AZO déposés sur: (a) verre et (b) quartz..... | 61 |
| Figure IV.1 : Diffractogrammes (RX) des multicouches AZO/Ag/AZO préparées sur (a) verre et (b) quartz, pour diverses épaisseurs d'Ag..... | 67 |
| Figure IV.2 : Images MET en coupe transversale des multicouches AZO/Ag/AZO avec des épaisseurs de film Ag de (a) 7 nm et (b) 10 nm. L'encadré montre le profil d'interface entre la couche intermédiaire Ag et les couches AZO supérieure et inférieure..... | 69 |
| Figure IV.3 : Images AFM des multicouches AZO/Ag/AZO déposées sur (a) verre et (b) quartz, pour diverses épaisseurs d'Ag..... | 71 |
| Figure IV.4 : Transmittance optique des multicouches AZO/Ag/AZO déposées sur (a) verre et (b) quartz, pour différentes épaisseurs d'Ag..... | 74 |
| Figure IV.5 : Tracé dT/dE pour la détermination de l'Energie de la bande interdite, des multicouches AZO/Ag/AZO déposées sur (a) verre et (b) quartz, pour diverses épaisseurs d'Ag..... | 75 |
| Figure IV.6 : Spectres de photoluminescence des multicouches AZO/Ag/AZO déposées sur (a) verre (b) quartz pour diverses épaisseurs d'Ag..... | 76 |
| Figure IV.7 : Spectres de PL des multicouches AZO/Ag/AZO préparées sur verre et quartz, pour diverses épaisseurs d'Ag : (a) 4 nm, (b) 7 nm, (c) 10 nm and (d) 13 nm..... | 78 |
| Figure IV.8 : Variation de la Résistivité, mobilité et la densité des porteurs des multicouches AZO/Ag/AZO préparées sur (a) verre et (b) quartz, en fonction de l'épaisseur d'Ag..... | 79 |

Liste des Tableaux

| | Page |
|---|------|
| Tableau I.1 Les paramètres de maille d'un réseau hexagonale de ZnO..... | 06 |
| Tableau II.1 Les valeurs des paramètres expérimentaux..... | 32 |
| Tableau III.1 Position du pic (002), paramètre de maille (c), FWHM, taille de cristallite (D) et contrainte résiduelle (σ) des films AZO non recuits et recuits à 400°C déposés sur des substrats de verre et de quartz..... | 50 |
| Tableau III.2 Transmittance et paramètres électriques et optoélectroniques des films AZO déposés sur verre et quartz à température ambiante et recuits à 400°C..... | 62 |
| Tableau IV.1 Valeurs des épaisseurs, résistivités, concentrations des porteurs, mobilités, transmittances moyennes et figures de mérite des multicouches AZO/Ag/AZO déposées sur verre et quartz pour les différentes épaisseurs d'Ag..... | 81 |

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les oxydes transparents conducteurs (TCO) sont des matériaux qui suscitent une grande attention en raison de leurs propriétés électriques et optiques très prometteuses. En effet, ces derniers sont connus par leur faible résistivité ($10^{-3} \Omega.cm$ à $10^{-4} \Omega.cm$) et leur grande transmittance dans le domaine visible (80%), ce qui leur a permis d'être utilisés dans différents domaines comme la fabrication des cellules solaires et des diodes électroluminescentes. Pour l'élaboration des oxydes transparents conducteurs sous forme de couches minces, il existe une grande variété de matériaux qui le permettent, mais l'oxyde d'indium dopé par l'étain et l'oxyde de zinc dopé par l'aluminium sont les plus connus.

Parmi cette catégorie de matériau, l'oxyde d'indium dopé par l'étain est le plus utilisé grâce à ses propriétés très intéressantes telles que sa faible résistivité ($<10^{-4} \Omega.cm$) et sa transmittance optique élevée ($> 90 \%$) dans la gamme spectrale englobant le proche UV-visible-proche IR. Mais son coût très élevé et le manque d'indium ont poussé les chercheurs à entrevoir son remplacement par l'oxyde de zinc dopé par l'aluminium qui est caractérisé par son faible coût ainsi que par ses propriétés performantes.

L'oxyde de zinc est un matériau peu coûteux, non-toxique et abondant dans la nature connu comme étant un bon émetteur de la lumière mais également pour sa conductivité naturelle de type n. Ce dernier dévoile une importance croissante en raison de ses excellentes propriétés électriques, optiques et de luminescence dont on peut citer : son énergie excitonique qui est égale à 60 meV ainsi que sa bande interdite directe de 3,37 eV, sa bonne transparence optique dans le domaine du visible ainsi que sa bonne conductivité électrique. Ces caractéristiques lui offrent la possibilité d'être utilisé pour la fabrication des diodes électroluminescentes, des cellules solaires ou encore des écrans plats. Afin d'améliorer certaines propriétés du ZnO, en particulier sa conductivité électrique, il est indispensable de le doper pour faire croître sa concentration des porteurs de charge. Le choix du type de dopant dépend ainsi des propriétés physiques que l'on souhaite améliorer pour une application désirée. En effet, certains éléments tels que Al, Ga, In sont destinés pour l'amélioration des propriétés optoélectroniques, tandis que d'autres pour les propriétés magnétiques tels que Co et Cu. Parmi ces derniers, l'aluminium est considéré comme l'un des dopants les plus prometteurs.

L'oxyde de zinc dopé aluminium (AZO) est un oxyde transparent conducteur caractérisé par sa bonne transparence ainsi que sa conductivité qui est de type n et qui est

engendrée par la substitution des cations de Zn^{2+} par les ions Al^{3+} . Ce dopage contribue à l'amélioration des propriétés optoélectroniques de ZnO sans compromettre sa transparence, ce qui lui permet d'émerger dans différents domaines.

L'application des couches minces TCO, en particulier celles à base d'oxyde de zinc dopé par l'aluminium, dans le domaine de la photonique et l'optoélectronique a attiré un grand intérêt. Pour cela, des recherches approfondies ont été réalisées afin d'atteindre des faibles résistivités électriques et des transmissions optiques élevées lesquelles ces derniers représentent les paramètres clés pour le développement des films minces dans ce domaine.

Cependant, le coût élevé de fabrication des couches minces d'AZO a poussé les chercheurs à trouver d'autres solutions afin d'améliorer ses propriétés optoélectroniques. C'est pourquoi, ils se sont orientés vers la fabrication de structures multicouches TCO/métal/TCO afin d'améliorer la conductivité électrique tout en gardant la transparence élevée. Le concept de cette méthode est basé sur l'insertion d'une couche métallique très mince et qui sera responsable de la conductivité électrique entre deux couches de TCO tel que l'AZO.

Les structures multicouches AZO/métal/AZO peuvent être élaborées par de nombreuses méthodes telles que la pulvérisation magnétron DC/RF, l'ablation laser et la technique de sol-gel. La pulvérisation magnétron est considérée comme étant l'une des méthodes les plus prometteuses pour l'obtention de films de très bonne qualité à faible température, bien adhérents et homogènes sur une large surface, en plus d'être adaptée à plusieurs types de substrats.

Le but de ce travail est d'étudier d'une part l'impact du substrat et du traitement thermique à $400^{\circ}C$ sur les différentes propriétés des couches minces d'AZO, et d'autre part, les effets de l'épaisseur d'Ag et du type de substrat sur les différentes propriétés des multicouches AZO/Ag/AZO déposées par la technique de pulvérisation cathodique magnétron RF.

Ce manuscrit est divisé en quatre chapitres:

Le chapitre I est réservé à une étude bibliographique concernant l'oxyde de zinc présentant d'abord des généralités sur ce dernier, suivi par ses propriétés physiques et ses applications technologiques. Nous verrons par la suite les films AZO et la structure AZO/métal/AZO.

Dans le chapitre II nous présenterons en premier lieu les méthodes de fabrication des couches minces ou nous décrivons en particulier la méthode de pulvérisation cathodique. Ensuite, dans la deuxième partie, une description bien détaillée sera faite sur la procédure expérimentale utilisée pour la préparation des films, nous terminerons ce chapitre par les diverses techniques de caractérisation adoptées.

Le chapitre III est dédié aux différents résultats concernant notre étude sur l'effet de la nature du substrat et du traitement thermique à 400°C sur les propriétés des films AZO.

Les résultats issus de l'étude de l'impact de l'épaisseur d'Ag et du substrat sur les propriétés des multicouches AZO/Ag/AZO feront l'objet du chapitre IV.

L'essentiel du travail réalisé est présenté à la fin de ce manuscrit en termes d'une conclusion générale qui soulignera les résultats les plus importants. Les principales perspectives envisageables qui concernent la poursuite de ce thème de recherche seront évoquées également.

CHAPITRE I :

**GENERALITES SUR ZnO, AZO ET
LES MULTICOUCHES
OXYDE/METAL/OXYDE**

CHAPITRE I :

GENERALITES SUR ZnO, AZO ET LES MULTICOUCHES OXYDE/METAL/OXYDE

I.1 Introduction

Au vu de ses nombreuses qualités attractives ainsi que ses différents domaines d'applications, l'oxyde de zinc est largement étudié et a reçu beaucoup d'intérêt ce qui fera l'objet de ce premier chapitre où on va s'intéresser dans une première partie à une étude bibliographique le concernant. Notre attention se portera en premier lieux sur ses principales propriétés structurales, optiques et de luminescence ainsi qu'électriques et piézoélectriques. Nous verrons par la suite, le dopage de type n et de type p de ZnO et enfin nous allons présenter ses différents domaines d'applications que ce soit sous sa forme intrinsèque où dopé, ou bien sous la forme de monocouches où de multicouches. On se dirigera dans la deuxième partie, vers le dopage de l'oxyde de zinc par l'aluminium connu sous le nom d'AZO où nous aborderons ses propriétés physiques mais également son rôle comme étant un oxyde transparent conducteur. Dans la troisième partie, nous terminerons ce chapitre par les propriétés des structures multicouches oxyde-métal-oxyde pour la fabrication des TCOs sous forme de structures AZO/Ag/AZO.

I.2 Le ZnO et ses différentes applications

L'oxyde de zinc est un composé inorganique où minéral découvert en 1935 par Bunn [1] qui apparait selon deux formes : poudre blanche où bien cristaux de zincite comme le représente la figure I.1. Il est caractérisé par sa diversité de couleurs en raison de la présence des impuretés et au décalage stœchiométrique. En effet, quand il est stœchiométrique sa couleur est transparente mais ceci n'empêche pas un léger virement de couleur soit vers le rouge avec un surplus d'atomes de zinc où bien vers le jaune lors d'un excès de lacunes d'oxygène. Depuis sa découverte, l'oxyde de zinc suscite un très vif intérêt grâce à ses propriétés remarquables telles que sa valeur d'énergie excitonique élevée d'environ 60 meV, sa bande interdite (3,37 eV), sa transparence optique intéressante 80-90% mais également ses propriétés électriques ainsi que sa stabilité chimique et thermique [2-4]. Cet intérêt est lié aussi aux avantages qui peut présenter tels que : sa non-toxicité, son faible coût ainsi que sa non combustibilité en cas d'incendie. De plus, le ZnO est connu pour sa bonne émission de la lumière dont le processus est attribué à la recombinaison des excitons mais aussi aux

recombinaisons liées aux défauts intrinsèques et aux impuretés. Ces différents défauts intrinsèques confèrent à l'oxyde de zinc les propriétés d'un semi-conducteur de type n et lui assure une émission de la lumière dans le domaine du visible. Dans ce genre de matériau, les défauts apparaissent lors d'un écart par rapport à la stœchiométrie tels que : les atomes de zinc en antisite de l'oxygène (Zn_o), l'oxygène en antisite d'atomes de zinc (O_{zn}), les lacunes d'oxygène (V_o , V_o^+ , V_o^{+2}) et les lacunes de zinc (V_{zn}). Malgré ses avantages, le ZnO peut entraîner des risques sur la santé des êtres vivants tels que des irritations au niveau des yeux, des douleurs abdominales ou des crampes et qui peuvent être causés par des nanoparticule [5].

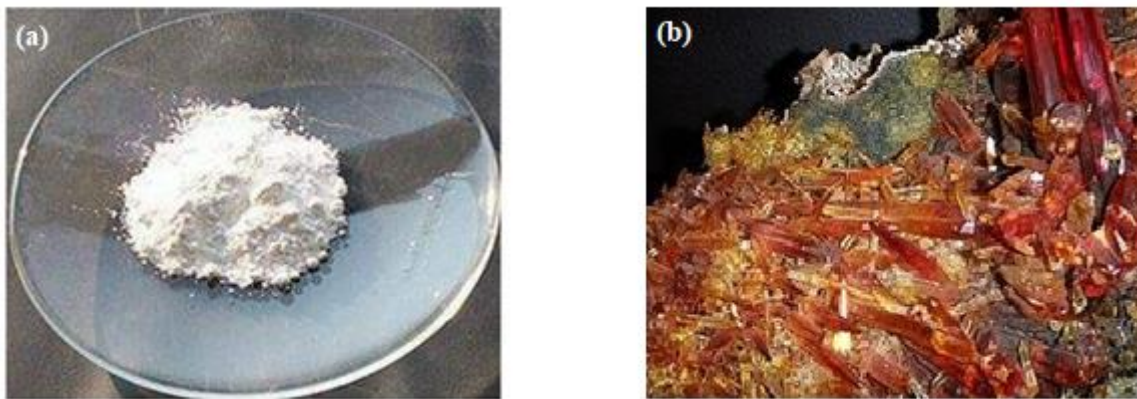


Figure I.1 : Différentes formes de ZnO : (a) en poudre blanche, (b) en cristaux de zincite.

Les caractéristiques intéressantes de ZnO lui permettent d'être utilisé dans divers domaines comme les diodes électroluminescentes [6], les cellules solaires [7], les électrodes transparentes conductrices [8], les capteurs chimiques et les photocatalyseurs [9,10].

I.2.1 Propriétés de ZnO

I.2.1.1 Propriétés structurales

L'oxyde de zinc est présent dans la nature soit sous une forme cristalline wurtzite hexagonale, une forme de zinc blende ou bien RockSalt cubique, comme le représente la figure I.2. Dans les conditions normales de température et de pression, la forme prédominante est celle de wurtzite hexagonale qui appartient au groupe de symétrie $P63mc$ [11]. Pour la phase zinc blende, elle est caractérisée par sa stabilité si la croissance se fait sur un substrat dont la structure est de forme cubique tandis que la phase Rocksalt n'est obtenue qu'à des pressions élevées [12].

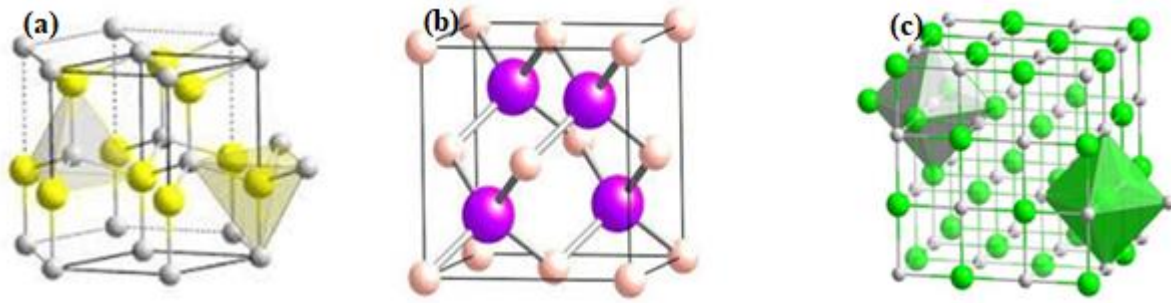


Figure I.2 : Différentes formes cristallines de ZnO : (a) Wurtzite, (b) Zinc blende, (c) RockSalt [11].

L'oxyde de zinc sous sa forme prédominante (wurtzite) est caractérisé par l'interpénétration entre ses deux réseaux Zn^{2+} et O^{2-} . Chacun des atomes de zinc se trouve entouré de quatre atomes d'oxygène qui se localise au sommet d'un tétraèdre. Cet arrangement tétraédrique des atomes dans la structure wurtzite engendre ce qu'on appelle une structure non-centrosymétrique induisant un moment dipolaire qui est le responsable de certaines propriétés particulières de ZnO telles que sa piézoélectricité [12].

L'oxyde de zinc est également caractérisé par ses propriétés chimiques et catalytiques ainsi que sa photoconductivité en raison de la structure ouverte de ZnO. En effet, le zinc et l'oxygène occupent seulement 40% du volume total [13] de la structure ce qui entraîne le passage des atomes de zinc vers des positions interstitielles.

Le tableau I.1 regroupe certaines propriétés de la structure hexagonale wurtzite de ZnO.

Tableau I.1. Les paramètres de maille d'un réseau hexagonal de ZnO [11].

| Structure Hexagonal Wurtzite | | | |
|------------------------------|------------------|--------|--------------------------------|
| a=b [Å] | c [Å] | c/a | Densité [g cm^{-3}] |
| 3,2495 | 5,2069 | 1,6035 | 5,605 |

Selon ce tableau, pour une structure hexagonale les paramètres de maille sont : a = 3,25 Å et c = 5,2 Å. La valeur du rapport c/a est de l'ordre de 1,60 qui est voisine à la valeur idéale (c/a = 1,633) dans le cas d'une cellule hexagonale [11].

I.2.1.2 Propriétés optiques et de luminescence

L'oxyde de zinc est un matériau transparent connu par ses propriétés optiques remarquables qu'on peut caractériser par les mesures du gap optique, de la photoluminescence, de l'absorption, de la réflexion et de la transmission optique à l'aide de plusieurs méthodes de caractérisation. Pour expliquer ces propriétés, on s'appuie sur les phénomènes d'interaction rayonnement-matière.

Sous l'action d'un faisceau incident d'intensité I_0 sur une couche mince de ZnO préparée sur un substrat transparent, une partie de la lumière I_R sera réfléchi, une 2^{ème} partie I_T sera transmise et une autre I_A sera absorbée. La transmittance T , l'absorbance A et la réflectance R sont affectées par la composition du matériau mais également de sa structure et peuvent être déterminées par la bande interdite, l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction. La relation $T+A+R=1$ est assurée par ces paramètres intrinsèques et qui sont définis comme le rapport entre l'intensité de la lumière incidente et l'intensité de la lumière transmise, absorbée et réfléchi.

D'après sa forme, ZnO dispose de plusieurs valeurs d'indice de réfraction. Sous sa forme massive, cette valeur est égale à 2 [14]. D'après [15], les couches minces de ZnO ont une valeur d'indice de réfraction qui varie entre 1.17 et 2.20. La modification de la stœchiométrie de ZnO entraîne une réduction du coefficient d'absorption et une augmentation de l'énergie de la bande interdite. Lorsqu'il est faiblement dopé, ZnO fait partie des oxydes transparents conducteurs et peut être également employé en luminescence.

La luminescence de ZnO est caractérisée par une variété de lignes d'émission avec une grande dépendance à la structure. Dans les spectres de PL de ZnO (figure I.3), il existe deux contributions : un pic localisé à 380 nm attribué à l'émission UV et qui est associée à la recombinaison des excitons et une contribution visible [16]. Les niveaux profonds des défauts sont généralement associés à la luminescence visible [17] comme les interstitiels, les anti-sites, les impuretés et les lacunes. En effet, l'émission bleue a été attribuée aux interstitiels de zinc [18], tandis que l'émission verte est liée aux lacunes d'oxygène [19]. Il a été également rapporté dans la littérature [20] que l'émission jaune dans le ZnO est attribuée aux interstitiels d'oxygène alors que l'émission orange/rouge est associée aux interstitiels d'oxygène et à la double ionisation de V_o [21].

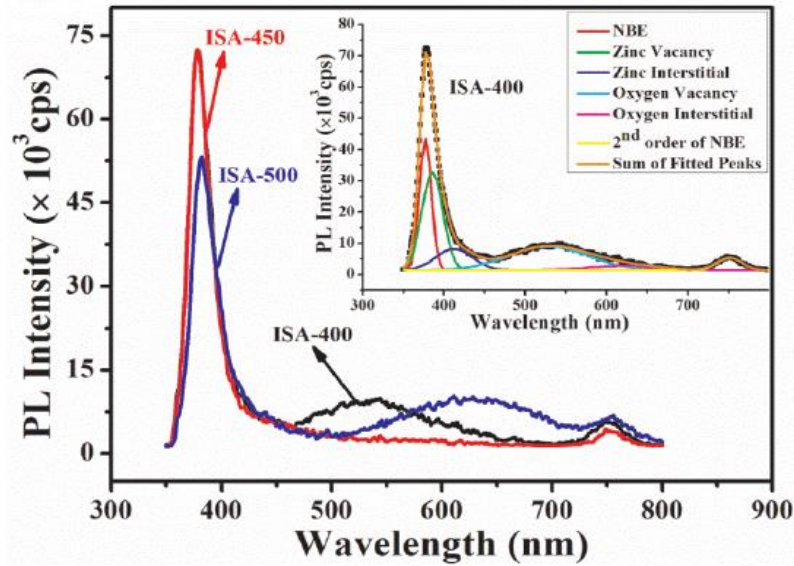


Figure I.3 : Photoluminescence des films AZO dopés par Mn [22].

I.2.1.3 Propriétés électriques

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur à large bande interdite où sa valeur est égale à 3.37 eV [23]. Cette dernière est influencée par le taux de dopage, le mode de préparation et la température. [24].

Il convient de souligner que ZnO non dopé fait partie des semi-conducteurs de type n. La présence des atomes de zinc en position interstitielle ainsi que des lacunes d'oxygène sont associées à cette particularité. Il est possible de modifier certaines propriétés d'oxyde de zinc telle que sa conductivité électrique en introduisant des atomes de zinc dans des espaces interstitielles, en créant des lacunes d'oxygène ou bien par dopage [25]. Ces défauts agissent comme des donneurs d'électrons ce qui entraîne une réduction de la résistivité électrique.

D'après les études réalisées [26-28], La résistivité électrique qui représente l'inverse de la conductivité peut varier en fonction de quelques paramètres comme les conditions de croissance, la température de recuit, le taux du dopage mais aussi de la méthode de dépôt. Pour le dopage de ZnO par l'aluminium, il a été remarqué que la valeur de sa résistivité diminue en introduisant les atomes d'Al, dont sa valeur minimale est atteinte à une concentration de 2% des atomes dopants [29].

La résistance carrée, une propriété électrique qui suscite beaucoup d'intérêt dans le domaine des TCOs est définie par la relation :

$$R_s = \frac{\rho}{t} \quad (\text{I.1})$$

Où ρ représente la résistivité électrique et t l'épaisseur du film.

I.2.1.4 Propriétés piézoélectriques

L'effet piézoélectrique est une caractéristique liée à la structure cristalline d'un matériau et en particulier sa capacité de polarisation. En effet, l'oxyde de zinc possède une structure wurtzite qui est constituée d'atomes de zinc et d'oxygène formant un tétraèdre non symétrique ce qui provoque l'apparition d'un moment bipolaire. En outre, lorsque ZnO est soumis à un champ électrique il peut se déformer de manière mécanique ce qui provoque le déplacement des ions de la maille élémentaire [30].

Parmi les semi-conducteurs, l'oxyde de zinc présente un effet piézoélectrique élevé dont sa constante diélectrique est 8,7 [31].

I.2.2 Le dopage de ZnO

L'amélioration des caractéristiques de l'oxyde de zinc comme sa conductivité électrique sans détériorer sa transmittance optique dans le domaine du visible est indispensable pour ses utilisations en tant qu'un oxyde transparent conducteur dans le secteur de l'optoélectronique pour la production des détecteurs à gaz, des cellules solaires et des écrans d'affichages. Grâce au dopage cette opération est réalisée, ce qui permet de faire croître le nombre de porteurs de charges libres.

Les caractéristiques qu'on souhaite améliorer déterminent la nature des dopants pour une application désirée. En effet, il existe des dopants qui peuvent servir pour l'amélioration des caractéristiques électriques, tandis que d'autres sont utilisés pour améliorer les caractéristiques magnétiques. Nous pouvons mentionner par exemple :

- Pour les caractéristiques électriques les éléments du groupe II ou III : Al, In, Ga... [32].
- Pour les propriétés magnétiques : Co, Mn... [33].

I.2.2.1 Dopage de type n

ZnO est un semi-conducteur de type n dans son état naturel. Ceci s'explique principalement par la présence de défauts interstitiels qui peuvent inclure les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène mais également à l'écart par rapport à la stœchiométrie [34].

Pour ce dopage, la conductivité électrique est généralement facile à obtenir, et est assurée par les porteurs libres chargés négativement (électrons). En effet, il est possible de

doper ZnO par certains éléments tels que Al, Ga, In comme des substituants de zinc [35,36], et par F, N, Sb comme substituant des d'oxygène [36,37].

I.2.2.2 Dopage de type p

Les porteurs de charge positifs (trous) garantissent la conductivité de type p. le processus de dopage de type p est plus difficile à obtenir à cause de l'augmentation de l'énergie de madelung de la structure à mesure quand les éléments sont incorporés, ce qui entraîne une diminution de la stabilité. D'autre part, l'ionisation des trous devient plus compliquée en raison des niveaux accepteurs profonds des dopants [38,39].

Le dopage de type p nécessite la substitution des états donneurs qui peuvent être générés par les défauts ponctuels tels que : les interstitiels de zinc, l'oxygène vacant ou la présence de l'impureté d'oxygène [40]. En effet, certains éléments du groupe 5 (N, P, As) sont utilisés comme substituants d'oxygène et d'autres du groupe 1 (Li, Na, K) comme substituants de zinc [39].

I.2.3 Quelques applications de films ZnO

Les propriétés optiques et électriques très prometteuses de l'oxyde de zinc lui ont ouvert la voie vers de larges applications dans différents domaines. Il est considéré comme un matériau clé pour des applications en optoélectronique et en technologie laser [41].

Nous allons présenter, dans ce paragraphe certaines applications des films ZnO les plus populaires où on va s'intéresser en particulier à son application pour la fabrication des diodes électroluminescentes, des cellules solaires, des détecteurs à gaz et des capteurs piézoélectriques.

I.2.3.1 Diodes électroluminescentes

En plus de nitrure de gallium (GaN), ZnO possède un ensemble de caractéristiques qui permette d'envisager son utilisation pour la fabrication des diodes électroluminescentes émettant dans le bleu et l'UV. En effet, ces deux matériaux recèlent des propriétés similaires telle que la luminescence dans le domaine UV et le visible puisqu'ils se cristallisent dans la même structure wurtzite [42]. Cependant et en plus de sa disponibilité dans le marché avec de faibles coûts, le ZnO est caractérisé par sa large bande interdite (3,37 eV) ainsi que son énergie excitonique élevée qui est égale à 60 meV et supérieure à celle de GaN (21 meV) [43] ce qui lui confère la capacité d'émettre à température ambiante de la lumière. Il est également envisageable de produire des LEDs et des lasers qui rayonnent dans le visible en augmentant l'énergie du gap de ZnO en le dopant par certains éléments. Malgré ses avantages, ceci

n'empêche pas de rencontrer quelques difficultés comme l'obtention de couches minces de type p stables et reproductibles et qui sont essentielles pour la production des LEDs. C'est pourquoi, des études actuelles se sont dirigées vers la fabrication des hétéro-structures comme le présente la figure I.4 qui montre le dépôt d'une hétérojonction n-ZnO/p-GaN [44,45].

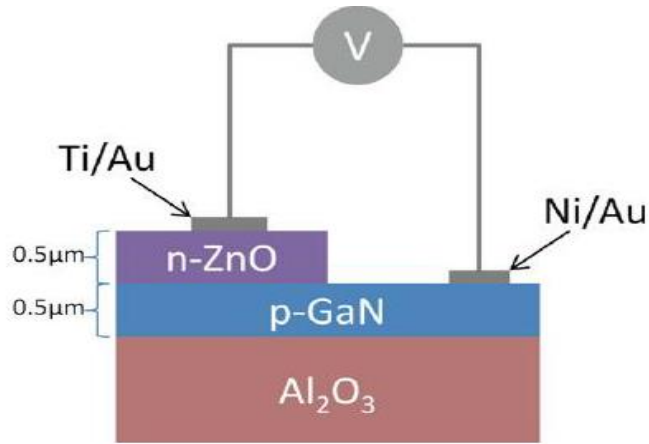


Figure I.4 : LED à Hétérojonction n-ZnO/p-GaN déposées sur substrat d' Al_2O_3 [46].

I.2.3.2 Cellules solaires

C'est des dispositifs fabriqués à base de semi-conducteurs qui autorisent grâce à l'effet photovoltaïque de convertir l'énergie solaire en énergie électrique. Son principe de fonctionnement se base sur la génération de paires électrons-trous après avoir absorbé des photons d'une énergie nécessaire pour la séparation de charges positives et négatives. Bien que le silicium est largement utilisé pour la fabrication des cellules solaires, il peut être remplacé par d'autres matériaux semi-conducteurs tels que l'oxyde de zinc. En effet, ce dernier est caractérisé par sa bonne conductivité électrique et sa bonne transmittance optique c'est pourquoi il est utilisé comme une électrode transparente sur la couche supérieure de la cellule assurant ainsi une transmission plus efficace de la lumière vers la couche active ce qui permet de diminuer les pertes de transport de charges lorsque le courant électrique passe [47]. De plus, ZnO permet l'élargissement de la fenêtre optique mais également la minimisation des pertes par réflexion au-delà du visible.

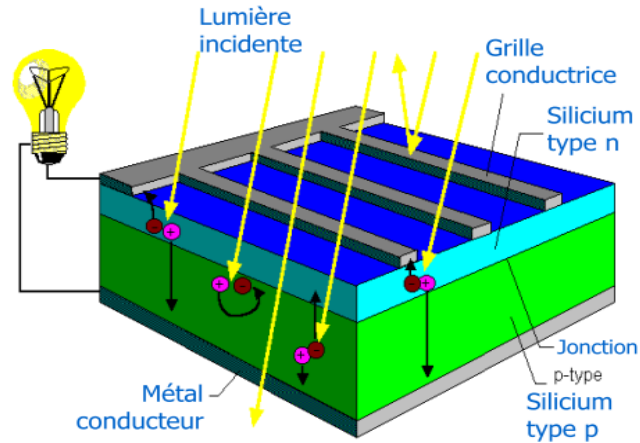


Figure I.5 : Schéma de principe de fonctionnement d'une cellule solaire [48].

I.2.3.3 Détecteurs à gaz

Les matériaux semi-conducteurs à oxyde métallique (MOS) sont les plus utilisés pour la fabrication des capteurs à gaz en raison de leurs propriétés particulières telles que : leur stabilité et rentabilité, leur sélectivité élevée ainsi que leurs différentes techniques de synthèse simples. Parmi ces derniers, l'oxyde de zinc est classé comme étant le deuxième semi-conducteurs à oxyde métallique le plus performant dans la détection de certains gaz nocifs tels que H_2S , O_3 et CO . Afin d'améliorer certaines performances de la détection des capteurs à gaz à basses températures, il est possible d'effectuer certaines modifications à la surface ZnO mais également de le doper notamment en utilisant des métaux nobles, des matériaux composites et le dopage polymère [49,50]. De plus, le type de structure de ZnO (poreux, nanostructuré ou compact) a un impact très important sur la sensibilité et la sélectivité aux gaz [51,52].

I.2.3.4 Capteurs piézoélectriques

L'effet piézoélectrique est à la base du fonctionnement d'un capteur piézoélectrique ou ce dernier lui offre la possibilité de mesurer certaines grandeurs physiques telles que la pression et l'accélération responsables des déformations ou des contraintes au sein d'un matériau.

En plus de GaN, l'oxyde de zinc est un semi-conducteur connu par ses propriétés piézoélectriques et optoélectroniques très intéressantes. C'est pourquoi, il est principalement utilisé pour la production des dispositifs de récupération d'énergie et des dispositifs piézotroniques. La taille de ZnO ainsi que sa géométrie ont un rôle crucial dans son utilisation

dans la piézotronique. En effet, grâce à sa forme à l'échelle nanométrique à 1D et 2D, il est plus facile de régler la hauteur de la barrière de Schottky tout en augmentant la génération du piézopotential et une plus grande déformation élastique sous l'effet d'une faible provocation physique. En plus, la large surface permet une bonne progression des propriétés physiques et chimique [53].

I.3 L'oxyde de zinc dopé aluminium (AZO)

Il est possible d'améliorer certaines caractéristiques optiques et électriques de ZnO en le dopant avec des cations et des anions de quelques éléments. Parmi ces dopant, l'oxyde de zinc dopé aluminium noté ZnO : Al où AZO est largement étudié. En effet, les films AZO présentent une transparence comparable à celle de l'ITO (oxyde d'indium dopé étain) ainsi qu'une plus faible résistivité [54]. De plus, il a été révélé par de nombreux chercheurs que lors du processus de dopage par l'Al, la cristallinité de ZnO est réduite tout en améliorant ses propriétés [55].

L'aluminium de symbole Al et de nombre atomique 13 appartient à la famille des métaux pauvres. Il se distingue par sa résistance à l'oxydation, sa faible densité, sa teinte argentée et sa malléabilité. De plus, en termes de ressources, l'aluminium est un métal très abondant dans la nature à côté du silicium et de l'oxygène.

Le dopage de ZnO par l'aluminium donne naissance à un oxyde qui appartient à la famille des oxydes transparents conducteurs (TCO) et qui est considéré comme un alternatif à l'oxyde d'indium dopé étain (l'ITO) et à l'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) grâce à prix abordable, sa non toxicité, sa transparence optique élevée (>80%), sa bande interdite qui est supérieure à 3 eV et sa faible résistivité électrique ($<10^{-4} \Omega \text{ cm}$) [55,56]. En effet, ce dopage favorise l'augmentation de la concentration des porteurs de charges responsable de la conductivité n (les électrons libres) dans la bande de conduction en remplaçant les cations de Zn^{2+} par Al^{3+} . C'est pourquoi, les films AZO ont été largement étudiés et utilisés dans diverses applications, telles que l'optoélectronique où ils ont déjà été utilisé comme des électrodes transparentes dans une variété de dispositifs [57-60].

I.4 Structures multicouches oxyde/métal/oxyde à base d'AZO

Les structures multicouches oxyde/métal/oxyde ont reçu récemment beaucoup d'attention et sont considérées comme des alternatives séduisantes par rapport aux monocouches et présentent des avantages remarquables grâce à leur structure particulière qui est constituée d'une fine couche métallique introduite entre deux couches d'un oxyde

métallique. Ce type de structure revêt une grande importance pour le développement des TCOs pour les intégrer dans différents dispositifs optoélectroniques et photoniques, et a permis de développer plusieurs applications [61]. Les structures multicouches TCO/métal/TCO sont caractérisées par une faible valeur de la résistivité, une augmentation de leur stabilité, une amélioration des propriétés mécaniques lorsqu'elles sont déposées sur des substrats polymères grâce à la couche métallique ductile, une élévation de la transmission optique dans la région du visible ainsi qu'une diminution de la réflexion [62,63]. De plus, la couche métallique fine provoque une augmentation de la concentration des porteurs libres ce qui permet d'augmenter la conductivité électrique des multicouches par rapport aux monocouches [64].

Parmi ces structures, la configuration AZO/métal/AZO a attiré beaucoup d'attention ces derniers temps au vue de ses excellentes propriétés. En effet, ces multicouches peuvent être déposées à des températures ambiantes avec de haute conductivité et de bonne transparence optique, ce qui leur permettent d'être utilisées en tant que TCO [65]. C'est pourquoi les recherches concernant les multicouches AZO/métal/AZO sont focalisées en particulier sur une transmission optique élevée, de faibles résistivités électriques ainsi que de bonnes performances du facteur de mérite (FOM) [66]. Cependant dans de telles structures, la transmission optique et la réflexion peuvent être contrôlées par les deux types d'interférences : constructives ou bien destructives dans les faisceaux transmis par l'ensemble de la structure et du substrat transparent et les faisceaux réfléchis par les interfaces respectivement en variant l'épaisseur de chaque couche. Ce qui conduit ainsi à l'amélioration de l'effet transparent sélectif en réduisant la réflexion à l'interface métal/AZO [67,68].

I.4.1 Structures multicouches AZO/Ag/AZO

Il est suffisamment admis que dans une structure multicouche, la couche métallique prise en sandwich entre les deux films d'AZO joue un rôle important dans l'amélioration des caractéristiques électriques ainsi que de la grande flexibilité des films [67-69]. Cependant, et malgré leur bonne conductivité électrique, les métaux sont caractérisés par une faible transmittance optique ainsi qu'un coefficient d'extinction élevé, c'est pour cela qu'il est nécessaire de réduire l'épaisseur du film métallique à quelques nanomètres afin d'augmenter sa transmittance. C'est dans ce contexte, que plusieurs métaux ont mis en évidence leurs excellentes propriétés optoélectroniques tels que Ag, Cu, Au, Mo, Pd où ils ont été utilisés comme étant des couches intermédiaires dans une structure AZO/métal/AZO [57, 63, 70-74]. Parmi ces couches métalliques, l'argent (Ag) suscite le plus d'enthousiasme et considéré

comme étant le meilleur choix en raison de sa plus faible résistivité globale d'environ $1,6 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm}$, sa transmittance optique élevée, sa faible absorption de la lumière visible ($< 5\%$) ainsi que sa ductilité exceptionnelle [75-77]. La figure I.6 représente les étapes clés de dépôt d'Ag entre deux films AZO.

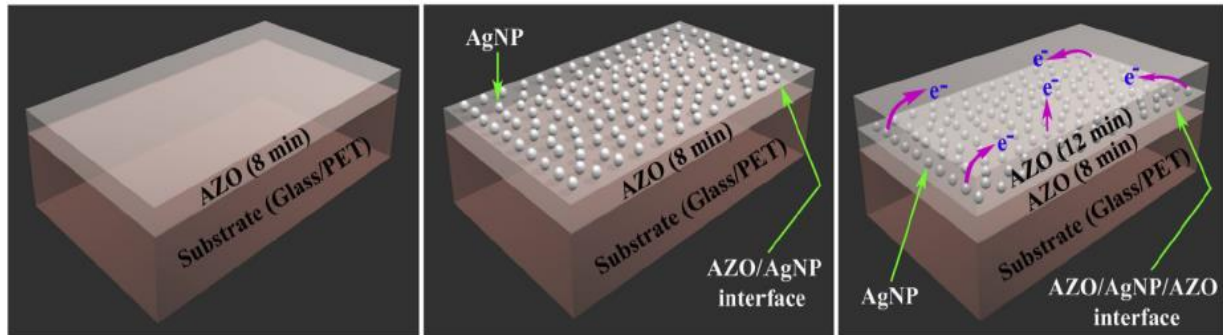


Figure I.6 : Les étapes de dépôt des multicouches AZO/AgNP/AZO sur des substrats de verre et de polyéthylène téréphtalate [78].

C'est dans ce contexte, que plusieurs travaux ont été réalisés afin d'étudier l'influence de la couche d'argent sur certaines propriétés des multicouches AZO/Ag/AZO telles que la résistivité électrique, le facteur de mérite et la transmittance optique. Il a été révélé par M. Li et al. [69] qu'avec l'augmentation de l'épaisseur d'Ag introduite entre les deux couches d'AZO, la résistivité électrique diminue où elle atteint sa valeur minimale de $1,7 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$ à 16 nm d'épaisseur, tandis que la plus grande valeur du facteur de mérite est égale à de $30,2 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ et a été obtenue avec une couche d'Ag de 8 nm comme le montre la figure I.7. Ceci a été attribué à la transmittance optique élevée ainsi qu'à la résistance carrée.

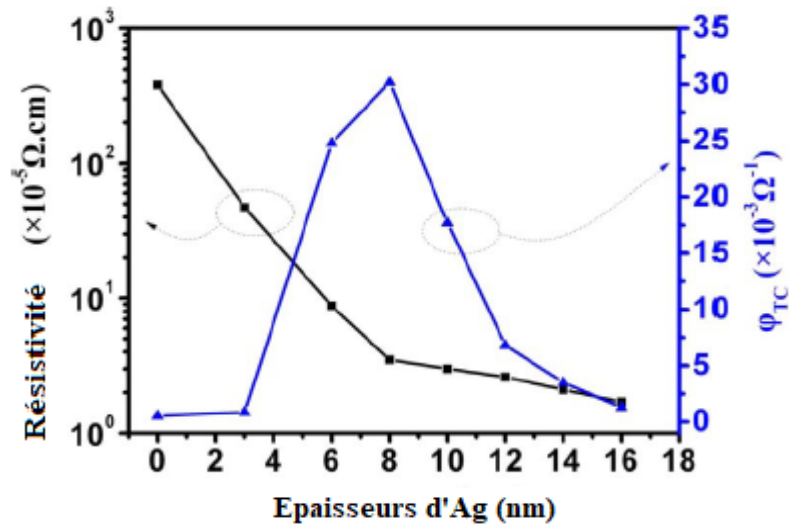


Figure I.7 : La résistivité électrique et le facteur de mérite des multicouches AZO/Ag/AZO en fonction de l'épaisseur d'Ag [69].

De plus, d'après la figure I.8 il a été observé dans le spectre de transmittance des multicouches AZO/Ag/AZO dans la région UV-visible que lorsque l'épaisseur d'Ag augmente, la transmission optique diminue. En effet, en variant l'épaisseur d'Ag de 0, 4, 8, 12 et 16 nm, la transmission moyenne dans le visible est 86%, 61%, 62%, 49% et 38% respectivement. Ces résultats obtenus sont liés au fait que la transformation du métal (Ag) en film mince a permis d'améliorer sa transmittance de la lumière [79].

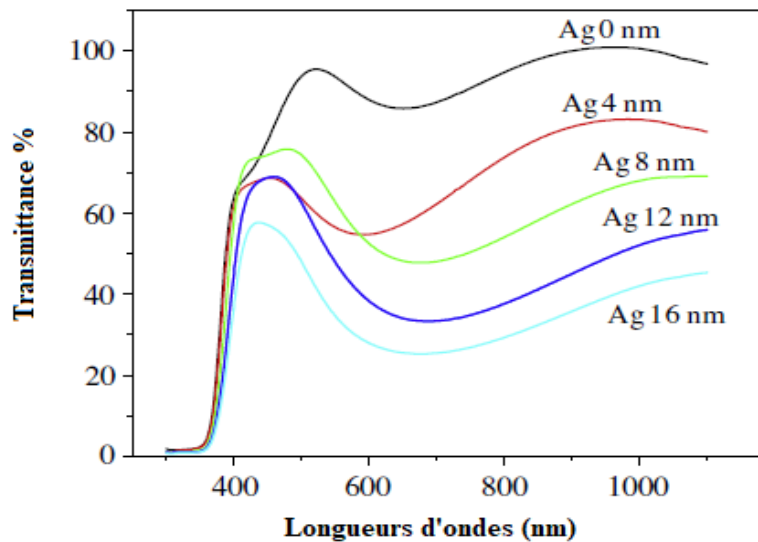


Figure I.8 : La transmittance des structures multicouches AZO/Ag/AZO en fonction de l'épaisseur d'Ag dans la région UV-visible [79].

I.5 Conclusion

Ce premier chapitre s'est concentré sur des aspects généraux concernant ZnO, AZO et les structures multicouches oxyde/métal/oxyde. La première partie du chapitre a été consacré aux notions principales sur le ZnO à travers laquelle nous avons présenté ses principales propriétés structurales, optiques, électriques et piézoélectriques, son dopage de type n et p ainsi que ses différents domaines d'applications. Dans la deuxième partie, nous nous sommes intéressés en particulier au ZnO dopé Aluminium (AZO). La troisième et dernière partie a été dédiée à la description des structures multicouches oxyde/métal/oxyde et en particulier les multicouches AZO/Ag/AZO qui feront l'objet du chapitre IV.

CHAPITRE II :
METHODES ET PROCEDURES
EXPERIMENTALES

CHAPITRE II :

METHODES ET PROCEDURES EXPERIMENTALES

II.1 Introduction

La progression technologique et les énormes besoins dans de multiples secteurs ont incité les scientifiques à se progresser, maîtriser et varier les techniques d'élaboration et de caractérisation des matériaux massifs ou sous forme de couche mince. En particulier, les couches minces suscitent le plus d'intérêt en raison des propriétés physico-chimiques très prometteuses. Leur élaboration dépend essentiellement des objectifs désirés : la morphologie, l'efficacité, la reproductibilité ainsi que la durabilité et qui seront par la suite conçues pour des applications spécifiques. En effet, la particularité de ces couches minces leur a ouvert la voie vers la progression de nouveaux dispositifs dans divers secteurs comme l'optique, la photonique et l'optoélectronique.

Actuellement, il existe différents procédés de dépôt des couches minces qu'on peut classer en deux catégories : par voie physique ou chimique comme le montre la figure II.1. Le dépôt par voie physique rassemble toutes les méthodes sous vide de dépôt de films minces qui se basent sur la transformation en phase vapeur du matériau solide qu'on souhaite déposer et qui sera par la suite condensé sur un substrat. Quant à la voie chimique elle utilise l'énergie de dissociation des molécules ce qui permet aux réactions chimiques ou électrochimiques de se localiser à la surface du substrat [1]. Dans ce travail, nous nous sommes focalisés sur les méthodes d'élaboration par voie physique et en particulier la pulvérisation cathodique magnétron radiofréquence qui fera l'objet de cette thèse grâce aux nombreux avantages qu'elle présente. En effet, c'est une technique reproductible qui offre la possibilité d'obtenir à faible température de recuit des couches minces de haute qualité cristalline. De plus, permet de produire des films avec une bonne adhérence, une densité plus élevée sur différents types de substrat ainsi qu'une uniformité des épaisseurs [2].

Dans ce présent chapitre, nous aborderons les différentes méthodes de dépôt et de caractérisation des films minces, notamment celles qui ont été utilisées pour le dépôt des films AZO et des multicouches AZO/Ag/AZO. Au début, nous présentons les diverses techniques de dépôt des couches minces par voie physique où notre attention se dirigera vers les différentes variantes de la technique de pulvérisation cathodique, plus précisément vers la pulvérisation magnétron qui est l'objet de notre étude. Ensuite, nous décrirons le dispositif et

les procédures expérimentales suivies lors de dépôt de nos films AZO et des multicouches AZO/Ag/AZO sur du verre et du quartz par la méthode de pulvérisation cathodique RF en configuration confocale. Les méthodes de caractérisations employées seront abordées à la fin de ce chapitre.

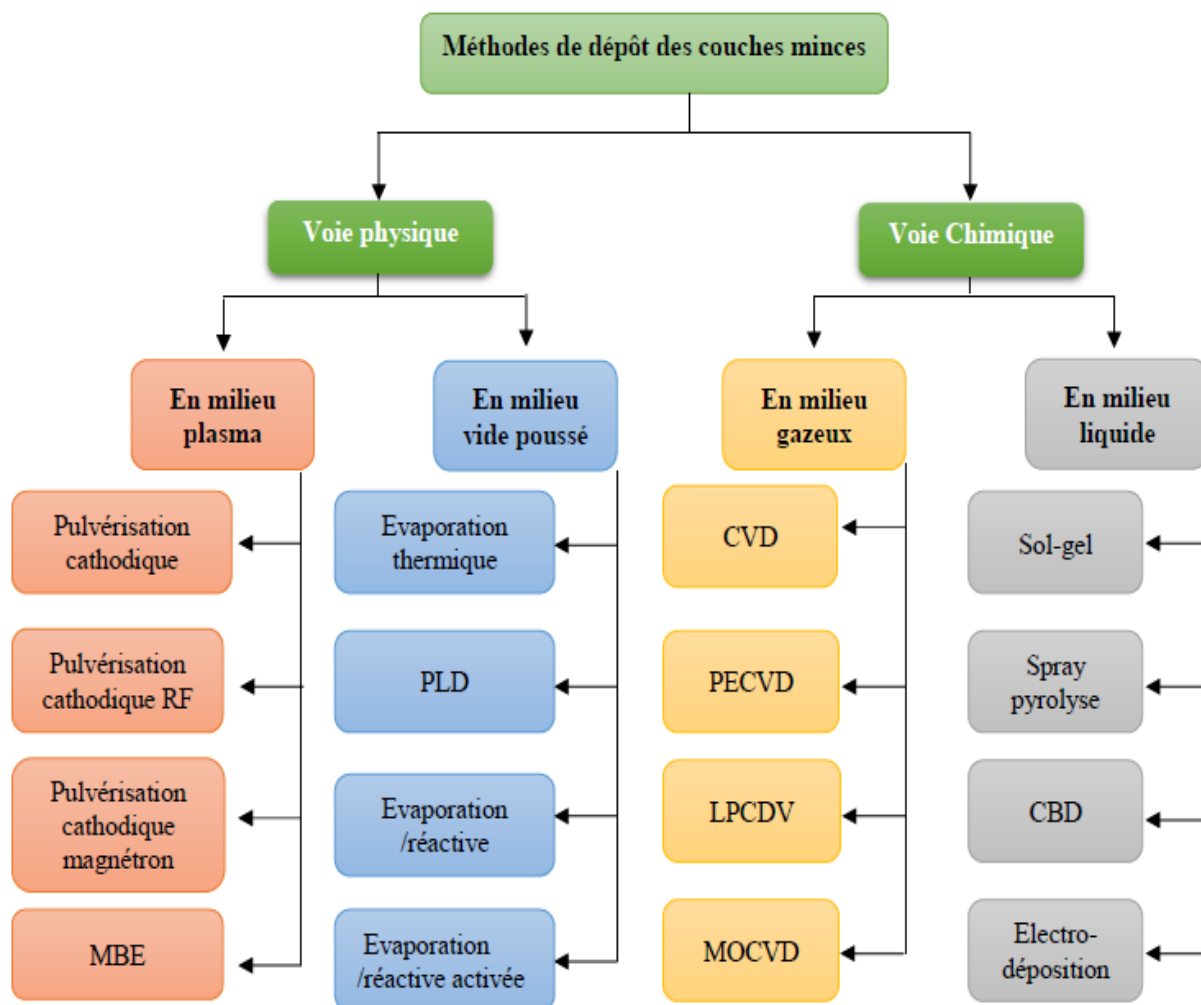


Figure II.1 : Techniques de dépôt des couches minces.

II.2 Méthodes d'élaboration des couches minces

Une couche mince est obtenue par un mélange d'atomes créant un film très fin d'une épaisseur de l'ordre de quelques nm à quelques μm et qui est déposé sur un autre matériau connu sous le nom de substrat. Pour choisir le type de ce dernier, il est nécessaire de prendre en considération les conditions et les besoins de dépôt. Il est possible que les films minces soient monocristallines ou polycristallines, sous forme de monocouches, multicouches ou bien nanostructurés.

Le dépôt des films minces peut être réalisé en utilisant différents procédés dont la méthode d'élaboration est déterminée par quelques paramètres comme : le type du matériau à déposer ainsi que les propriétés qu'on souhaite atteindre pour des applications désirées. Dans ce qui suit nous allons décrire les techniques qui sont couramment utilisées pour le dépôt des films par voie physique.

II.2.1 Méthodes de dépôt par voie physique

II.2.1.1 Ablation laser pulsé

C'est une technique de dépôt des films minces par voie physique en phase vapeur utilisée pour la première fois en 1965 par Smith et Turner [3]. Elle est connue par sa capacité de déposer plusieurs couches et à transférer la stœchiométrie du matériau à partir de la cible jusqu'au substrat, sa grande densité de puissance ainsi que sa flexibilité dans les longueurs d'ondes [4]. Son principe de fonctionnement (figure II.2) est basé sur l'interaction entre un faisceau laser d'une certaine énergie et un matériau cible : dans une enceinte à vide, lorsque le matériau de phase solide ou liquide qu'on souhaite déposer est irradié par un laser dont une partie de son énergie sera absorbée, de nouvelles espèces partiellement ionisées (plasma) vont être créés et seront par la suite condensés sur le substrat. Ce qui conduit à la croissance et la nucléation du film [5].

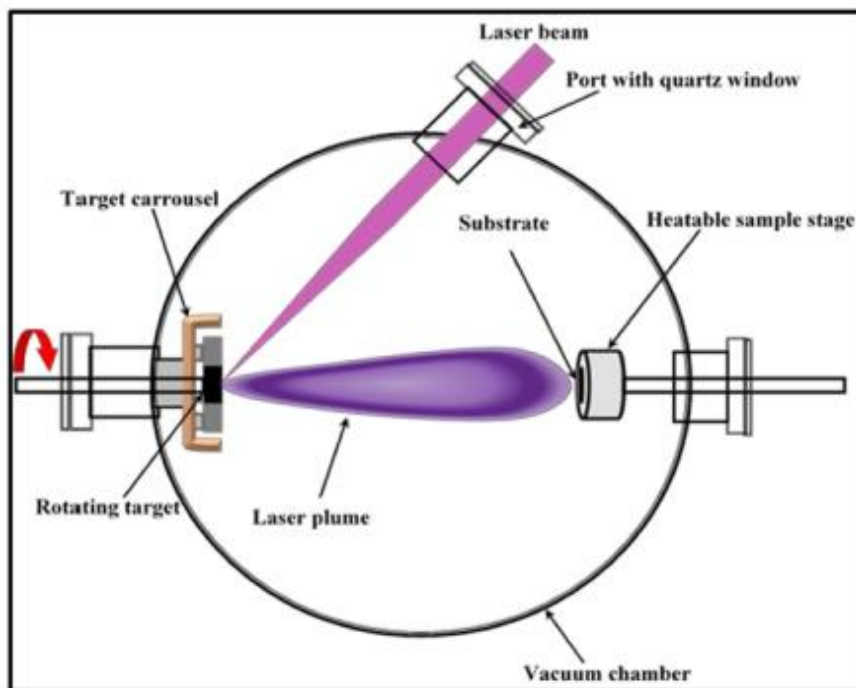


Figure II.2 : Configuration de dépôt par ablation laser [4].

Comparée aux autres méthodes, l'utilisation de l'ablation laser offre la possibilité d'obtenir à des basses températures des films ZnO de bonne qualité et à des vitesses de croissance élevées. Elle permet également d'utiliser des pressions élevées d'oxygène ce qui permet de minimiser les défauts telles que les lacunes ce qui permet d'améliorer d'une part la cristallinité et la microstructure de ZnO et d'autre part, ses caractéristiques optiques [6].

L'impact de la pression des gaz, de la température du substrat ainsi que longueur d'onde du laser sur les différentes caractéristiques des films AZO déposés par la technique d'ablation laser a été étudié par plusieurs chercheurs [7-10]. Ils ont calculées et analysées les principales propriétés des couches d'AZO comme la résistivité électrique, la morphologie et la transmission optique.

II.2.1.2 Evaporation sous vide

Le principe de fonctionnement de l'évaporation sous vide est représenté sur la figure II.3. Il consiste à transformer le matériau à déposer appelé source à l'état vapeur à partir de son état solide en le chauffant à des températures suffisamment élevées pour l'évaporation par différents moyens : l'effet joule, un faisceau laser ou un canon à électron. Par la suite, la partie du matériau évaporée va se condenser sur le substrat ou elle atteint directement le support grâce au vide. Notons que peu importe le type du chauffage choisi, les particules évaporées frappent une surface solide et s'engagent dans des collisions avec des molécules en poursuivant des trajectoires en ligne droite, alors qu'à des faibles pressions, seules les parties qui se retrouvent face à la source qui vont être recouvertes en raison de la trajectoire des particules vaporisées qui est rectiligne [11].

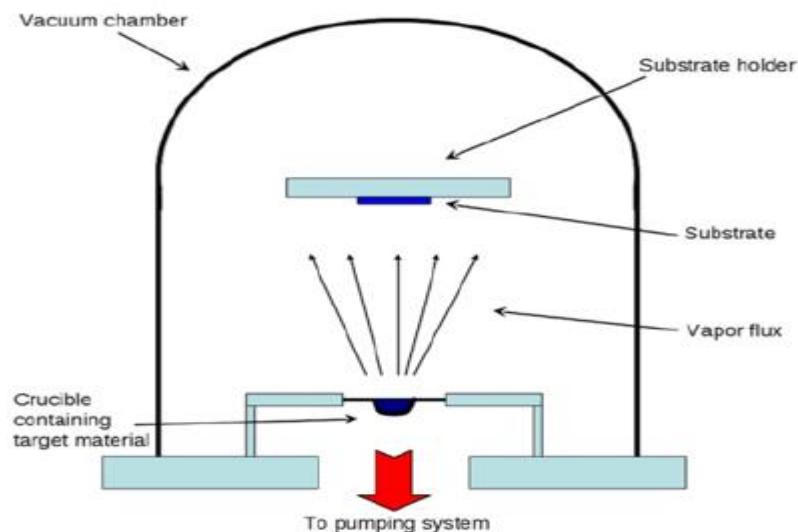


Figure II.3 : Le processus de l'évaporation sous vide [11].

II.2.1.3 L'épitaxie par jet moléculaire

C'est une méthode qui offre la possibilité de développer des structures complexes couche par couche d'une grande variété de matériaux en envoyant à de faibles vitesses (de l'ordre de 1 nm / minute) un jet de molécules vers le substrat et dans une atmosphère ultra vide afin d'éviter toute contamination ou choc. Son principe de fonctionnement repose sur l'évaporation des composants élémentaires présents dans des cellules à effusion de Knudsen à l'aide des différentes sources de chauffage. Il est également important d'ajuster la puissance de chauffe du port-substrat et des cellules pour chaque élément évaporé. Ainsi, en réglant les cellules d'évaporation, un jet de molécules peut être produit vers la surface du substrat : ceci conduit à faire croître des échantillons nanostructurés avec une très grande précision [12,13]. Cependant, cette technique de dépôt est très lente et très coûteuse adaptée qu'aux dispositifs à très forte valeur ajoutée.

T. Ohgak et al [14] ont étudié les propriétés électriques et optiques des couches minces d'AZO et qui ont été déposées sur saphir par MBE en utilisant les mesures d'effet Hall et la spectroscopie de photoluminescence respectivement. D'après les résultats obtenus par PL, ils ont constaté que tous les films AZO ont une forte émission avec une bonne cristallinité même si les porteurs ont une forte concentration. Il a été indiqué également que la valeur de la résistivité était proche de celle de la limite théorique.

II.2.1.4 Pulvérisation cathodique

Parmi les méthodes de dépôt des couches minces par voie physique, la pulvérisation cathodique est la plus répandue. Elle a été découverte en 1952 par W.R. Wrove [15] ensuite en 1858 par J. Plücker [16]. Son principe de fonctionnement réside dans la génération d'un plasma d'électrons, d'ions et de photons grâce à l'utilisation d'une haute tension entre la cathode et l'anode dans une chambre à vide. Les particules ionisées présentes dans le plasma sont accélérées vers la cathode et entrent en collisions avec elle. Les atomes de la cible sont éjectés et se déplacent sur la surface du substrat grâce à ce bombardement formant ainsi une couche mince du matériau désiré (figure II.4) [17]. Cette technique offre la possibilité de produire des films minces uniformes avec les épaisseurs souhaitées et de haute qualité sur divers substrats sans nécessité de faire des traitements thermiques.

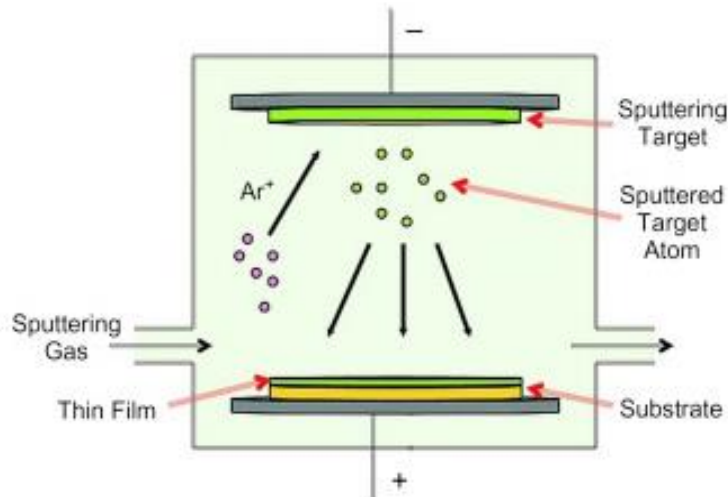


Figure II.4 : Le dépôt par la technique de pulvérisation cathodique [17].

Plusieurs paramètres ont un impact sur le processus de dépôt des films AZO par la pulvérisation cathodique comme : la densité du courant électrique, la pression du gaz partiel, la puissance appliquée sur la cible et l'angle formé par les particules incidentes pour le bombardement.

Il existe divers systèmes de la technique de pulvérisation qu'on peut les distinguer selon le type de la décharge: la pulvérisation cathodique en courant continu DC, la pulvérisation radio fréquence RF, la pulvérisation par faisceau ionique et la pulvérisation assistée par plasma micro-onde [18-23].

II.2.1.4.1 Pulvérisation cathodique en courant continu (DC)

C'est un procédé simple à mettre en œuvre et qui est beaucoup plus appropriée pour le dépôt des métaux. Son principe de fonctionnement est basé sur l'application d'une tension électrique continue entre la paire d'électrode parallèle, appelée la cathode où le matériau cible est positionné et l'anode qui fait office de support du substrat.

Dans une enceinte remplie d'un gaz rare (généralement l'argon), une tension est appliquée entre la cathode et l'anode ce qui entraîne la création d'un plasma formé d'électrons, d'ions et d'atomes neutres. Sous l'effet d'un champ électrique, les particules chargées positivement comme Ar^+ sont accélérées vers la cathode ce qui provoque des collisions avec le matériau conducteur (la cible) qui est généralement de nature métallique pour maintenir la décharge plasma durant le procédé ce qui entraîne le dépôt des couches minces sur la surface du substrat [24].

II.2.1.4.2 Pulvérisation cathodique radiofréquence RF

C'est une technique adaptée aux isolants et aux matériaux avec une très grande impédance en raison des valeurs très élevées des tensions appliquées pour la création et le maintien du plasma. À la surface de la cible, l'accumulation de charges est évitée dans le processus de pulvérisation RF en raison du champ électrique alternatif utilisé fixée à 13.56 MHz et qui remplace le champ électrique continu dans le cas de la pulvérisation DC.

Pendant le dépôt par la technique de pulvérisation RF (figure II.5) et sous l'effet de la tension d'auto polarisation, les ions positifs sont attirés vers le matériau (la cible) ou cette dernière est engendrée par la puissance de la source RF où cette dernière est transférée vers le plasma par à un adaptateur d'impédance relié à la cathode. Le principe de fonctionnement des diverses variantes de pulvérisation est similaire. Toutefois, chacune d'elles est connues par ses avantages ainsi que ses inconvénients.

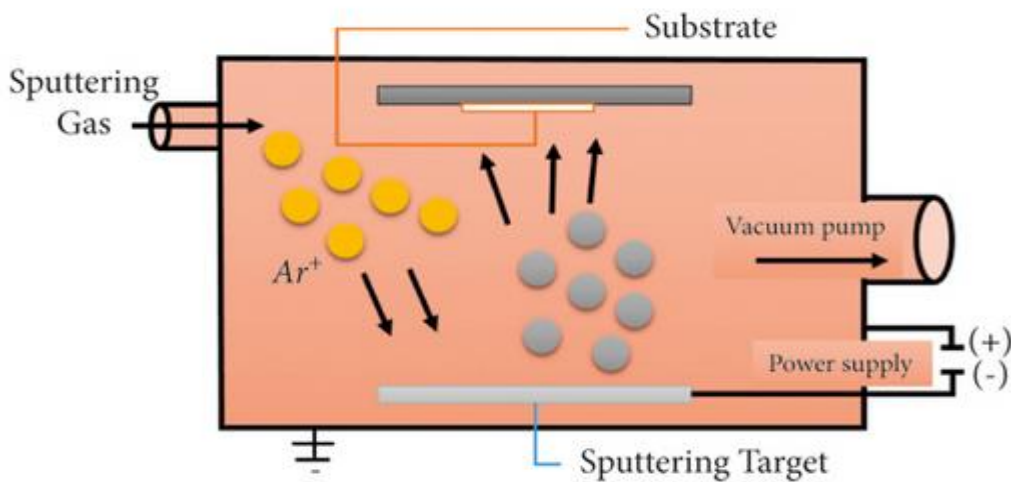


Figure II.5 : Le principe de la pulvérisation RF [25].

La pulvérisation cathodique RF est l'une de méthode de dépôt les plus populaires car elle peut être facilement utilisée en ajustant quelques paramètres comme la puissance RF et la température de substrat. Elle permet également de produire des couches minces de haute qualité avec des vitesses de dépôt élevées, une bonne reproductibilité ainsi qu'une bonne homogénéité sur de grandes surfaces [25,26].

II.2.1.4.3 Pulvérisation cathodique magnétron

Elle est distinguée par un taux de pulvérisation plus élevé en raison du champ magnétique utilisé qui permet d'augmenter les possibilités d'ionisation des molécules gazeuses qui se trouve au voisinage de la cible (figure II.6). En considération du bombardement ionique, les électrons secondaires émis par la cathode sont piégés aux alentours du matériau cible sous l'effet du champ magnétique qui limite leur mouvement, ce qui permet la création d'un plasma d'une grande densité ionique et électronique. Le champ magnétique est caractérisé par ses deux configurations : la configuration équilibrée et celle non équilibrée ainsi que sa force. Ces dernières sont responsables de l'efficacité du courant d'ionisation transmet à la cible ce qui permet d'augmenter la vitesse de dépôt du matériau sur le substrat. Pour la configuration équilibrée et autour de la région cible, le plasma est confiné, alors qu'en configuration non équilibrée les lignes du champ magnétique sont étalées vers le substrat [27,28].

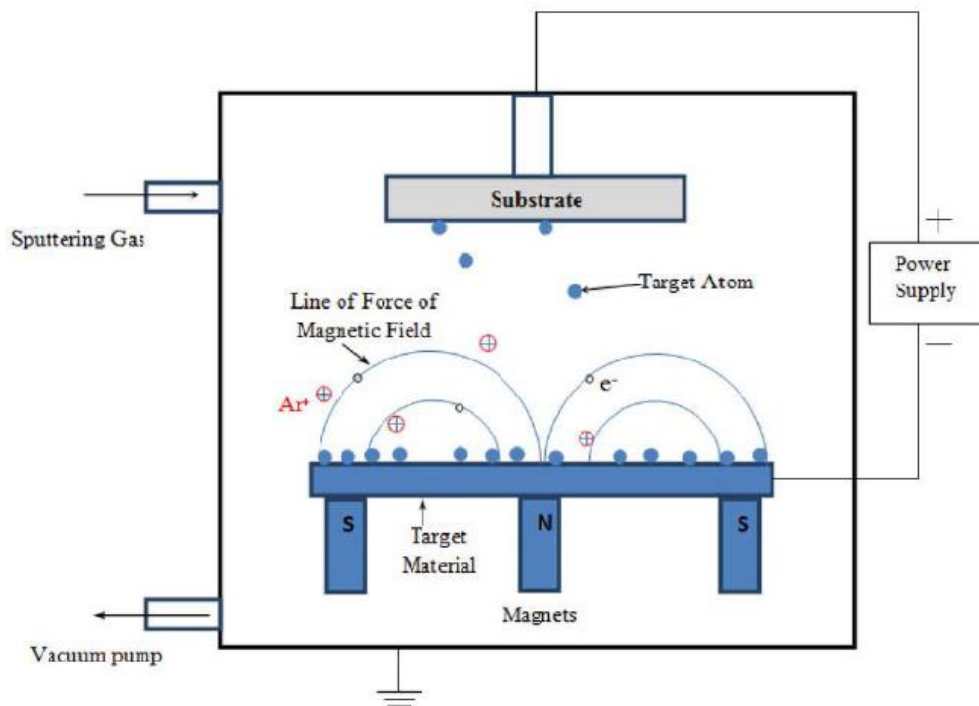


Figure II.6 : Principe de la pulvérisation magnétron [29].

Au sein du système de pulvérisation magnétron, il est possible d'utiliser des sources d'alimentation en courant continu DC, en RF ou HIPIMS comme le représente la figure II.7.

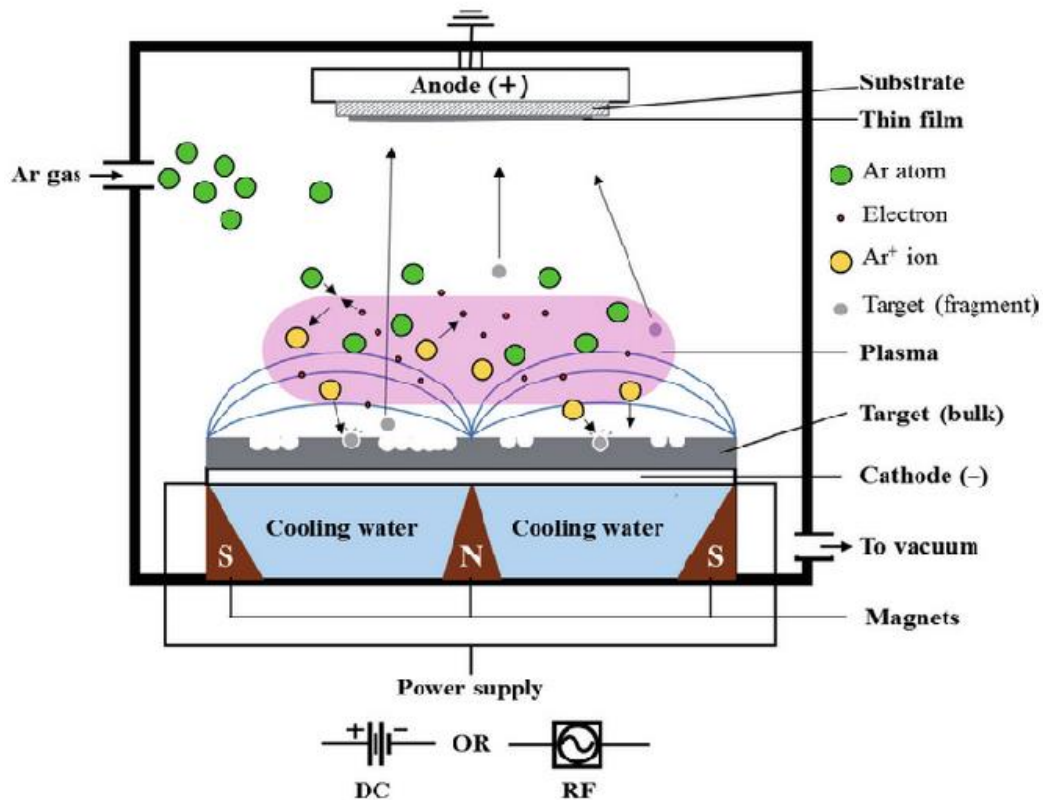


Figure II.7 : Représentation schématique du processus de dépôt par pulvérisation magnétron DC ou RF [30].

La pulvérisation HIPIMS (High Power Impulse Magnetron Sputtering) désigne la pulvérisation magnétron pulsé à haute puissance réside en l'application des impulsions de haute intensité à la cible (le matériau) qui durent généralement quelques microsecondes. Cette technique permet de déposer avec des vitesses importantes des matériaux complexes, mais également d'améliorer l'adhérence et la densité de revêtement [31].

II.2.1.4.4 Pulvérisation cathodique réactive

Il s'agit d'une technique qui convient pour le dépôt des films minces grâce à la pulvérisation de certains matériaux composés tels que les fluorures, les oxydes et les nitrures dans une atmosphère réactive. Lors du processus de pulvérisation (figure II.8), les gaz réactifs tels que l'oxygène et l'azote sont ajoutés aux gaz inertes (généralement l'argon) dans une chambre et réagit avec le matériau source d'une manière chimique permettant ainsi de former un film composé qui se trouve à la surface du substrat [32]. La composition du film à déposer peut-être affecté par un ensemble de paramètres comme la position du substrat, le courant ionique, la pression partielle ainsi que la composition des gaz, et le rendement de la pulvérisation, c'est pourquoi il est nécessaire d'ajuster ces paramètres afin d'obtenir des films de bonne qualité [33].

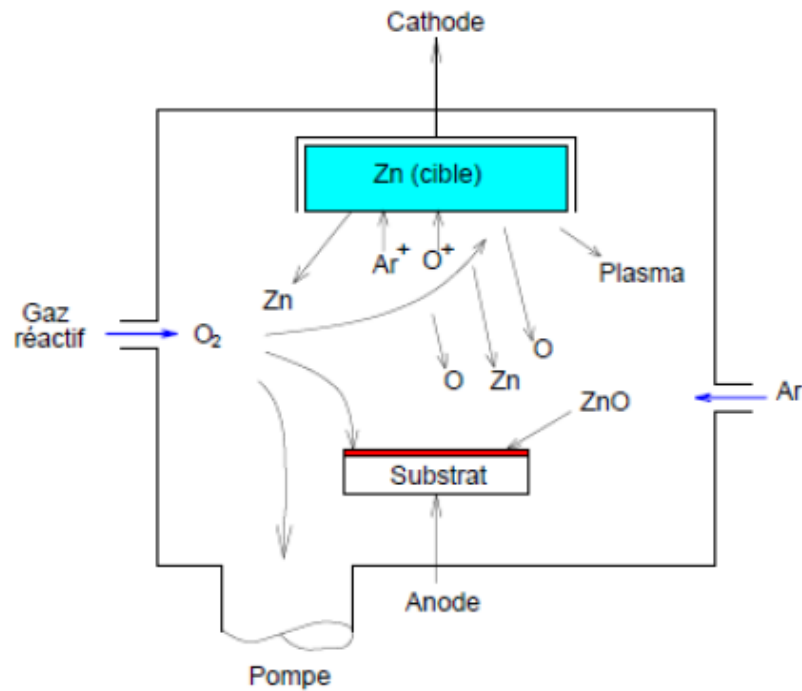


Figure II.8 : Dépôt par pulvérisation réactive.

Des films AZO déposés par la pulvérisation cathodique avec ses différentes variantes ont été étudiés par de nombreux groupes de chercheurs. Par exemple K.K. Nussupov et al [34] ont étudiés l'impact de la puissance RF sur les différentes caractéristiques électriques et optiques des couches minces d'AZO. Ils ont révélé que les films AZO déposés à une puissance RF de 300 W ont les meilleures propriétés en termes de résistivité, mobilité électrique et transmittance optique. S. Sugianto et al [35] ont remarqué que les diverses propriétés des couches minces d'AZO préparées par la technique de pulvérisation magnétron DC sont influencées par la durée de recuit. Tandis que P. Nuchuay et al [36] ont étudié les propriétés électriques et optiques des couches minces d'AZO en contrôlant la fréquence d'impulsion de la pulvérisation magnétron pulsé à haute puissance (HIPIMS). Ils ont observé que les propriétés des films AZO sont influencées par la fréquence d'impulsion de HIPIMS car ils ont obtenu à une fréquence de 700 Hz la transmission optique la plus élevée et une résistivité électrique plus faible.

D'autres part, en utilisant la technique de pulvérisation cathodique magnétron DC et RF, les structures multicouches AZO/Ag/AZO ont été déposées sur plusieurs substrat. Il a été observé que les propriétés des multicouches AZO/Ag/AZO sont influencées par de nombreux

paramètres : la température de recuit, l'épaisseur de la couche intermédiaire d'Ag et la nature de substrat [37-39].

II.3 Dispositifs et procédures expérimentales

Les dispositifs et les procédures expérimentales utilisés pour le dépôt des monocouches AZO ainsi que des multicouches AZO/Ag/AZO seront présentés dans ce qui suit. Les paramètres de dépôt exploités sont également décrits.

II.3.1 Dispositif expérimental

Dans ce travail de thèse, l'élaboration des films AZO et des multicouches AZO/Ag/AZO a été réalisé avec le système le pulvérisation cathodique magnétron en configuration confocale représenté sur la figure II.9 ou une source d'alimentation radiofréquence (13,56 Mhz) a été utilisée.



Figure II.9 : Le système de pulvérisation magnétron utilisé.

Lors du processus de dopage par pulvérisation cathodique magnétron RF en configuration confocale, nous avons utilisé un appareil utilisé équipé de :

Un système de pompage : il permet d'atteindre un vide résiduel d'une pression limite qui varie entre 10^{-7} mbar et 10^{-6} mbar constitué d'une pompe primaire à palette couplée à une pompe secondaire turbomoléculaire. D'autre part, des débitmètres massiques et des jauges de pression ont été utilisé pour assurer la lecture ainsi que le contrôle de la pression du gaz d'argon.

Deux cathodes RF magnétron en géométrie confocale : ont la possibilité de recevoir deux cibles à la fois d'un diamètre de 50 mm maximum de matériaux différents. Cette configuration assure un control des vitesses et offre l'avantage d'obtenir des structures alternées grâce au dépôt séquentiel de deux matériaux.

Pour le dépôt des multicouches AZO/Ag/AZO, les cathodes ont été placées d'une manière symétrique, et les cibles (AZO, Ag) ont été fixées par rapport à l'axe vertical du substrat à un angle de 67° , tandis que pour les films AZO un seul port-substrat a été utilisé.

Un port-substrat rotatif : il se retrouve au niveau de l'anode et fera objet d'un support pour le substrat. Quand on dépose des couches minces à l'aide d'un système de pulvérisation en géométrie confocale, le port substrat est placé dans un plateau tournant pour réduire les effets d'ombrage sur une surface irrégulière et de garantir l'uniformité de dépôt. D'autre part, on positionne par rapport à l'axe verticale du substrat la cible à un angle de 67° (figure II.10).

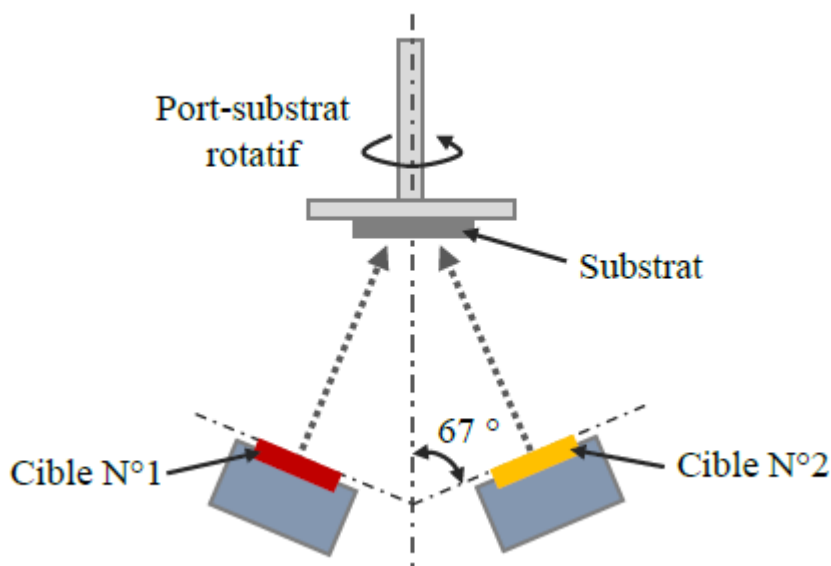


Figure II.10 : Schéma de principe illustrant le substrat rotatif et des deux cathodes magnétron.

Lors de ce travail, on a fixé la distance entre la cible et le substrat à 120 mm lors de dépôt des films AZO, tandis que pour les multicouches AZO/Ag/AZO elle a été fixée à 100 mm et 110 mm entre les cibles (AZO et Ag) avec une vitesse de rotation des substrats égale à 10 tr/min.

Un générateur de tension radiofréquence : les deux cathodes ont été alimentées par une tension radiofréquence de 13,56 MHz. Son rôle principal est l'excitation du plasma et l'envoi de la puissance à partir d'une source RF grâce au réseau d'adaptation d'impédance relié au générateur Il permet aussi la polarisation d'AZO et d'argent.

Un réseau d'adaptation d'impédance : il offre la possibilité d'envoyé la puissance RF à la décharge plasma mais également de développer sur la cible une auto polarisation de courant continu.

La figure (II.11(a)) et la figure (II.11(b)) représentent les schémas de principe de la pulvérisation cathodique RF utilisée en configuration confocale lors de dépôt de nos monocouches d'AZO et des multicouches AZO/Ag/AZO.

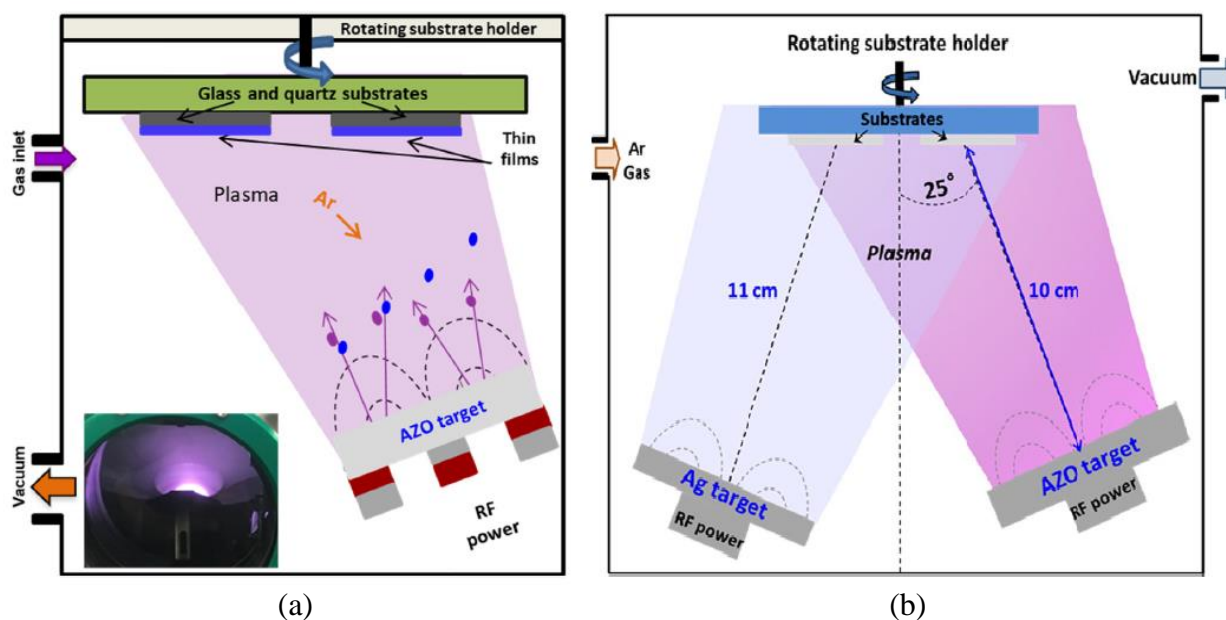


Figure II.11 : Schéma de pulvérisation cathodique magnétron RF en configuration confocale : (a) des monocouches AZO (b) des multicouches AZO/Ag/AZO.

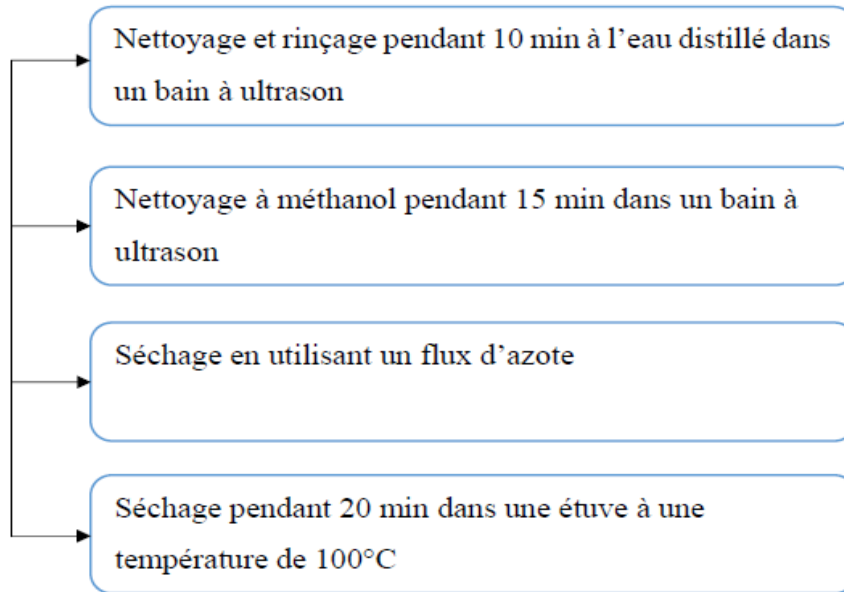
II.3.2 Procédure de dépôt

À température ambiante, des films minces AZO et des multicouches AZO/Ag/AZO ont été déposés par la technique de pulvérisation cathodique magnétron RF en configuration confocale sur verre et quartz comme l'illustre la figure II.11.

Il est indispensable d'améliorer quelques paramètres de dépôt pour assurer la bonne qualité des films. Parmi ces derniers, on peut citer la pression et la température de travail, l'état et la propreté du substrat, la distance cible-substrat. C'est pourquoi notre étude a été réalisée suivant une procédure expérimentale précise.

II.3.2.1 Etape de nettoyage des substrats

Il est nécessaire de procéder au nettoyage et à la préparation des substrats avant de commencer le dépôt pour garantir l'uniformité des couches minces avec une haute qualité et une adhérence au substrat. C'est pourquoi, les couches minces d'AZO et les multicouches AZO/Ag/AZO ont été déposés sur des substrats préparés et nettoyés selon les étapes suivantes :



II.3.2.2 Préparation des couches minces d'AZO

A l'aide d'une cible céramique d'AZO d'une pureté de 99,99% ($\text{ZnO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 98 : 2\%$ en poids et 2 pouces de diamètre) positionnée sur l'une des cathodes magnétron confocales les couches minces d'AZO ont été déposées sur verre et quartz durant 1h 30 min (figure II.11 (a)).

Le dépôt des films a été réalisé dans une chambre qui a été évacuée à une pression de base d'environ 2×10^{-5} Pa. Avant de commencer le processus, tous les substrats ont été d'abord préparés pour éliminer les impuretés selon les étapes décrites dans la section précédente. De plus, pour éliminer les contaminations de la surface de la cible, une pré pulvérisation a été effectuée dans un débit de gaz d'argon. La distance cible-substrat a été fixée à 12 cm et le port-substrat a été mis à tourner axialement à 10 tr/min pour assurer la bonne homogénéité des couches minces. Simultanément, les films AZO ont été déposés avec un débit fixe de 20 sccm du gaz d'argon à l'aide d'un régulateur de débit massique. En ajustant le temps de dépôt à 1h 30 min, les épaisseurs des films ont été mesurées avec une microbalance à cristal de

quartz et réglées à 293 nm. Toutes les valeurs des paramètres expérimentaux sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau II.1. Les valeurs des paramètres expérimentaux.

| Paramètres expérimentaux | Valeur |
|----------------------------|--|
| Cible en céramique | AZO (ZnO:Al ₂ O ₃ =98 :2%) |
| Pression de base | 2 x 10 ⁻⁵ Pa |
| Pression de travail | 0,5 Pa |
| Débit du gaz Argon | 20 sccm |
| Puissance de pulvérisation | 50 W |
| Distance cible-substrat | 12 cm |
| Rotation du porte-substrat | 10 tr/min |
| Pré-pulvérisation | 5 min |
| Temps de dépôt | 90 min |
| Epaisseur des films | 293 nm |

II.3.2.3 Traitement thermique des couches minces d'AZO

Pour étudier l'effet du recuit sur les différentes propriétés des films AZO, l'élaboration de nos échantillons a été suivi par un processus du traitement thermique. En effet, les monocouches obtenus ont été recuites pendant 1h à la température de 400°C et à la pression atmosphérique dans une enceinte d'un four à moufle comme le représente la figure II.12.



Figure II.12 : Le Four à moufle employé pour le recuit des couches d'AZO.

Le programme de recuit des couches minces d'AZO a été réalisé selon les étapes suivantes (figure II.13):

- Une augmentation de la température pour atteindre 400°C dès la température ambiante a été réalisée pendant une durée de 1h15 avec une vitesse d'environ 5°C/min ;
- Le recuit des films a été maintenu pendant 1h une fois que la température désirée a été atteinte ;
- Retour à la température ambiante par refroidissement avec une vitesse de 5°C/min.

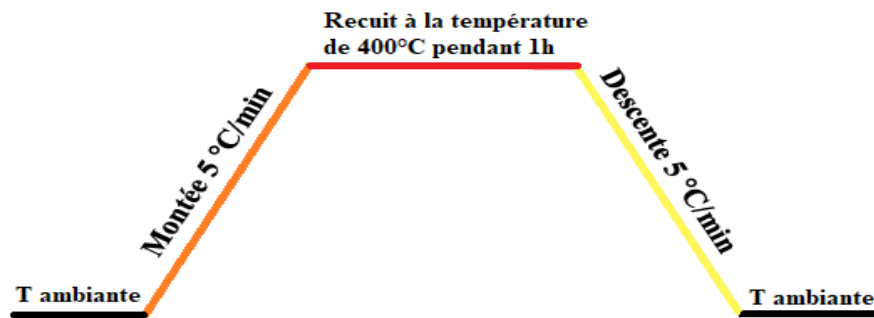


Figure II.13 : Programme du traitement thermique des films AZO.

II.3.2.4 Préparation des multicouches AZO/Ag/AZO

En utilisant la technique de pulvérisation cathodique magnétron multi-sources RF en configuration confocale et à température ambiante, les multicouches AZO/Ag/AZO ont été déposées séquentiellement sur verre, quartz et Si (figure II.11 (b)).

Pour déposer les films AZO et les films métalliques, nous avons utilisé une cible d'AZO composée de 98% en poids de ZnO et 2% en poids de Al₂O₃ et une cible d'un métal pure (Argent). Avant le dépôt, tous les substrats ont subi un nettoyage suivant un protocole précis. Le substrat de Si a été uniquement utilisé pour la caractérisation des échantillons avec la microscopie électronique à transmission. Lors de dépôt, la chambre a été évacuée à une pression de base 1×10^{-6} Pa et une pression de fonctionnement d'environ 0,5 Pa maintenue en utilisant un gaz d'Argon pur avec un débit de 20 sccm. On a maintenu aussi les distances à 10 et 11 cm entre les cibles AZO et Ag et les substrats de verre, quartz et Si respectivement ou ces derniers ont une vitesse de rotation égale à 10 tr/min des substrats. Avant de commencer le dépôt, les cibles d'AZO et d'Ag ont été pré-pulvérisées pendant 5 min sous une pression de 5 Pa à l'aide d'une puissance de 200 W.

Pour la formation des structures multicouches AZO/Ag/AZO (figure II.14), des couches minces supérieures et inférieures d'AZO d'épaisseur de 65 nm ont été déposées simultanément sur les substrats à l'aide d'une puissance de pulvérisation de 50 W. Les fines couches métalliques d'Ag ont été introduite entre ces couches d'AZO avec des épaisseurs qui varient de 4 à 13 nm en fixant la puissance de pulvérisation à 10 W et en ajustant le temps de dépôt de 88 à 288 s.

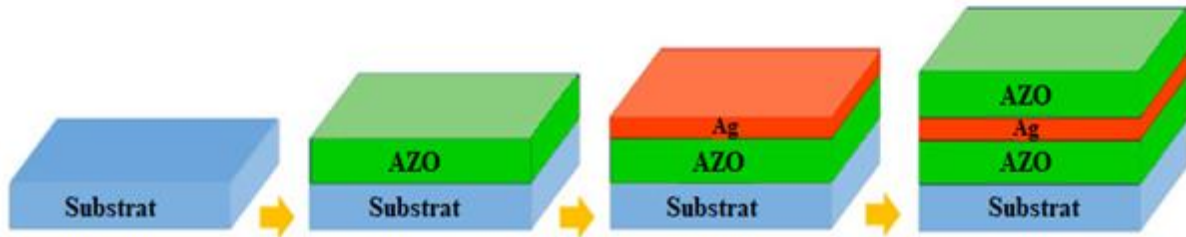


Figure II.14 : Les étapes de dépôt des multicouches AZO/Ag/AZO.

Le dépôt des structures multicouches AZO/Ag/AZO a été réalisé selon les étapes suivantes :

- Le dépôt des couches inférieures d'AZO (65 nm) sur les substrats transparents par l'alimentation de la cathode d'AZO;
- Le dépôt des fines couches métalliques d'Ag ayant les différentes épaisseurs (4,7,10 et 13 nm) sur les couches d'AZO déposées précédemment en alimentant uniquement la cathode d'Ag;
- Le dépôt des couches supérieures d'AZO (65 nm) sur les couches d'Ag qui font offices de substrats.

II.4 Méthodes de caractérisation

Dans cette section, nous décrivons les diverses techniques exploitées pour la caractérisation de nos échantillons.

II.4.1 La diffraction des rayons X

C'est une technique non-destructive qui permet de recueillir des informations à propos de la structure cristalline des films analysés. Elle contribue également à déterminer ses qualités cristallines, les différentes phases (de nature constructive ou destructive) du matériau, ses orientations préférentielles, ses paramètres de maille, ses contraintes ainsi que la taille des

crystallites. Son principe de fonctionnement comme le représente la figure II.15 repose sur l'interaction des faisceaux de rayons X monochromatiques générés par un tube cathodique avec un matériau cristallin. En raison de la disposition périodique des atomes qui constitue le cristal, les rayons X subissent des interférences constructives et destructives. Ces interférences permettent d'obtenir des diagrammes de diffraction qui seront par la suite utilisés pour déduire des informations concernant la structure de l'échantillon [40].

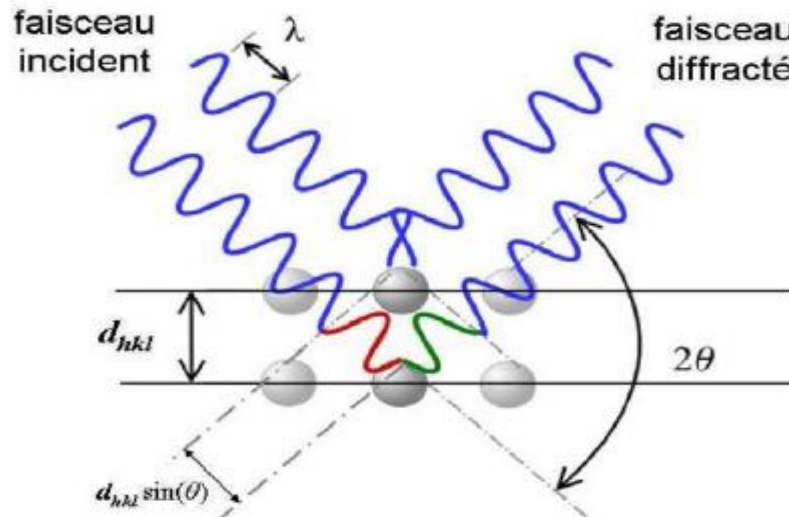


Figure II.15 : Principe de la DRX [41].

Le diffractomètre (figure II.16) est un appareil qui permet d'obtenir des résultats concernant la structure des matériaux. Il est composé d'un porte échantillon qui tourne autour de l'axe de son plan en mouvement uniforme et de fentes qui se trouve à l'avant du porte échantillon. Ce mouvement circulaire permet d'analyser toutes les possibilités des orientations des plans réticulaires. Son fonctionnement consiste à appliquer un courant électrique à la cathode (en général en tungstène) ce qui conduit à l'émission des électrons qui sont accélérés vers l'anode sous l'effet d'une tension, ce bombardement se traduit par la production de faisceaux de rayons X monochromatiques qui seront envoyés sur l'échantillon.

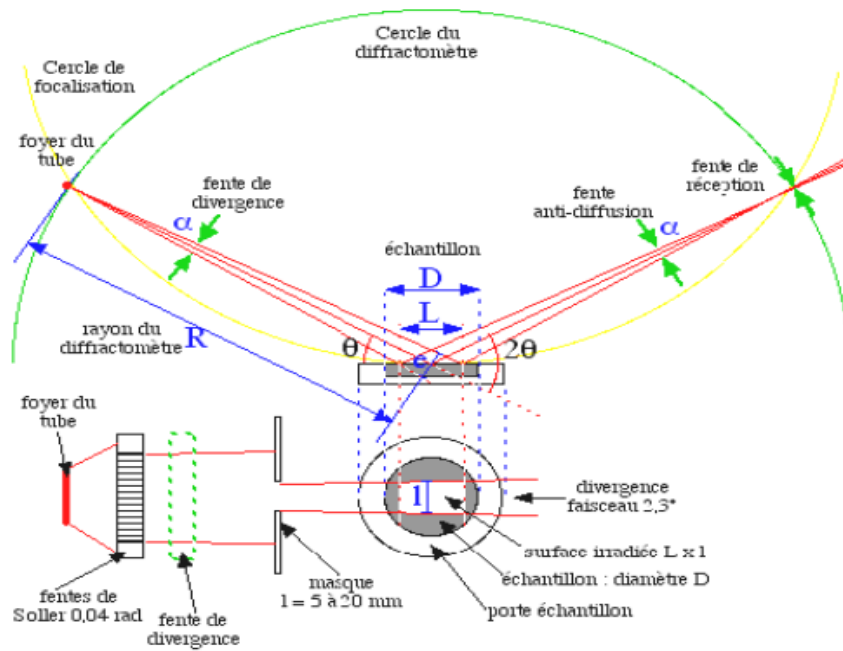


Figure II.16 : Principe d'un diffractomètre de rayons X [42].

Dans ce travail on a choisi d'utiliser le diffractomètre en configuration de Bragg-Brentano. Dans cette configuration, on positionne l'émetteur par rapport à l'échantillon à un angle θ qui tourne autour de son axe central. Le faisceau de longueur d'onde λ est monochromatique et sera envoyé sur la couche avec un angle d'incidence θ qui varie au cours de la mesure.

Les différentes phases cristallines de l'échantillon cristallin sont identifiées en analysant les positions ainsi que les intensités relatives de chaque pic observé dans le diffratogramme et en les comparant aux fiches JCPDS, ce qui permet de connaître à quel plan (hkl) correspond chaque pic en utilisant un logiciel couplant le groupe d'espace du réseau à la loi de Bragg.

Dans ce travail, nous avons utilisé un diffractomètre représenté sur la figure II.17 de type Rigaku Mini flex-II en géométrie de Bragg Brentano dont les conditions d'excitation sont une tension égale à 40 KV et un courant de 30 mA. Les échantillons sont analysés dans la gamme d'angle de 2θ dans l'intervalle $20-60^\circ$ avec un pas de $0,017^\circ$. De plus, nous avons utilisé la raie $K\alpha$ comme une radiation des rayons X et qui provient d'une anticathode en cuivre ($\lambda_{Cu K\alpha} = 1,54056 \text{ \AA}$).

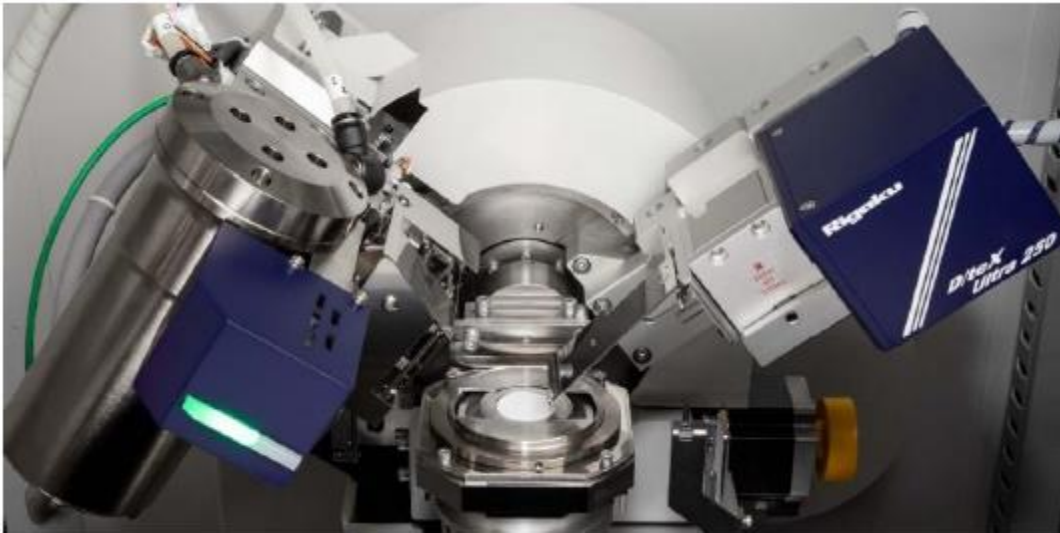


Figure II.17 : Diffractionmètre Rigaku Mini flex-II de type Bragg-Brentano.

La taille moyenne des cristallites est obtenue par plusieurs méthodes parmi lesquelles on peut citer la méthode de Scherrer [43] qui permet de calculer la taille moyenne des cristallites d'après la relation:

$$D = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{II.1}$$

D représente la taille des cristallites, β est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction considéré et θ sa position.

II.4.2 La microscopie électronique en transmission

C'est une technique de caractérisation qui consiste à faire passer un faisceau d'électrons à travers un échantillon très mince où il interagit avec ce dernier. Cette interaction conduit à la transmission du faisceau d'électrons ce qui permet d'obtenir des images de haute résolution [44]. Les informations topographiques acquises par la microscopie électronique en transmission sont utilisées pour la caractérisation structurale ainsi que l'identification de la forme des nanomatériaux : hexagonale, cubique ou lamellaire [45].

II.4.3 La microscopie électronique à balayage

Il s'agit d'une technique d'analyse de la surface et qui donne l'opportunité d'étudier à la fois la morphologie mais également la composition chimique des matériaux massifs et des couches minces [46]. Cette dernière révèle certaines propriétés à l'échelle microscopique en agrandissant les images obtenues en haute résolution comme la cristallographie et la taille des grains ou bien la forme et la composition des échantillons étudiés. Son fonctionnement se

base sur l'émission d'un faisceau électronique produit par une cathode et l'envoyé sur l'échantillon ainsi que la détection des signaux provenant d'une interaction entre ces électrons et l'échantillon.

Le microscope électronique à balayage (figure II.18) est composé essentiellement de:

- Un canon d'électron qui représente une source de génération des électrons;
- Une colonne qui permet le déplacement des électrons;
- Un dispositif de déflexion composé de plusieurs bobines de balayage;
- Un système de détection des électrons;
- Une chambre de l'échantillon;
- Un système d'ordinateurs qui permet d'afficher les images grâce aux systèmes de visualisation et de contrôler les faisceaux d'électrons.

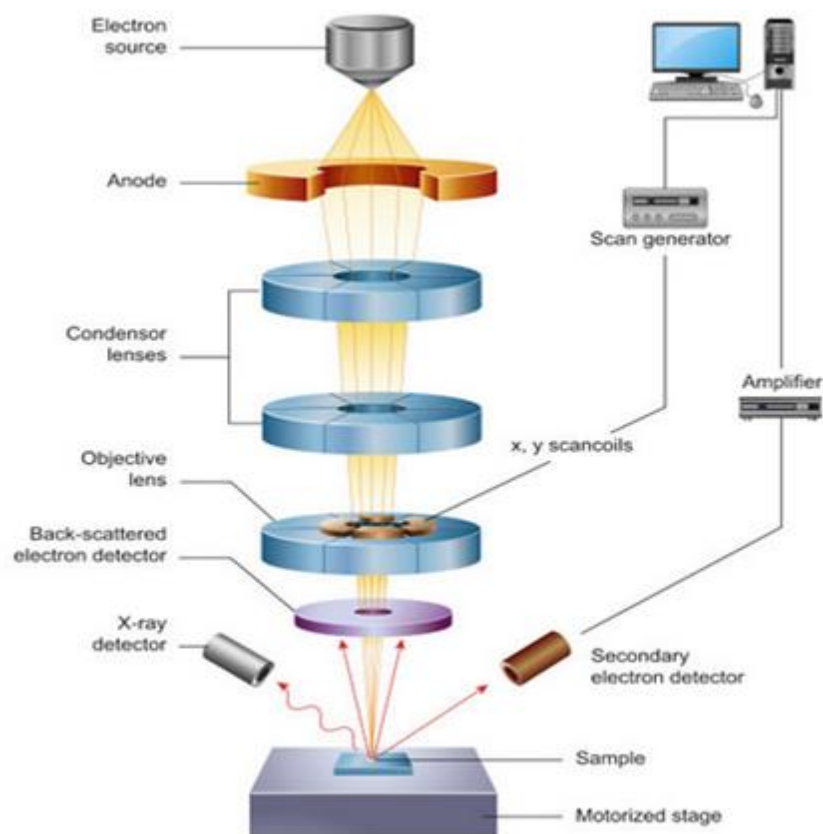


Figure II.18 : Schéma d'un microscope électronique à balayage [47].

L'interaction entre le faisceau électronique et l'échantillon conduit à des émissions de différentes sortes comme celle des électrons secondaires ou bien rétrodiffusés, l'émission des photons, ce qui produit le maximum d'informations. A titre d'exemple, une image de la

surface du matériau est produite pour l'émission des électrons secondaires avec un contraste topographique, tandis qu'avec les électrons rétrodiffusés les images sont obtenues avec un contraste chimique.

Nous avons utilisé dans notre travail la microscopie électronique à balayage de type Raith PIONEER (figure II.19) fonctionnant avec des tensions qui peuvent atteindre 30 KV.



Figure II.19 : Microscopie électronique à balayage de type 'Raith PIONEER'.

II.4.4 La microscopie à force atomique

C'est une technique qui permet de caractériser divers types de matériaux d'une manière non destructive sous leurs différentes formes et dans des milieux différents. Elle a été inventée en 1986 par G. Binnig et al [48]. La particularité de cette dernière est de permettre d'analyser la topographie des échantillons en trois dimensions avec une très haute résolution atomique. Elle donne la possibilité de recueillir le maximum d'informations sur la surface qui a été étudiée comme : la mesure des forces d'adhésion, l'étude tribologique et l'imagerie des composants de nature magnétique ou électrique.

Son principe de fonctionnement (figure (II.20)) consiste à mesurer les forces interatomiques de différentes natures : Van der Waals, d'attractions ou de répulsion qui s'appliquent entre les atomes constituant la surface de l'échantillon et une très fine pointe reliée à un levier flexible qui se déplace dans toutes les directions à l'aide d'un tube piézoélectrique, ce qui permet d'analyser l'échantillon en balayant sa surface.

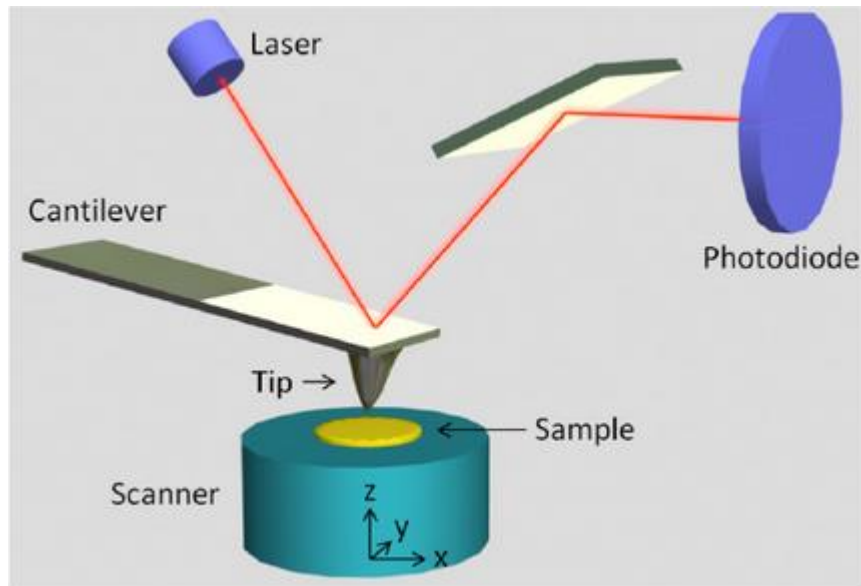
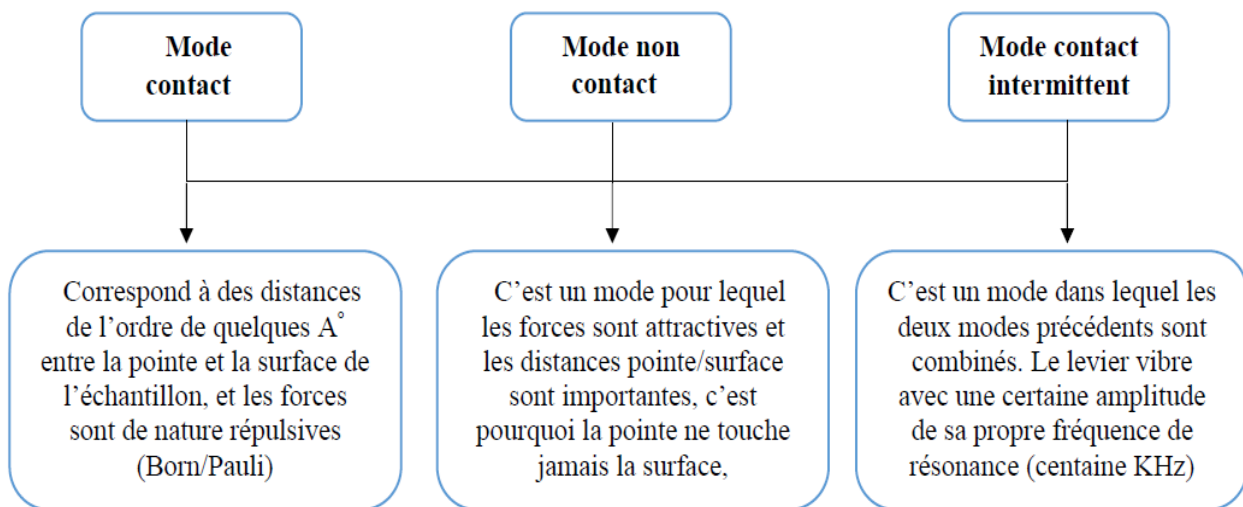


Figure II.20 : Illustration schématique des principes de l'AFM [49].

Il existe trois modes de fonctionnement d'une microscopie à force atomique comme le représente la figure II.21 :



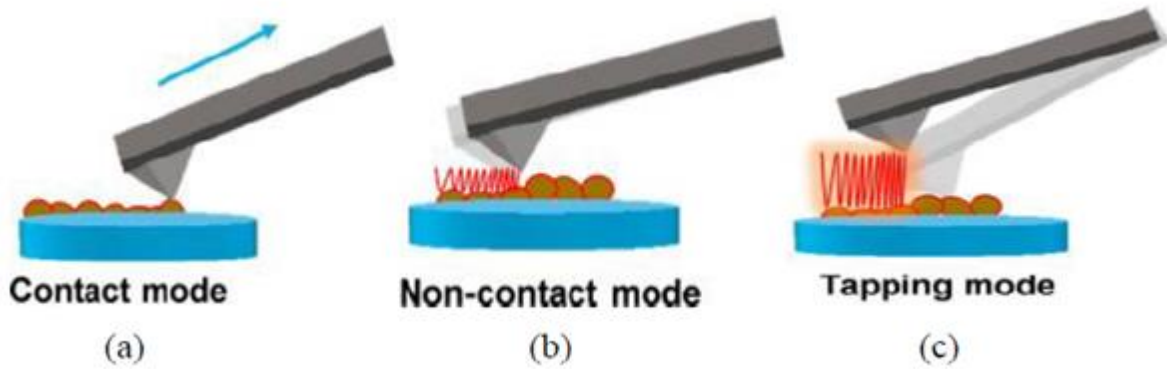


Figure II.21 : Les modes de fonctionnement d'une AFM [50].

Les mesures des variations de la hauteur d'un échantillon par rapport à sa hauteur moyenne offrent la possibilité de calculer sa rugosité de surface à l'aide de la microscopie à force atomique. On distingue deux sortes de rugosité : la rugosité R_a qui est une moyenne arithmétique tandis que la rugosité R_{rms} représente la moyenne quadratique qui est caractérisée par sa grande sensibilité de mesure en l'utilisant par rapport à R_a , c'est pourquoi elle est influencée par la largeur du pic ou bien par l'anomalie de la texture microscopique. Les valeurs de ces rugosités sont calculées par les relations suivantes [51]:

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |Y_i - Y_0| \quad \text{II.2}$$

$$R_{rms} = \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (|Y_i - Y_0|)^2 \right)^{1/2} \quad \text{II.3}$$

Sachant qu'au point i , la hauteur de l'échantillon est Y alors que Y_0 est sa hauteur moyenne sur la surface analysée.

Dans ce travail, nous avons utilisé en mode contact le microscope de force atomique Nanosurf Flex-AFM (figure II.22) constitué d'une pointe en nitrure de silicium et une tête de scanner de haute résolution $10 \times 10 \mu\text{m}^2$. Les mesures ont été réalisées à température ambiante en utilisant le logiciel Gwyddion.



Figure II.22 : Le système Nanosurf Flex-AFM.

II.4.5 La spectrophotométrie UV-visible-NIR

La spectrophotométrie UV-visible-NIR est une méthode de caractérisation non-destructive simple et rapide qui permet d'étudier les propriétés optiques de la matière telle que sa transmittance lorsqu'elle interagit avec des radiations lumineuses qui s'étalent du domaine UV-visible au proche infrarouge. Son principe de fonctionnement consiste à envoyer des rayons lumineux à l'échantillon qu'on souhaite analyser, et de calculer par la suite leur intensité ou ils seront séparés avant même d'atteindre la couche mince dont une partie est utilisée comme référence tandis que la deuxième passera à travers l'échantillon. Certaines caractéristiques optiques comme l'énergie du gap ou l'indice de réfraction peuvent être déterminés en traçant la variation de quelques paramètres comme la transmittance, l'absorbance ou encore la réflectance en fonction de la longueur d'onde permettant ainsi d'obtenir le spectre UV-visible.

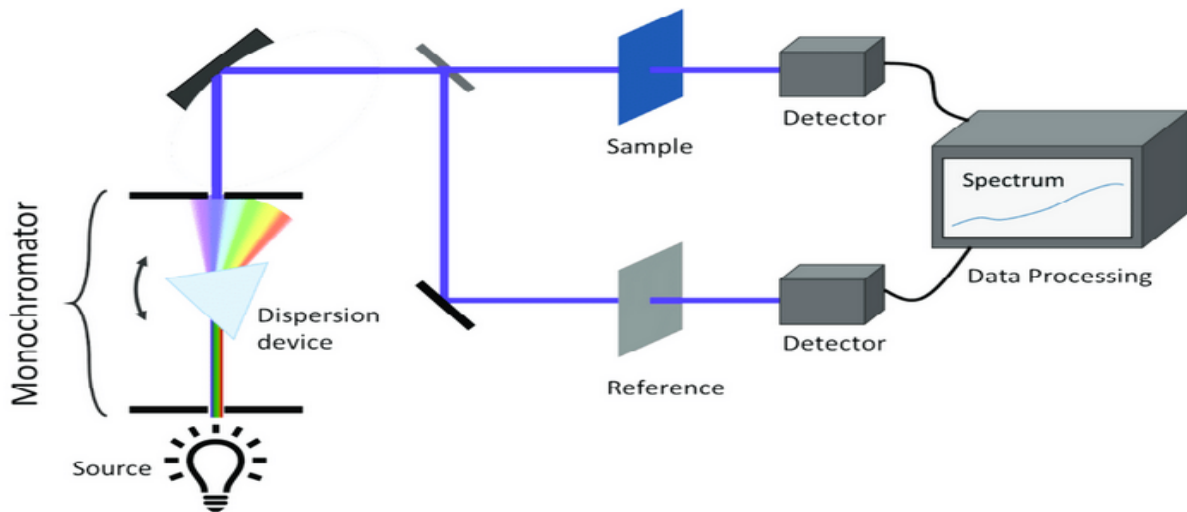


Figure II.23 : Schéma d'un spectrophotomètre UV-visible-NIR [52].

Le spectrophotomètre UV-visible-NIR (figure II.23) est composé de plusieurs éléments dont on peut citer :

- **Une source** : c'est une lampe qui permet de fournir des radiations lumineuses dans tout le spectre UV-visible-NIR.
- **Un monochromateur** : divise le rayonnement polychromatique.
- **Un diviseur de faisceau** : il divise la radiation monochromatique en deux faisceaux.
- **Un détecteur** : permet d'obtenir un courant électrique grâce à la conversion de la lumière.

La figure II.24 montre la transmission de la lumière d'un film sur un substrat transparent. On observe que pour que la lumière incidente atteigne le capteur du spectrophotomètre, elle doit traverser le film mince déposé sur le substrat, ensuite dépasser l'interface substrat/air.

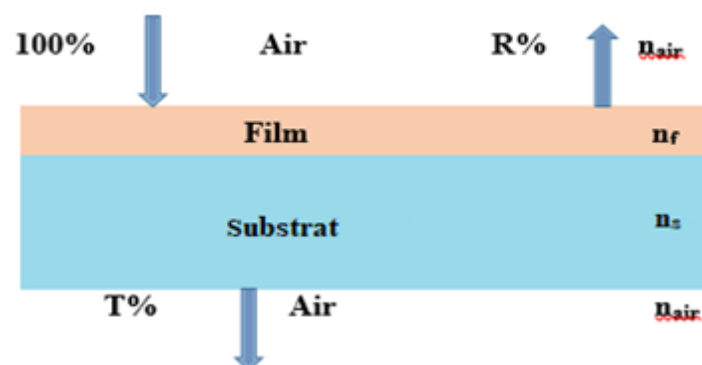


Figure II.24 : Transmission de la lumière d'un film élaboré sur un substrat.

Les propriétés optiques des monocouches AZO et des multicouches AZO/Ag/AZO a été réalisée en utilisant un spectrophotomètre Safas UVmc² UV-Visible qui fonctionne dans la gamme de longueur d'onde comprise entre 200-1100 nm (figure II.25).



Figure II.25 : Spectrophotomètre Safas UVmc² UV-Visible.

II.4.6 La spectroscopie de photoluminescence

Il s'agit d'un procédé de caractérisation des matériaux semi-conducteurs et des isolants d'une manière non-destructive sous l'effet d'une excitation optique. Plusieurs caractéristiques optiques comme l'énergie du gap, la densité des états de la surface et l'existence des impuretés peuvent être déterminer à partir du spectre de photoluminescence du matériau excité [53].

Son fonctionnement (figure II.26) consiste à soumettre l'échantillon à une source lumineuse (laser ou lampe) d'une énergie supérieure au gap optique ce qui provoque une création de paires électrons-trous en déplaçant à partir de la bande de valence des électrons excités vers la bande de conduction. Le retour de l'électron excité vers un niveau d'énergie inférieure conduit à sa recombinaison avec un trou, il résulte de cette recombinaison l'émission d'un photon conduisant au phénomène de photoluminescence.

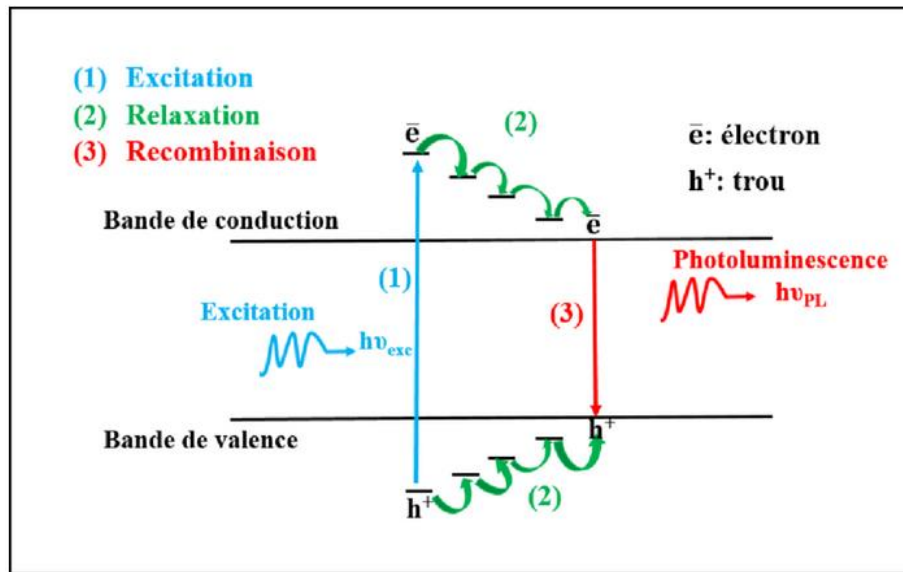


Figure II.26 : Principe de la photoluminescence [54].

Nous avons utilisé dans le cadre de ce travail, un spectrofluorophotomètre SHIMADZU RF-6000 (figure II.27) excité avec une longueur d'onde égale à 350 nm.



Figure II.27 : Le spectrofluorophotomètre SHIMADZU RF-6000.

II.4.7 Mesures par effet Hall

Il s'agit d'une technique de caractérisation qui contribue à la détermination des propriétés électriques et qui a été inventé en 1879 par le physicien américain Edwin Herbert Hall [55]. La mesure directe de certaines propriétés notamment la résistivité électrique, la densité et la mobilité des porteurs mais également la constante de Hall qui selon le type de porteurs (électrons ou trous), son signe varie est possible grâce à cette méthode. L'effet Hall apparait lorsque le courant électrique I traverse un barreau d'un semi-conducteur ou d'un

conducteur et doit également être soumis à un champ magnétique B perpendiculaire au sens du courant. Ceci conduit à l'apparition d'une tension proportionnelle au courant et au champ magnétique appelée tension de Hall V_H sur les faces latérales du barreau. La densité des porteurs est calculée en utilisant l'expression de la tension de Hall:

$$V_H = \frac{R_H}{t} I B \quad \text{II.4}$$

$$R_H = \frac{1}{nq} \quad \text{II.5}$$

Sachant que R_H représente la constante de Hall, t l'épaisseur de la couche, I l'intensité du courant, B l'intensité du champ magnétique, n la densité des porteurs et q la charge élémentaire.

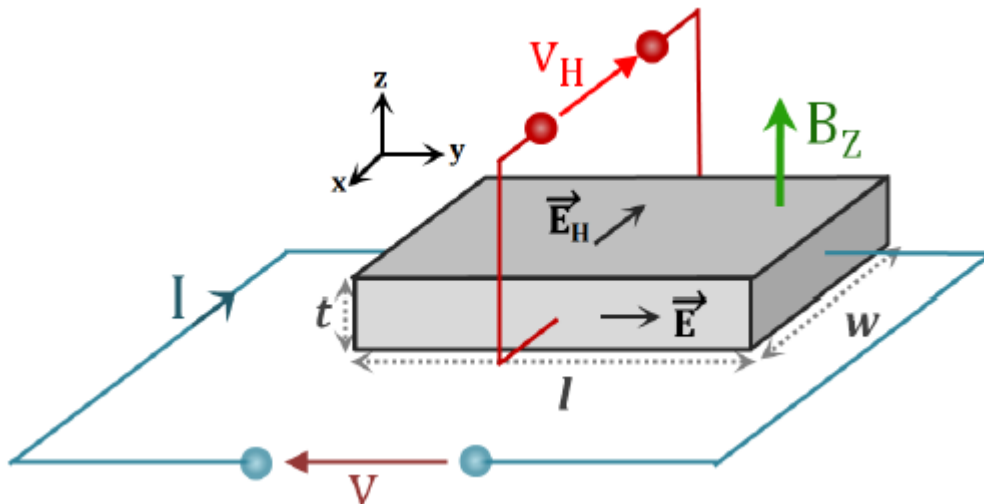


Figure II.28 : Principe de fonctionnement d'une sonde à effet Hall [56].

Les mesures d'effet Hall ont été effectuées à température ambiante en utilisant le système HMS 5300 d'ECOPIA représenté sur la figure II.29 qui fonctionne en géométrie de Van der Pauw avec une plage de température comprise entre 77-350 K. Sur la surface de l'échantillon, les contacts électriques ont été faites par pression avec 4 pointes en or formant un carré d'une taille idéale d'au moins 5x5 mm. Les résultats de cette caractérisation ont été obtenus en excitant l'échantillon avec un courant de 1 mA et un champ magnétique d'une intensité égale à 0,55 T.



Figure II.29 : Le système HMS 5300 d'ECOPIA.

II.5 Conclusion

L'utilisation des films minces et des structures multicouches dans divers domaines d'application nécessite une élaboration de qualité ainsi qu'une caractérisation de ces derniers. C'est dans ce contexte que nous avons consacré ce chapitre à ces deux volets pour les films d'AZO et les multicouches AZO/Ag/AZO préparés par la technique de pulvérisation cathodique magnétron RF en configuration confocale sur différents types de substrats. Dans une première partie, nous avons décrit quelques méthodes de dépôt des couches minces par voie physique ou nous nous sommes intéressés en particulier à la pulvérisation magnétron RF qu'on a utilisé dans le cadre de notre travail. Le système, les procédures expérimentales et les divers paramètres de préparations des échantillons ont été exposés dans la seconde partie. En dernier de ce chapitre, les méthodes de caractérisation des monocouches AZO et des multicouches AZO/Ag/AZO utilisées pour étudier leurs différentes propriétés structurales, morphologiques, optiques, de photoluminescence et électriques ont été décrites.

Les résultats issus de cette étude seront présentés et discutés dans les deux chapitres qui suivent.

CHAPITRE III :

Caractéristiques des couches minces d'AZO : Impact du substrat et du traitement thermique

CHAPITRE III :

Caractéristiques des couches minces d'AZO : Impact du substrat et du traitement thermique

III.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous étudierons l'impact du substrat et du traitement thermique sur les diverses caractéristiques des couches minces d'AZO élaborées à température ambiante sur verre et quartz en utilisant la technique de pulvérisation magnétron RF. Nous avons précédemment mentionné et décrit toutes les méthodes de caractérisations employées au cours de ce travail et qui nous ont permis de déterminer les contraintes internes, la direction de croissance cristallographique ainsi que la taille des cristallites. On a pu également examiner une analyse morphologique et topographique pour observer d'une part, la texture de surface et d'autre part, pour déterminer la rugosité de surface. De plus on a évalué la transmission et calculer le gap optique et la luminescence des couches minces d'AZO, et enfin nous avons collecter les principales caractéristiques électriques de nos films. L'objectif primordiale de notre étude est d'identifié les types de substrat et la température du traitement thermique les plus appropriés pour produire des couches minces d'AZO de qualité supérieure destinées à des applications dans des domaines particuliers comme l'optoélectronique.

III.2 Résultats et discussions

III.2.1 Caractérisation structurale

III.2.1.1 Analyse par diffraction des rayons X

Nous avons utilisé la méthode de diffraction des rayons X dans notre travail sur la plage d'angle $\theta/2\theta$ afin d'analyser la structure de nos échantillons. Cette dernière nous a offert la possibilité de déterminer l'orientation et la taille des cristallites mais également la nature des contraintes présentes dans les films AZO. La figure III.1 montre les diagrammes de diffraction des films AZO déposés à température ambiante et recuits à 400°C sur verre et quartz. Cette figure indique que tous les films présentent une structure hexagonale de type wurtzite avec un pic dominant correspondant au plan (002) de ZnO mais également une orientation privilégiée de l'axe c qui est perpendiculaire à la surface des substrats. On

remarque également l'absence de pics supplémentaires correspondants à l'aluminium ou d'autres phases ce qui peut être expliqué par le fait que dans le réseau hexagonal, les atomes d'Aluminium ont été substitués par les atomes de Zinc où bien que les atomes d'Al ont occupé les sites interstitiels de ZnO [1]. De plus, nous observons que la nature du substrat ainsi que le traitement thermique effectué ont un impact sur l'intensité du pic. En effet, les couches minces d'AZO déposées sur les substrats de quartz à température ambiante et recuites à 400°C révèlent une intensité du pic (002) plus forte par rapport à celles déposées sur verre. Le traitement thermique à 400°C a provoqué une élévation de l'intensité du pic (002) des films AZO déposés sur quartz comparée à celle des films déposés à température ambiante, ce qui est dû à l'amélioration de la qualité cristalline. Cependant, pour les films AZO déposés sur verre et quartz et recuits à 400°C, nous observons en plus du pic (002), les pics des plans (100), (101) et (102) et qui sont caractérisés par une plus faible intensité de diffraction correspondants à la structure hexagonale wurtzite. Des résultats similaires ont été rapporté par Dejam et al [2], où ils ont observé que pour les films AZO recuits à 400°C dans une atmosphère d'argon, des pics de diffraction supplémentaires apparaissent et qui sont relatifs aux plans (100) et (101) d'une plus faible intensité ceci a été expliqué par l'augmentation de l'énergie de surface des grains engendrée par le traitement thermique [2].

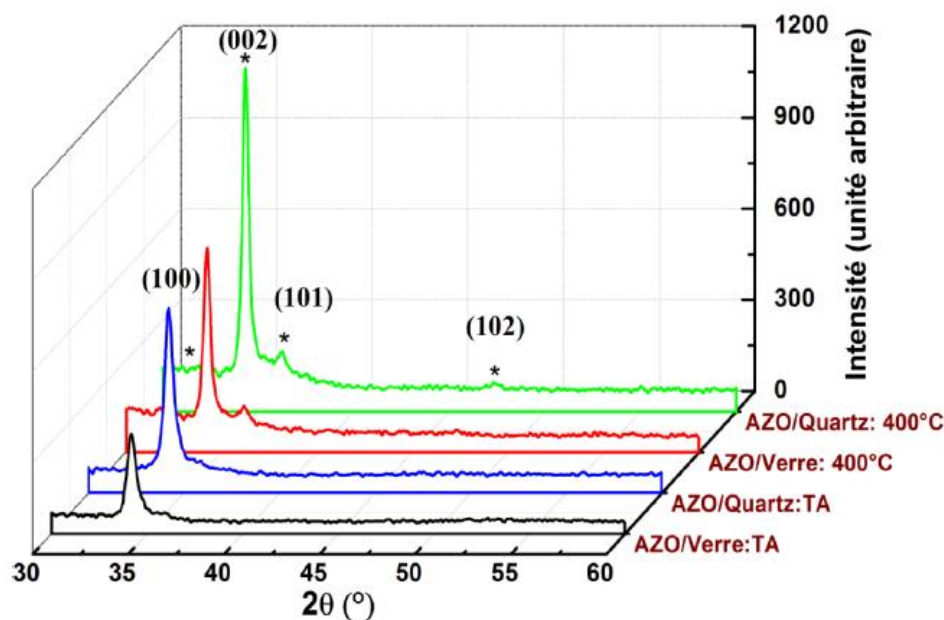


Figure III.1 : Diffractogrammes (RX) des couches minces d'AZO déposées sur verre et quartz non recuites et recuites à 400°C.

III.2.1.2 Calcul des paramètres structuraux

Dans le but d'approfondir notre étude structurale des films minces AZO, nous avons analysé l'impact du substrat et du traitement thermique sur le paramètre de la maille (c), la contrainte résiduelle (σ), la largeur à mi-hauteur (FWHM) et la taille moyenne des cristallites (D) du pic de diffraction le plus intense (002). On a obtenu ces résultats en utilisant les équations provenant de la loi de Bragg [3], la formule de Scherrer [4] et le modèle de d'analyse des contraintes biaxiales [5] :

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

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

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

$c_0 = 5,2066 \text{ \AA}$ est définie comme étant le paramètre de maille d'un film de ZnO dénué de contraintes alors que c représente le paramètre de maille de la couche d'AZO déposée, λ la longueur d'onde de la radiation incidente Cu $K\alpha$, β est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction des rayons X localisé à 2θ .

Le Tableau III.1 regroupe les résultats de l'étude de l'impact du substrat et du traitement thermique sur les paramètres structuraux des films AZO.

Tableau III.1 : Position du pic (002), paramètre de maille (c), FWHM, taille de cristallite (D) et contrainte résiduelle (σ) des films AZO non recuits et recuits à 400°C déposés sur des substrats de verre et de quartz.

| Type de substrat | Température de recuit (°C) | $2\theta_{(002)}$ (°) | c (Å) | FWHM ₍₀₀₂₎ (°) | $D_{(002)}$ (nm) | σ (GPa) |
|------------------|----------------------------|-----------------------|---------|---------------------------|------------------|----------------|
| Verre | RT | 34,16 | 5,2454 | 0,66 | 12,6 | -1,736 |
| Quartz | RT | 34,21 | 5,2379 | 0,63 | 13,2 | -1,401 |
| Verre | 400 | 34,25 | 5,2320 | 0,48 | 17,3 | -1,136 |
| Quartz | 400 | 34,31 | 5,2231 | 0,42 | 19,8 | -0,738 |

Comme nous pouvons le constater, tous les films AZO présentent une contrainte résiduelle compressive en raison de son signe négatif. De plus, lorsque la température augmente à 400°C, le pic (002) se déplace d'une façon légère vers des angles supérieurs 2θ en se rapprochant de la valeur standard de ZnO où $2\theta=34,42^\circ$ [6]. Ce phénomène est dû à la

substitution des ions de Zinc par ceux d'Aluminium mais aussi par la diminution des contraintes sous l'effet du recuit [7,8].

Pour les couches minces déposées sur les deux substrats, le décalage du pic (002) de $34,16^\circ$ à $34,21^\circ$ et de $34,25^\circ$ à $34,31^\circ$ signifie que les valeurs du paramètre de maille c et la contrainte en compression ont diminué en raison des changements dans la taille des grains qui a augmenté tandis que les défauts d'oxygène dans la structure ont diminué. Il est à noter, que quel que soit la température de dépôt, les films AZO déposés sur des substrats en quartz présentent les valeurs de la contrainte résiduelle en compression les plus basses. Les résultats obtenus concernant la présence de la contrainte en compression pour les couches minces d'AZO déposées par la technique de pulvérisation cathodique RF sont en bonne conformité avec les travaux rapportés dans la littérature [7,9]. En outre, l'impact du substrat et du traitement thermique sur la taille des cristallites des films AZO a été également observé dont les valeurs les plus élevées sont présentées par les couches minces déposées sur quartz à température ambiante et à 400°C et qui sont égales à 13,2 et 19,8 nm comparées à celles déposées sur verre 12,6 et 17,3 nm respectivement. On peut expliquer cette augmentation dans la taille des cristallites après avoir effectué le processus du traitement thermique par l'amélioration de la stœchiométrie [2] ce qui induit une croissance de l'orientation selon l'axe c . Un tel comportement met en évidence que les meilleures propriétés structurales sont présentées par les films AZO déposés sur quartz et recuits à 400°C .

D'après les études effectuées auparavant, la qualité des cristaux s'est améliorée pour les films recuits à des températures inférieures à 600°C ce qui implique le déplacement des dislocations et d'autres types de défauts [7,10]. Ceci est en bon accord avec nos résultats.

III.2.2 Caractérisation morphologique et topographique de surface

III.2.2.1 Analyse par la microscopie électronique à balayage

A l'aide de la microscopie électronique à balayage, nous avons étudié l'impact du substrat et du traitement thermique sur la morphologie des films AZO déposés sur verre et quartz a été réalisée par. D'après la figure III.2, on observe que les couches minces d'AZO sont caractérisées par une surface homogène et dense, constituée de grains nanométriques ayant une forme sphérique où quasi-sphérique. D'autre part, le recuit des films AZO déposés sur quartz et verre entraîne une distribution plus uniforme des grains ainsi qu'une augmentation dans leur taille. On peut attribuer cette amélioration de l'état de surface après le recuit aux phénomènes de coalescence des petits grains ce qui est en bonne conformité avec la

littérature [11]. La structure des couches d'AZO déposées sur quartz à température ambiante et recuites à 400°C est caractérisée par une taille de grains plus élevée comparée à celles déposées sur verre. Ces résultats concordent parfaitement avec ceux obtenus par DRX.

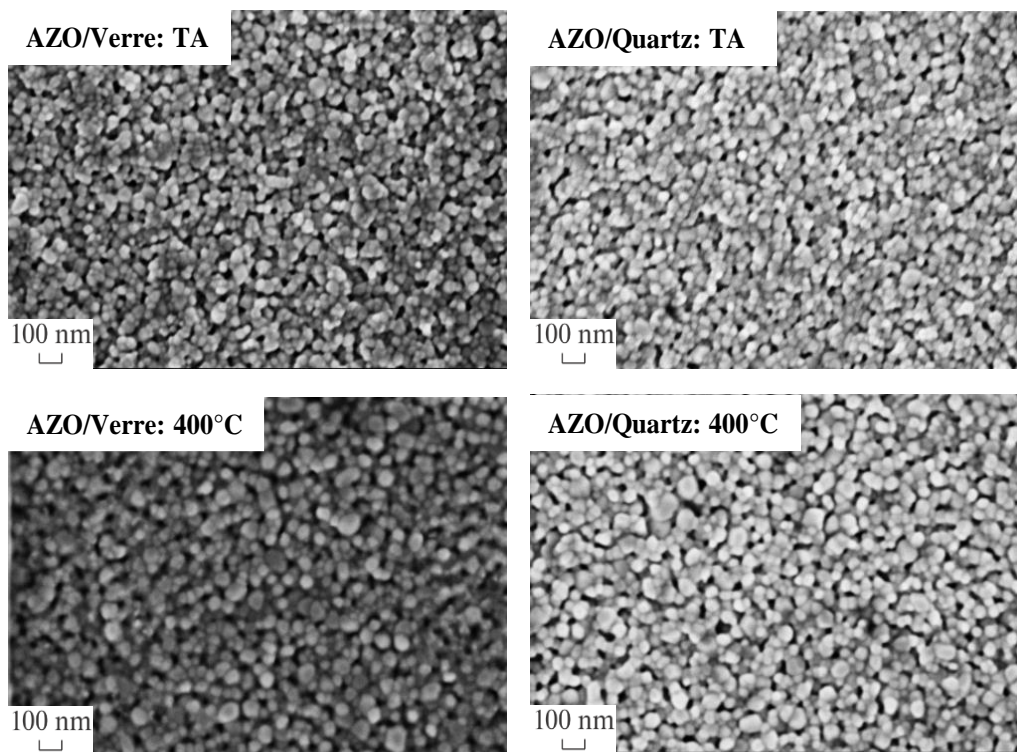


Figure III.2 : Micrographies MEB des films AZO non recuits et recuits à 400°C déposés sur verre et quartz.

III.2.2.2 Analyse par le microscope à force atomique

Nous avons calculé la rugosité et étudié la topographie de surface des films AZO déposés à température ambiante et recuits à 400°C sur verre et quartz en utilisant le microscope à force atomique. Les images topographiques 2D de taille $2\mu\text{m}\times 2\mu\text{m}$ obtenues au cours de notre analyse sont illustrées sur la figure III.3.

On a pu clairement constater l'impact du substrat et du traitement thermique. En effet, les films déposés à température ambiante sur verre ont une valeur de rugosité de surface égale à 1,55 nm et qui est supérieure à celle des films déposés sur quartz (1.44 nm), ce qui indique que ces derniers possèdent une surface plus lisse. Dans le cas des films recuits à 400°C, on observe une augmentation de la valeur de rugosité à 2,89 et 2,27 nm pour ceux déposés sur verre et quartz respectivement. Cette rugosité de surface s'accroît en effectuant un traitement thermique en raison de la croissance des grains des films AZO qui contiennent des particules

de plus petite taille. Il convient de souligner que les films AZO déposés sur quartz à température ambiante et à 400°C nous ont permis d'obtenir les valeurs les plus basses de rugosité. Ceci peut être lié à la meilleure cristallinité de ces derniers comparés à ceux déposés sur verre ce qui est en bon accord avec l'étude de D. Mendil et al [12] qui ont remarqué que les valeurs de la rugosité les plus faibles ont été obtenues dans le cas où les films ZnO ont été déposés sur quartz par rapport à ceux déposés sur verre en utilisant le procédé de pulvérisation cathodique radiofréquence. B.D. Ngom et al [13], B.D. Ngom et al [14], T. Sechogela et al [15] ont révélé que divers facteurs ont un impact important sur la rugosité de surface des couches minces d'oxyde de zinc comme la température de recuit.

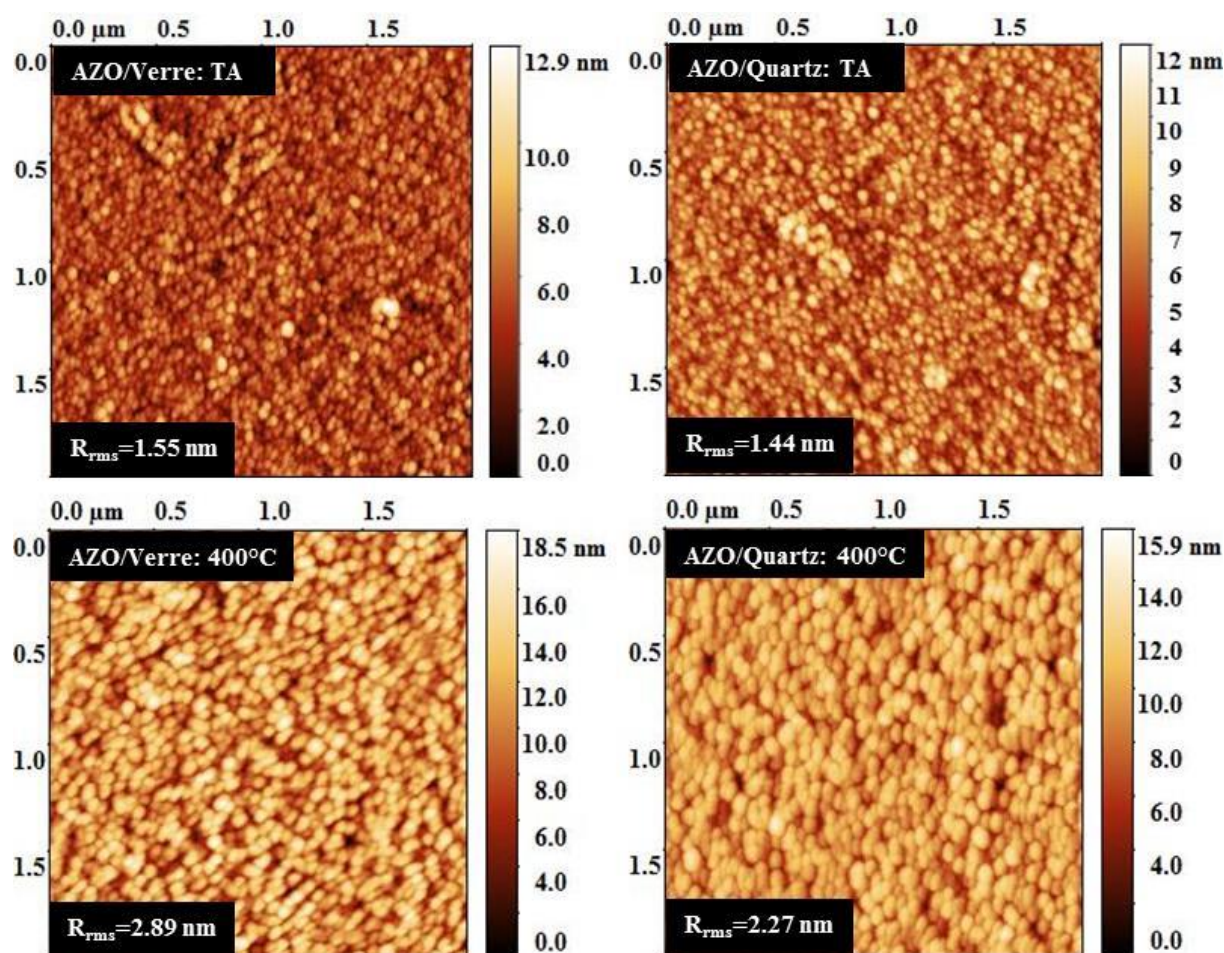


Figure III.3 : Images AFM des couches minces d'AZO non recuites et recuites à 400°C préparées sur verre et quartz.

III.2.3 Caractérisation des propriétés optiques et de luminescences

Pour étudier l'impact de la nature du substrat et du traitement thermique sur certaines caractéristiques optiques de nos films AZO, on les a déposés sur verre et quartz à température ambiante et recuits à 400°C.

III.2.3.1 Evaluation de la transmission optique

La figure III.4 montre le spectre de transmittance UV-visible-IR dans la gamme de longueurs d'onde comprise entre 200-1050 nm des films AZO déposés sur verre et quartz à température ambiante et ceux recuits à 400°C. D'après les résultats obtenus, les couches minces déposées à température ambiante sur verre et quartz révèlent une transmittance moyenne dans le domaine du visible (400-700 nm) d'environ 79,20% et 77,02% respectivement. Lorsque les films sont recuits à 400°C, les valeurs de la transmission sont 84,31% et 82,62% pour les films déposés sur verre et quartz respectivement. On peut constater que le processus du traitement thermique a contribué à la minimisation des défauts dans les films AZO et donc une amélioration de leur qualité cristalline ce qui se traduit par l'augmentation de la transmission optique avec la température de recuit [16]. Dans la littérature [17], des résultats identiques ont été mentionnés.

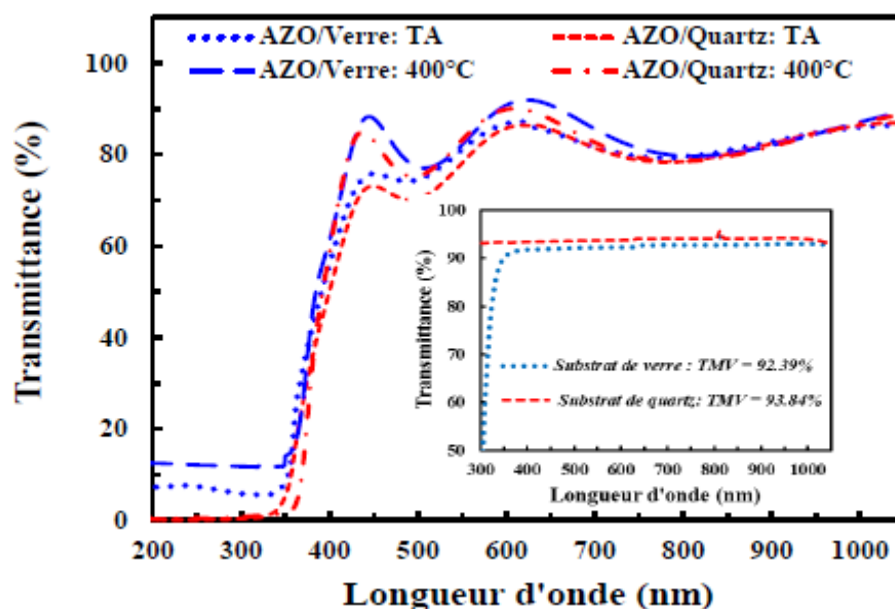


Figure III.4 : Variation de la transmittance optique, en fonction de la longueur d'onde, des couches minces d'AZO non recuites et recuites à 400°C préparées sur verre et quartz.

De plus, la meilleure transmittance optique est obtenue en déposant les films sur verre, peu importe la température. Cela peut être associé à la plus large taille des grains dans les couches déposées sur quartz comparées à celles sur verre, ce qui a été confirmé également par G.A. Velázquez-Nev' et al [18].

III.2.3.2 Détermination du gap optique

Le gap optique peut être calculé selon deux possibilités en utilisant les spectres de transmittance des films. La première consiste à déterminer E_g en utilisant le modèle simple de Tauc qui nécessite une mesure très précise de l'épaisseur et du coefficient d'absorption ou pour les semi-conducteurs modifiés les valeurs de E_g ont un risque de sous-estimation ou de surestimation [19,20]. La seconde offre la possibilité d'obtenir des résultats plus précis en dérivant la transmittance en fonction de l'énergie (dT/dE) [21], puisqu'elle ne nécessite pas la connaissance de l'épaisseur des couches minces, ce qui a été approuvé par plusieurs auteurs [22,23].

Pour garantir la fiabilité des résultats obtenus, nous avons utilisé dans ce travail les deux méthodes. Les courbes de variation de dT/dE des couches minces d'AZO élaborées à température ambiante et à 400°C sur verre et quartz sont illustrées sur la figure III.5. D'après cette dernière, On constate que la nature du substrat et le traitement thermique ont un impact sur la valeur de l'énergie de la bande interdite. En effet, on remarque que d'une part, et sous l'effet du traitement thermique, l'énergie de la bande interdite diminue de 3,44 eV à 3,31 eV et de 3,43 eV à 3,30 eV pour les couches minces préparées sur verre et quartz respectivement. D'une part, les films déposés sur quartz ont les valeurs les plus faibles du gap par rapport à ceux déposés sur verre. On peut expliquer ces observations par le fait que la cristallinité s'est améliorée, les cristallites se sont développées mais également à l'effet de Burstein-Moss [24,25].

Un décalage de la bande interdite vers le rouge et une augmentation de la taille des grains ont été observés par Mendil et al [12] et Ganesh [26] pour des couches minces de ZnO préparées par pulvérisation magnétron RF et celle d'AZO élaborées par sol-gel. On se basant sur la littérature, le traitement thermique réduit les contraintes et la densité des défauts et donc la cristallinité s'améliore mais aussi la taille des cristallites augmente, ce qui entraîne une baisse dans l'énergie de la bande interdite [27,28].

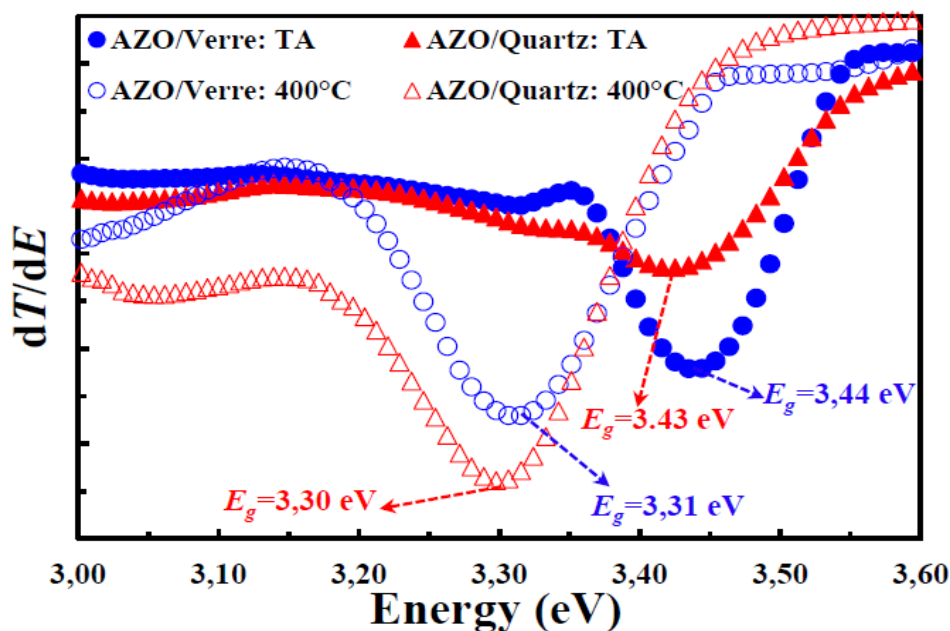


Figure III.5 : Détermination du gap optique, par la méthode de la dérivée de la transmittance par rapport à l'énergie, des films AZO non recuits et recuits à 400°C déposés sur verre et quartz.

De plus, nous avons également employé la relation de Tauc [19] $(ah\nu)^2 = A (h\nu - E_g)$ pour s'assurer de la crédibilité des valeurs du gap optique. Dans cette expression a représente le coefficient d'absorption, h la constante de Planck, ν la fréquence du photon, A une constante et $h\nu$ l'énergie du photon.

Comme on peut le voir d'après la figure III.6 qui montre les variations de $(ah\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ des couches minces d'AZO préparées à température ambiante et recuits à 400°C sur verre et quartz, les valeurs du gap optique à température ambiante sont de 3,40 pour celles déposées sur verre et 3,39 eV pour celles qui ont été déposées sur quartz, tandis que pour les films recuits à 400°C, on remarque que E_g diminue à 3,27 et 3,26 eV. De plus, on observe une variation linéaire des courbes de Tauc, ce qui confirme que les couches minces d'AZO sont des semi-conducteurs qui possèdent un type de transition directe. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par la méthode de dT/dE .

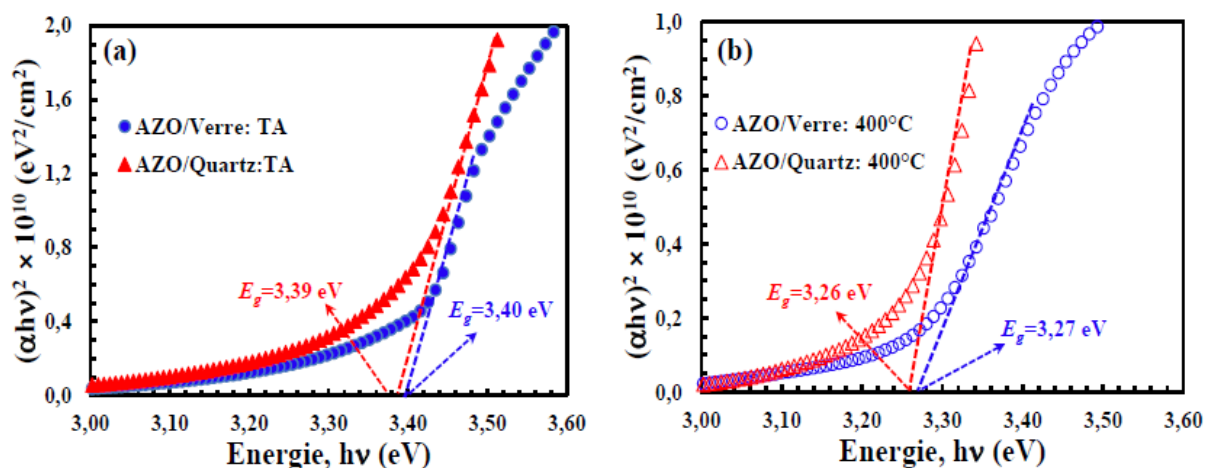


Figure III.6 : Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ des films AZO déposés sur verre et quartz: (a) non recuits et (b) recuits à 400°C.

III.2.3.3 Etude de la photoluminescence

La figure III.7 illustre les spectres de photoluminescence de nos films AZO qui ont été préparés à température ambiante et recuits à 400°C sur verre et quartz.

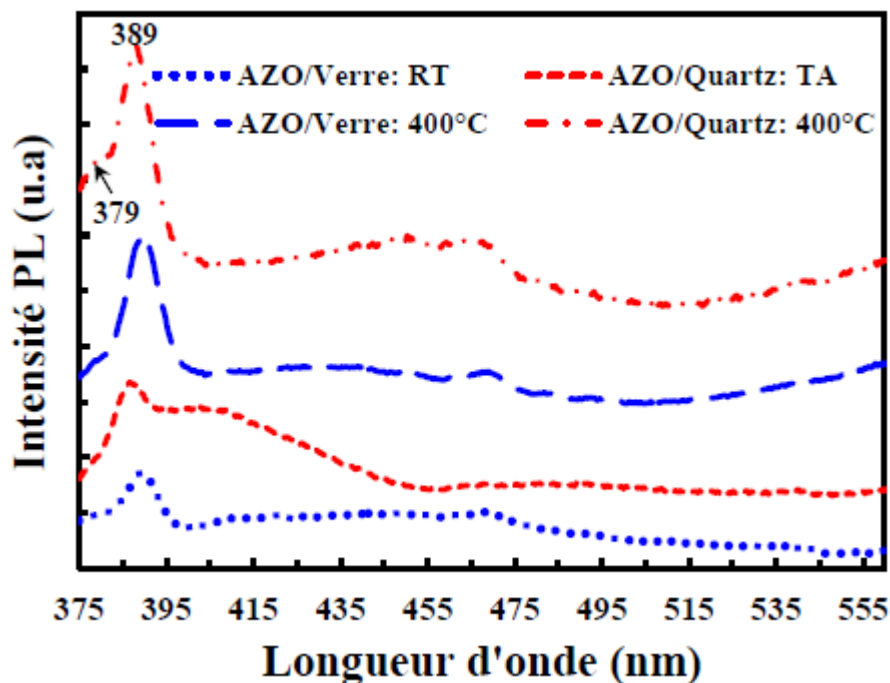


Figure III.7 : Spectres de PL des couches minces d'AZO non recuites et recuites à 400°C déposées sur verre et quartz.

Comme on peut le voir, tous les films présentent une émission intense localisée à 389 nm, une bande à 379 nm et une émission dans le domaine du visible. Comparé aux films non recuits, on remarque que l'émission excitonique des films recuits s'est légèrement décalée vers le rouge, ce qui peut être attribué aux changements de la taille des grains [29]. La présence du pic localisé à 389 nm peut provenir de l'émission d'un exciton neutre lié au donneur tandis que la recombinaison des excitons libres provoque la présence d'une bande du côté énergétique le plus haut (3,27 eV), par contre l'émission de niveau de défaut entraîne une émission visible [30]. La bande de photoluminescence UV est généralement due à ce qu'on appelle l'émission de bord de la bande et qui signifie la recombinaison des électrons qui se retrouve au niveau excitonique avec les trous localisés dans la bande de valence.

De plus, on remarque que l'intensité de l'émission visible est très faible comparée à l'émission UV sauf pour les échantillons qui ont été élaborés à température ambiante sur quartz où on constate la présence d'une émission violette intense. Il est à noter que la nature du substrat et le traitement thermique ont un impact important sur l'émission des films AZO. En effet, les films préparés sur quartz ont des intensités d'émission plus élevées que ceux déposés sur verre. D'autre part, le processus du traitement thermique à une température égale à 400°C a conduit à une élévation dans la densité des excitons libres ainsi qu'une amélioration de la cristallinité ce qui a été traduit par l'augmentation de l'émission UV [31]. Il a été également rapporté que le recuit des films AZO favorise la recombinaison radiative en raison de la migration des défauts ponctuels aux joints de grains ainsi qu'aux surfaces des films mais aussi cela contribue à la passivation des états de défauts et à la suppression des centres de défauts [32].

La figure III.8 (a-d) illustre les spectres de photoluminescence séparément et en détails de tous les échantillons pour mieux comprendre notre étude. D'après cette figure, il s'avère que l'émission de photoluminescence se localise dans la région du visible et qui est liée aux émissions de niveau de défaut ou ces dernières sont influencées à la fois par la nature du substrat mais également par le traitement thermique. D'après C.H. Ahn et al [33], les techniques et les diverses conditions de dépôt ont un impact sur les émissions des niveaux profonds des couches minces de ZnO. La corrélation entre la densité des défauts de surface ou des lacunes, des interstitiels et la nature du substrat et le traitement thermique s'est manifestée par les changements observés dans l'émission des couches minces d'AZO [34,35]. On observe aussi que les films préparés à température ambiante sur quartz, ont une émission de niveau de défaut dominée par une émission violette à 400 nm, tandis que ceux préparés sur

verre le pic s'est décalé vers 416 nm. Il est à noter que pour les films AZO et ZnO, les différentes longueurs d'onde sont attribuées à l'émission violette. En effet, pour ZnO un léger décalage de l'émission violette de 413 nm à 424 nm est observé [36] pendant l'oxydation lorsque la pression d'oxygène augmente à des conditions plus élevées. D'après la littérature [37,38,39], l'émission violette des films ZnO est dû aux interstitiels de zinc (Zn_i) alors que pour AZO déposés par la technique de pulvérisation RF [38], l'émission violette observée a été attribuée aux transitions des électrons présents dans Zn_i et des niveaux d'interstitiels de zinc qui se prolongent jusqu'au sommet de la bande de valence. Un pic violet localisé à 400 nm est uniquement observé pour les films ZnO dopés par l'aluminium [37], lié à la substitution des atomes de zinc par les atomes d'aluminium. C.H. Ahn et al [33] ont rapporté qu'avec l'augmentation de la pression partielle d' O_2 et la transition à partir de bande des niveaux de Zn_i en se dirigeant vers la bande de valence provoque une baisse de l'intensité du pic correspondant à l'émission violette.

Il est important de souligner que les interstitiels de zinc dans ZnO déposé, ou ces derniers représentent les donneurs sont les défauts dominants en raison de leur plus faible énergie de formation par rapport aux autres défauts [40]. En s'appuyant sur ce qui a été rapporté en littérature, on peut assurer que les films AZO qui ont la plus haute densité des défauts de Zn_i sont ceux qui ont été préparés sur quartz.

Aux basses températures, les films AZO déposés peuvent avoir plus de défauts de joints de grains, et donc la luminescence violette est liée aux transitions radiatives des niveaux Zn_i intervenant à la bande de valence comme des pièges d'interface des joints de grains [41,42]. De plus, l'augmentation des lacunes de zinc observée et la diminution des interstitiels de Zn sont peut-être les responsables du décalage de l'émission violette vers des longueurs d'onde plus élevées pour les films déposés sur verre [36].

Selon la figure 8 (a), (c) et (d), on observe l'apparition de deux émissions visibles de faibles intensités, chose qui n'a pas été observée pour les films déposés sur les substrats de quartz. La première émission est localisée à 450 nm est due aux transitions des niveaux de Zn_i élargis à la bande de valence tandis que la recombinaison entre les électrons qui se trouvent dans la bande de conduction et les trous piégés aux postes vacants en zinc simplement ionisés a provoqué la deuxième émission qui est à 466 nm [12].

En plus de l'amélioration de l'émission UV, le traitement thermique de nos échantillons réalisé à 400°C entraîne la disparition de l'émission violette et à une amélioration de l'émission pour des longueurs d'onde supérieures à 525 nm. La majorité des recherches sur la luminescence de ZnO ont attribué les émissions dans la région du vert à l'orange-rouge aux défauts d'oxygène : pour l'émission verte c'est les lacunes d'oxygène en surface qui sont responsables (V_o) [37,43-46], tandis que l'émission orange-rouge est liée aux interstitiels d'oxygène (O_i) [33,46,47]. D'autre part, l'émission verte résulte des transitions des lacunes uniques d'oxygène ionisées vers la bande de valence [45]. En effet, l'amélioration de ce type d'émission est due à la désorption de l'oxygène de surface dans ZnO sous l'effet du traitement thermique [48] réalisé, qui favorise également la formation des lacunes d'oxygène sous vide [37]. Il a été proposé à partir de la luminescence des nanorodes de ZnO [49] que le recuit dans des conditions riches en oxygène permet la création des interstitiels d'oxygène ce qui conduit à une forte émission orange-rouge. Dans ce travail, nous supposons que le recuit effectué à 400°C mène à la diffusion d'oxygène vers le volume créant ainsi des interstitielles d'oxygène mais aussi à une élévation de la densité des lacunes d'oxygène à la surface d'AZO. Ces derniers sont les responsables de l'émission des couches minces d'AZO recuites pour des longueurs d'onde supérieures à 525 nm.

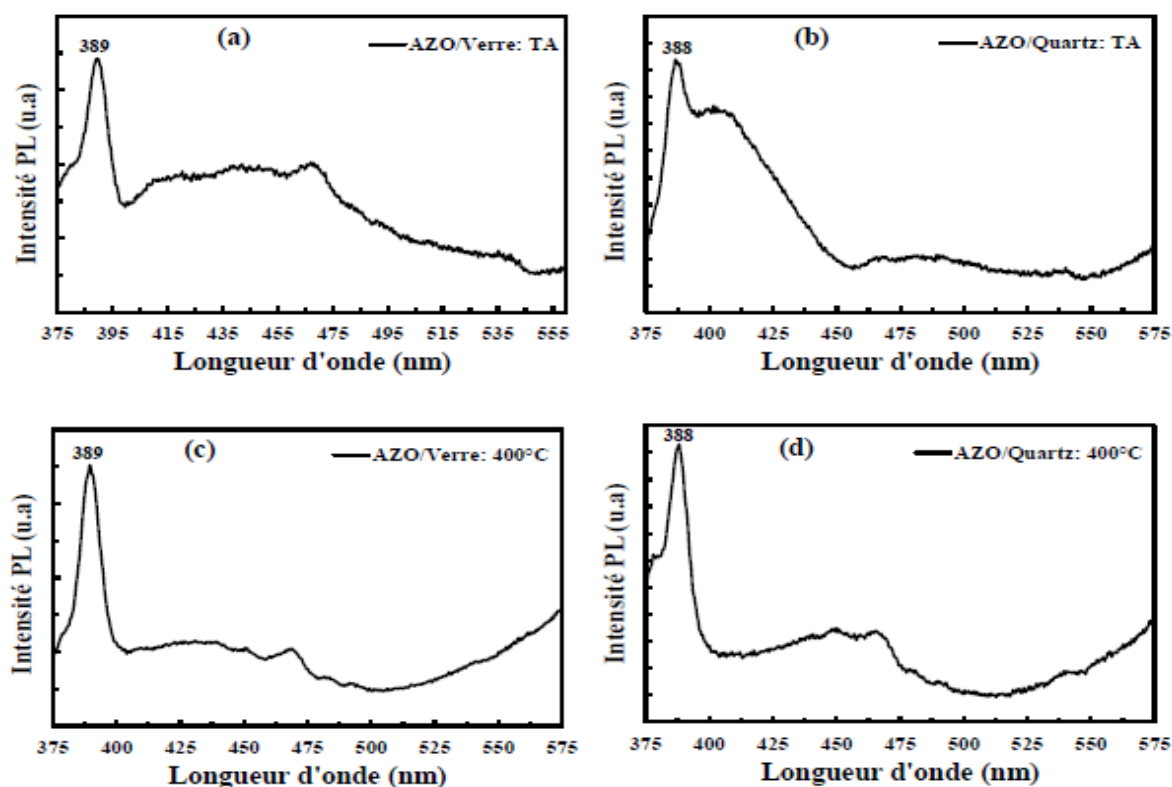


Figure III.8 : Spectres de PL des couches minces d'AZO : (a) AZO/Verre à TA, (b) AZO/Quartz à TA (c) AZO/Verre à 400°C, et (d) AZO/Quartz à 400°C.

III.2.4 Caractérisation électrique

Des mesures d'effet Hall ont été effectuées pour analyser l'impact du substrat et du traitement thermique sur la résistivité électrique, la concentration des porteurs de charge et la mobilité de Hall. Le tableau III.2 regroupe tous les résultats issus de cette caractérisation. D'après ces derniers, on constate que toutes les couches minces ont une conduction de type n. D'autre part, et on se basant sur la figure III.9, on remarque que la résistivité électrique augmente de $1,25 \times 10^{-3}$ et $1,05 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ à $9,09 \times 10^{-2}$ et $8,82 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ pour les films AZO déposés respectivement sur verre et quartz lorsque la température est passée de l'ambiante à 400°C , il en va de même pour la mobilité de Hall qui s'accroît respectivement de 1,39 et 1,28 à 5,89 et 4,60 $\text{cm}^2/\text{V.s}$. Tandis que la concentration des porteurs diminue respectivement de $3,62 \times 10^{21}$ et $4,63 \times 10^{21}$ à $1,17 \times 10^{19}$ et $1,54 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

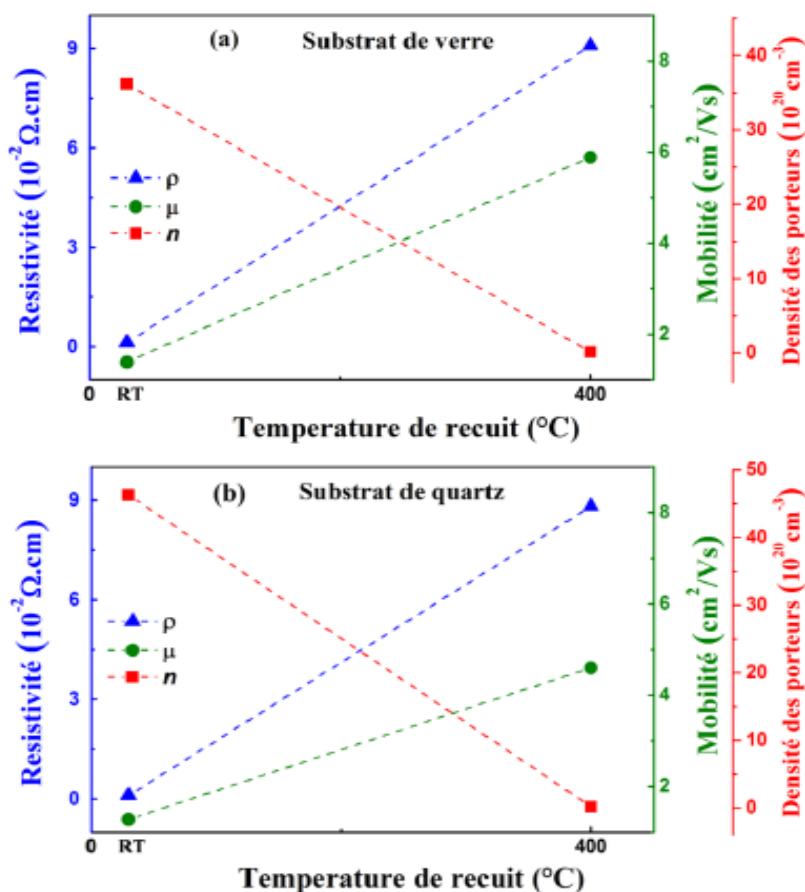


Figure III.9 : la variation de la résistivité, la densité des porteurs et la mobilité, en fonction de la température de recuit, des films AZO déposés sur: (a) verre et (b) quartz.

Tableau III.2 Transmittance et paramètres électriques et optoélectroniques des films AZO déposés sur verre et quartz à température ambiante et recuits à 400°C.

| Type de substrat | Température de recuit (°C) | Transmittance moyenne (%) | Concentration des porteurs (cm ⁻³) | Résistivité électrique (Ω cm) | Mobilité de Hall (cm ² /V.s) | φ_{TC} (×10 ⁻³ Ω ⁻¹) |
|------------------|----------------------------|---------------------------|--|-------------------------------|---|---|
| Verre | RT | 79,21 | 3,62 × 10 ²¹ | 1,25 × 10 ⁻³ | 1,39 | 2,27 |
| Quartz | RT | 77,02 | 4,63 × 10 ²¹ | 1,05 × 10 ⁻³ | 1,28 | 2,04 |
| Verre | 400 | 84,31 | 1,17 × 10 ¹⁹ | 9,09 × 10 ⁻² | 5,89 | 0,05 |
| Quartz | 400 | 82,62 | 1,54 × 10 ¹⁹ | 8,82 × 10 ⁻² | 4,60 | 0,04 |

Il est nécessaire de préciser que les couches minces d'AZO préparées à température ambiante sur quartz présentent les meilleures propriétés électriques. En effet, on a observé une baisse de la concentration des porteurs d'une part, et d'autre part une augmentation de la résistivité électrique sous l'effet du traitement thermique à l'air. Ces observations peuvent être expliquées par la diminution de la densité des interstitiels de zinc mais également par la possibilité d'incorporer les atomes d'oxygène et d'azote dans le film, particulièrement dans les joints de grains formant AlO_x ou AlN_x [50,51] ce qui conduit à la diminution des défauts de type donneur comme les interstitiels d'Al [52]. Tous ces résultats obtenus lors de notre caractérisation électrique sont en bon accord avec la littérature [52-54]. H. Tong et al [55] ont rapporté que l'augmentation de la résistivité est liée au processus oxydation et/ou nitruration pendant le recuit des films AZO dans l'air et que la formation des complexes provoque l'apparition d'une barrière de potentiel supplémentaire qui gêne le transport des porteurs. Un tel comportement comme celui de ci-dessus a été observé aussi [55,56] pour des films AZO d'une épaisseur de 1420 nm et 170 nm recuit respectivement à des températures supérieures à 450°C et 400°C pendant 30 minutes sous vide. D'après ce qui a été rapporté en littérature [9,53,54], les paramètres de dépôt ainsi que le temps de chauffage ont un impact important sur la température de recuit. Il a été rapporté que le même comportement est observé pour les films multicouches d'AZO [57]. Nous pouvons donc en déduire que la résistivité électrique varie en fonction des atmosphères de recuit. Par ailleurs, il a été souligné [17] que la conductivité des films AZO s'améliore par le traitement thermique sous vide qui évite la dégradation des propriétés électriques des films AZO par l'oxygène et l'azote.

On peut expliquer l'augmentation observée de la mobilité de Hall pour les films AZO recuits à 400°C par le changement dans la taille des cristallites qui croît mais également par

l'amélioration de la qualité cristalline ce qui entraîne une baisse des joints de grains, provoquant ainsi la diminution de la diffusion des porteurs aux interfaces et aux joints de grains. De plus, les lacunes d'oxygènes qui représentent les défauts les plus stables sont les responsables des faibles valeurs de la mobilité. Cela peut offrir la possibilité aux porteurs de diffuser à travers des centres de diffusion des défauts ionisés ce qui entraîne une diminution de la mobilité [58,59]. Par ailleurs, il est possible que ceci soit associé aux concentrations des porteurs ayant des valeurs plus élevées.

Pour que la qualité des TCOs soit évaluée, il est indispensable qu'ils possèdent les meilleures performances de la conduction électrique mais également de la transmission optique. C'est pourquoi, on a calculé le facteur de mérite définie par Haacke [60] pour les films AZO déposés à température ambiante et recuits à 400°C en utilisant l'équation suivante :

$$\varphi_{TC} = \frac{T_{av}^{10}}{R_s} \quad (\text{III.4})$$

Où φ_{TC} est le facteur de mérite, T_{av} est la transmittance optique moyenne appartenant au domaine visible (400-700 nm), R_s la résistance et t l'épaisseur des films AZO. D'après les résultats regroupés dans le tableau III.2, on remarque que les couches minces d'AZO préparées sur verre et quartz et qui ont subi un traitement thermique à 400°C leur valeur du facteur de mérite a diminué. Les films AZO déposés sur verre disposent les meilleures valeurs du facteur de mérite à température ambiante et à 400°C. En outre, dans ce travail, les couches minces d'AZO préparées sur verre nous ont permis d'acquérir les meilleures performances des TCOs.

III.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exposé et analysé les divers résultats de la caractérisation des couches minces d'AZO élaborées à température ambiante par la technique de pulvérisation magnétron RF sur verre et quartz ou l'impact du substrat et du traitement thermique sur ces différentes propriétés a été observé. La diffraction des rayons X nous a permis de constater que tous les échantillons possèdent une structure hexagonale de type wurtzite avec une orientation privilégiée (002). On a également observé grâce aux images recueillies par MEB et AFM que quel que soit le traitement thermique effectué, les couches minces d'AZO élaborées sur quartz sont caractérisées par les plus gros grains ainsi que les plus petites valeurs de la rugosité de surface par rapport à celles élaborées sur verre ce qui

confirme l'impact du substrat et du traitement thermique sur la morphologie et la topographie de surface. Les mesures collectées à partir de la spectrophotométrie UV-visible ont montré que les films AZO qui ont été déposés sur verre et qui ont subi un traitement thermique ont la plus grande transmittance moyenne dans le domaine du visible. En outre, on constate que les couches minces d'AZO recuites et déposées sur verre et quartz leur bande interdite s'est décalée vers le rouge.

Les spectres de photoluminescence ont révélé que tous les films sont caractérisés par une émission UV nette et intense localisée à 389 nm et une émission visible très faible sauf pour ceux déposés sur quartz à température ambiante où l'émission violette est intense. De plus, quel que soit le type de substrat, on observe une amélioration de l'émission de PL lorsque la température atteint 400°C. Il a été démontré grâce aux résultats issus de la technique d'effet Hall que pour tous les films, le processus du traitement thermique a entraîné une augmentation dans les valeurs de la résistivité électrique.

CHAPITRE IV :

**FABRICATION ET
CARACTERISATION DE
STRUCTURES MULTICOUCHES
AZO/Ag/AZO**

CHAPITRE IV :

FABRICATION ET CARACTERISATION DE STRUCTURES MULTICOUCHES AZO/Ag/AZO

IV.1 Introduction

Au cours de ces dernières années, les films minces d'oxydes transparents conducteurs (TCO) à base d'oxyde d'étain (SnO_2), d'oxyde d'indium (In_2O_3) et d'oxyde de zinc (ZnO) ont attiré beaucoup d'attention et ont fait l'objet d'un regain d'intérêt important en tant que composants clés pour la fabrication des dispositifs optoélectroniques et photoniques modernisés [1-10]. Parmi ces derniers, les couches minces d'AZO sont largement étudiées en raison de leurs propriétés remarquables telles que : la non-toxicité, le faible coût, la stabilité thermique, la large bande interdite (> 3 eV), la faible résistivité électrique ($< 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$) et la transmittance optique élevée ($> 80\%$) [3,11-13]. Cependant, les monocouches des films AZO sont connues par leur conductivité électrique faible ce qui les empêche d'être utilisées dans des domaines particuliers. C'est pourquoi, il est nécessaire d'explorer d'autres moyens pour développer des différentes configurations à base d'AZO qui présentent d'excellentes performances électriques avec une grande transparence. C'est dans ce contexte, que les structures multicouches TCO/métal/TCO [14,15-17] ont reçu récemment beaucoup d'intérêts pour remplacer les monocouches de TCO. Parmi ces dernières, la structure multicouche AZO/métal/AZO est considérée comme étant la meilleure alternative à l'ITO [18-26]. Dans ce type de structure, quelques réflexions sont annulées à l'interface métal-film en variant l'épaisseur de chaque couche permettant ainsi l'amélioration de l'effet transparent sélectif et donc la transmittance optique [26]. En plus de ces performances, l'ajout d'une couche métallique entre deux films TCO permet d'atteindre des conductivités électriques élevées. C'est pour cela, que plusieurs métaux sont couramment utilisés dans de telles structures multicouches tels que : Au, Ag, Al, Mo, Ni, Pd ou Cu [18-26]. Pour notre étude, nous avons opté pour l'utilisation de l'argent (Ag) comme couche métallique pour sa faible résistivité électrique globale, ses faibles pertes optiques et sa transmittance optique élevée [27-29]. De plus, contrairement à l'aluminium et le cuivre, l'argent ne s'oxyde pas facilement.

Les procédés physiques d'élaboration de structures multicouches AZO/Ag/AZO sont nombreuses [30-33] dont on peut les juger en fonction de leur coût de fabrication mais également par rapport aux propriétés requises pour des applications désirées. En particulier,

la pulvérisation magnétron apparait comme la plus intéressante puisqu'elle nous permet d'obtenir des couches minces de bonne qualité et homogènes à température ambiante et sur différents types de substrat [34].

Plusieurs études concernant les propriétés physiques des multicouches AZO/Ag/AZO déposées sur un seul substrat ont été rapportées [20,25,31-33,] et ont suscité un grand intérêt. Cependant, il existe quelques recherches qui ont analysé l'impact du substrat et de l'épaisseur de la couche d'Ag sur les diverses propriétés de structures multicouches déposées par pulvérisation magnétron RF en configuration confocale qui permet la croissance des films uniformes avec des substrats rotatifs. C'est pourquoi, nous avons effectué ce travail de thèse dans un contexte très intéressant.

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus concernant l'étude de l'impact du substrat et de l'épaisseur de la couche intermédiaire d'Ag sur les différentes propriétés des multicouches AZO/Ag/AZO. Ces structures ont été élaborées sur verre et quartz à température ambiante en utilisant la méthode de pulvérisation magnétron RF en configuration confocale et en changeant l'épaisseur d'Ag : 4, 7, 10 et 13 nm, elles ont été examinées par la suite par différentes techniques de caractérisation. Effectivement, la diffraction des rayons X et la microscopie à force atomique ont été utilisées pour analyser respectivement les propriétés structurales ainsi que la topographie de surface. La transmission, le gap optique et la luminescence ont été étudiés par la spectrophotométrie UV-visible et la photoluminescence. Les mesures d'effet Hall nous ont permis de calculer la résistivité électrique, la densité des porteurs de charge et la mobilité de Hall.

IV.2 Résultats et discussions

IV.2.1 Caractérisation structurale

IV.2.1.1 Analyse par diffraction des rayons X

La figure IV.1 représente les diffractogrammes des multicouches AZO/Ag/AZO déposées sur verre (a) et quartz (b) par la technique de pulvérisation magnétron RF en fonction des épaisseurs d'Ag pour étudier l'impact du substrat et de l'épaisseur d'argent sur les propriétés cristallines de nos échantillons. Ces tracés de DRX ont été enregistrés sur une plage d'angle ($25^\circ \leq 2\theta \leq 75^\circ$) avec un pas de $0,03^\circ$.

Comme on peut le constater, cette figure indique que la structure de toutes les multicouches est hexagonale de type wurtzite. Les pics de diffraction (111), (200) et (220)

localisés respectivement à $38,1^\circ$, $44,2^\circ$ et $64,2^\circ$ et qui sont visibles sur les diagrammes de DRX correspondent aux plans de structure cubique d'argent. On observe qu'en augmentant l'épaisseur d'Ag de 4 à 13 nm, l'intensité de ces pics croît ce qui signifie que cette dernière dépend de l'épaisseur de la couche d'Ag. On remarque l'absence d'autres pics de diffraction liés aux atomes d'aluminium ou à Al_2O_3 , et ceci peut être relié au fait que l'Al est introduit comme étant un dopant dans la structure de ZnO. De plus, on observe la présence d'un pic de diffraction du plan (002) plus intense ce qui est expliquée par la croissance préférentielle selon l'axe c. Il est à noter que l'intensité de ce pic ne dépend pas de la couche intermédiaire d'argent ce qui est en bonne conformité avec la littérature [35]. Néanmoins, l'intensité du pic (002) dépend du type de substrat où il s'avère plus intense pour les multicouches déposées sur verre. D'autre part, il a été mentionné que la structure du substrat ainsi que son orientation cristalline affectent la croissance de la direction préférentielle. En effet, les meilleures qualités cristallines ont été obtenues en utilisant la technique de pulvérisation magnétron RF pour élaborer les couches minces de ZnO sur des substrats de verre et de quartz amorphe comparées à celles élaborées sur saphir [36] et en remplaçant les substrats de silicium et de saphir par le téréphtalate et le carbonate de polypropylène [37].

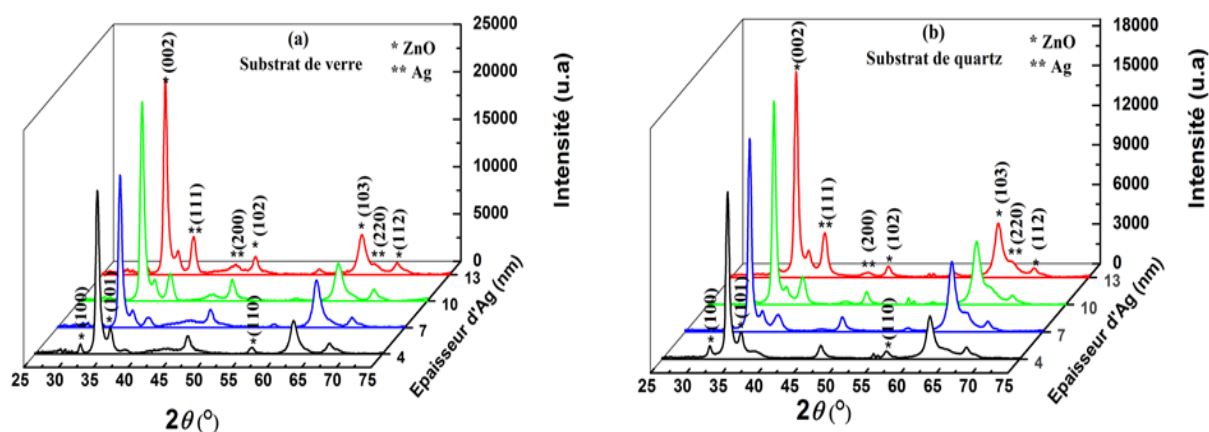


Figure IV.1 : Diffractogrammes (RX) des multicouches AZO/Ag/AZO préparées sur (a) verre et (b) quartz, pour diverses épaisseurs d'Ag.

En se basant sur la formule de Debye-Scherrer [38], nous avons calculer la taille des cristallites D des couches minces d'AZO afin d'analyser l'impact de la nature du substrat et de l'épaisseur d'Ag :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (IV.1)$$

où $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ est la longueur d'onde de la radiation incidente Cu K α et β est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction des rayons X localisé à θ .

Nous pouvons constater que le substrat ainsi que l'épaisseur de la couche d'argent ont un impact important sur la taille des cristallites des couches minces d'AZO. En effet, lorsque nos films sont préparés sur verre, on remarque que la taille des cristallites croît de 17,2 nm à 17,9 nm qui représente sa valeur maximale à une épaisseur de 7 nm d'Ag, ensuite elle décroît jusqu'à une valeur minimale de 16,3 nm à 13 nm d'épaisseur. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus pour des tricouches AZO/Cu/AZO déposées sur verre [19]. En revanche, on observe une diminution de la taille des cristallites de 19,6 nm à 16,9 nm pour les échantillons qui ont été déposés sur quartz cristallin, lorsque l'épaisseur d'argent augmente de 4 à 13 nm. Cependant, il est à noter que dans la littérature il n'y a pas d'accord unanime concernant l'évolution de la taille des cristallites d'AZO dans une structure multicouches AZO/métal/AZO.

D'autre part, on peut constater que la couche d'argent a également une orientation préférentielle selon le plan (111) parallèle au substrat ($2\theta = 38,1^\circ$). Avec l'augmentation de l'épaisseur d'Ag de 4 à 13 nm, on observe que l'intensité du pic (111) augmente. Ce comportement indique que la texture de la couche intermédiaire d'Ag a augmenté.

IV.2.1.2 Analyse par microscopie électronique en transmission

La figure (IV.2) (a) et (b) présente la coupe transversale des images obtenues par la microscopie électronique en transmission de deux échantillons dont l'épaisseur de la couche intermédiaire d'argent est de 7 et 10 nm. Ces derniers ont été préparés en décollant quelques morceaux du film avant d'être déposés sur 400 grilles en cuivre soutenues par un film de carbone maillé. Pour une structure avec une couche d'argent égale à 7 nm, figure (IV.2 (a)), on remarque que le film métallique est irrégulier et les transitions d'interface entre l'argent et les couches d'AZO sont très rugueuses. Tandis que pour une couche d'Ag de 10 nm, figure (IV.2 (b)), le film d'argent présente un film uniforme et l'interface devient plus nette.

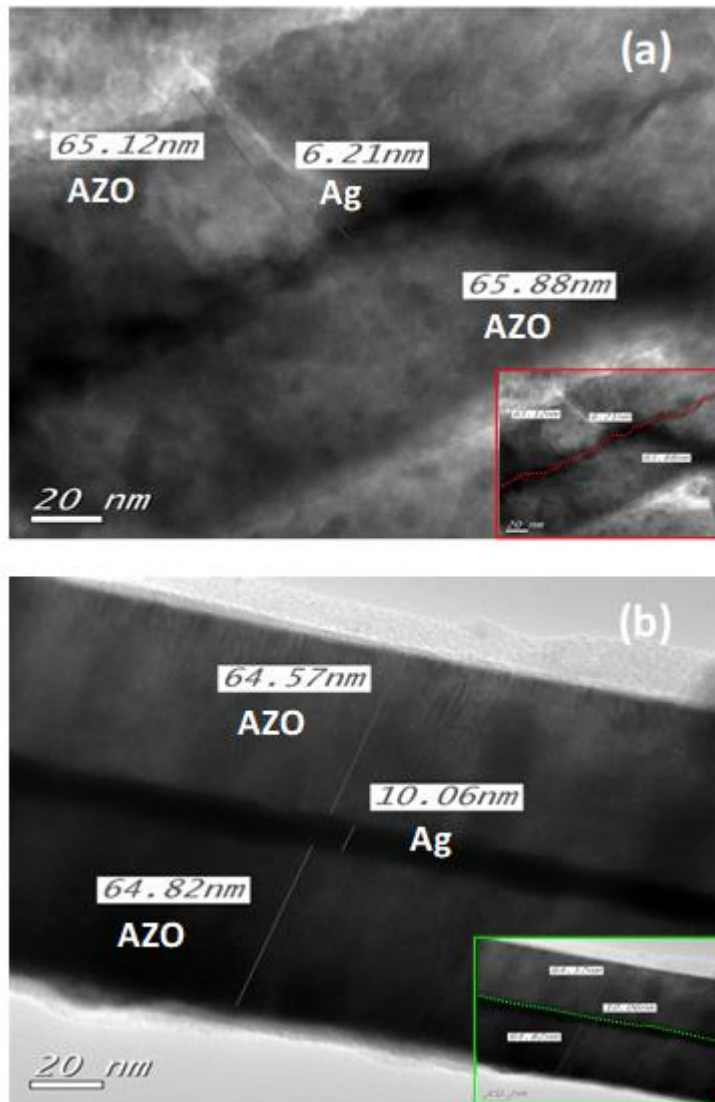
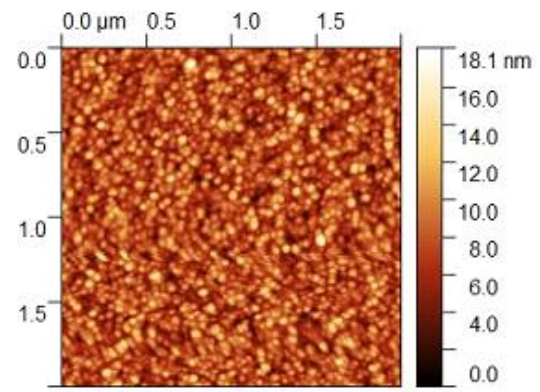
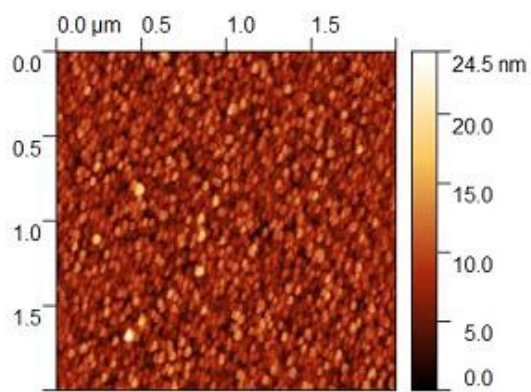


Figure IV.2 : Images MET en coupe transversale des multicouches AZO/Ag/AZO avec des épaisseurs de film Ag de (a) 7 nm et (b) 10 nm. L'encadré montre le profil d'interface entre la couche intermédiaire Ag et les couches AZO supérieure et inférieure.

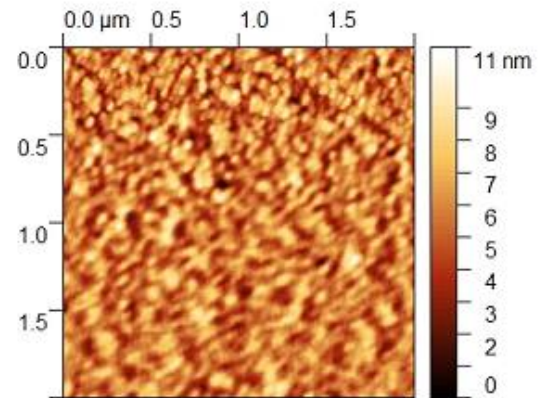
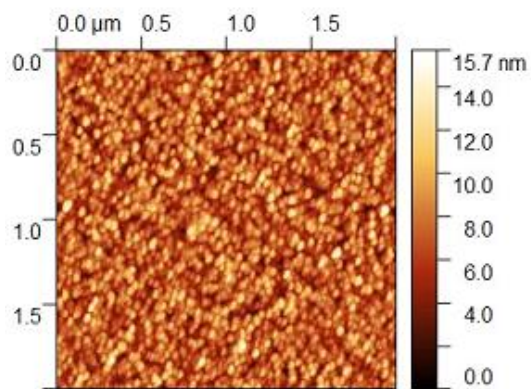
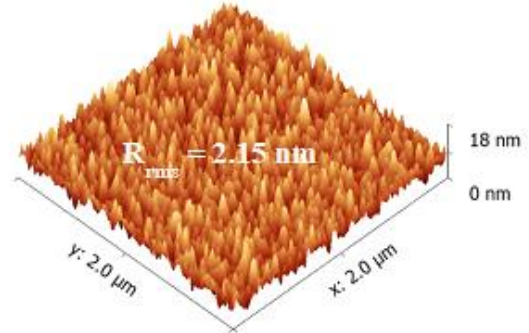
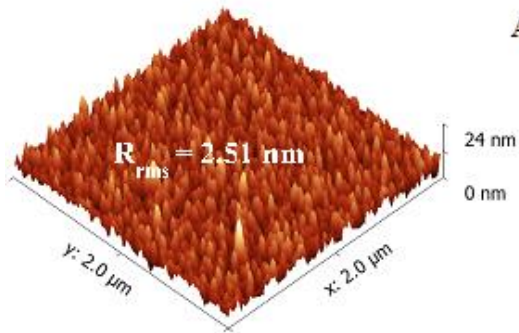
IV.2.2 Caractérisation de la topographie de surface

IV.2.2.1 Analyse par la microscopie à force atomique

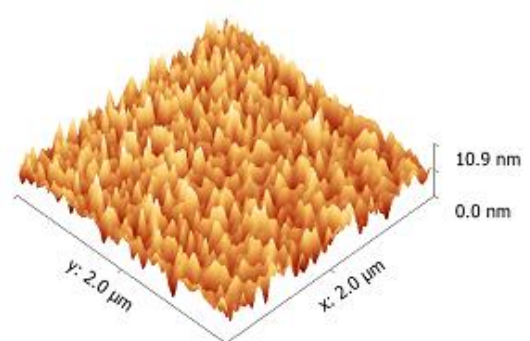
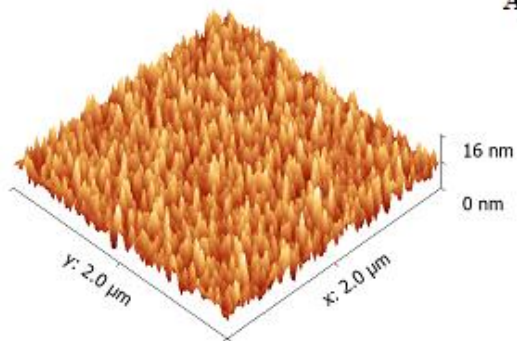
La figure IV.3 présente les images topographiques 2D et 3D sur une surface de $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ des structures multicouches AZO/Ag/AZO préparées sur verre et quartz pour diverses épaisseurs d'argent (4,7,10 et 13 nm).



Ag = 4 nm



Ag = 7 nm



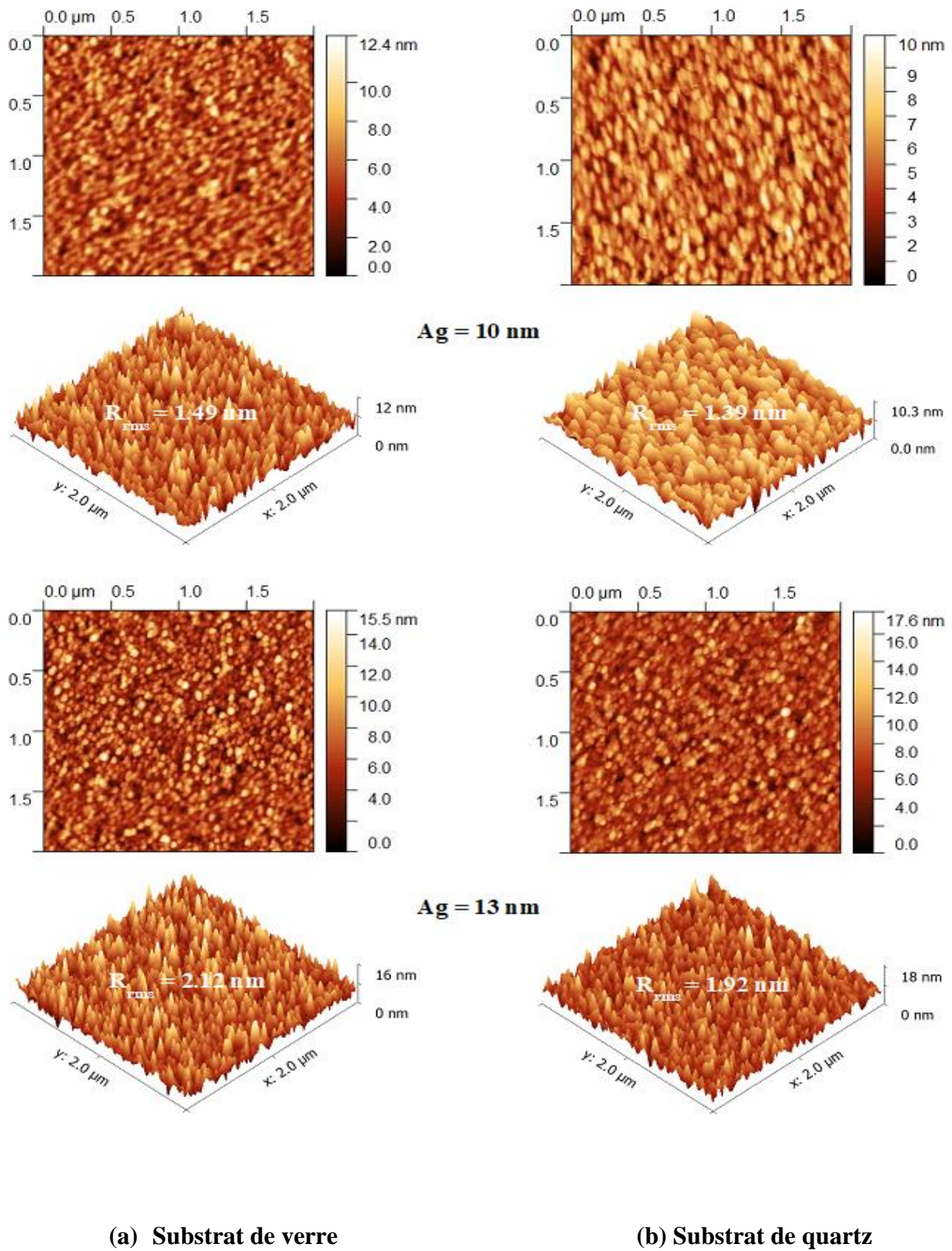


Figure IV.3 : Images AFM des multicouches AZO/Ag/AZO déposées sur (a) verre et (b) quartz, pour diverses épaisseurs d'Ag.

D'après cette figure, on remarque que tous les films multicouches présentent une distribution uniforme et dense des particules d'une morphologie régulière. De plus, on observe que la rugosité de surface a des valeurs faibles de 1,39–2,15 nm et 1,49–2,51 nm pour les couches minces élaborées sur quartz et verre respectivement. Pour la même épaisseur d'Ag, les multicouches AZO/Ag/AZO déposées sur quartz sont caractérisées par une plus faible rugosité de surface ainsi que des particules de taille légèrement plus élevée par rapport à celles déposées sur verre ce qui peut être associée à la meilleure qualité cristalline des films déposés sur quartz comme ça été dévoilé par DRX.

L'impact de l'épaisseur de la couche intermédiaire d'Ag sur la rugosité de surface a été également observé. En effet, avec l'augmentation de l'épaisseur d'Ag la rugosité R_{ms} diminue où elle atteint sa valeur minimale pour une épaisseur de 10 nm puis elle augmente à nouveau. Un tel comportement peut être lié à l'amélioration de la continuité du film d'Ag avec l'épaisseur comparée aux discontinuités d'Ag qui se sont produites pour une épaisseur de 4 nm du film qui est caractérisé par une surface rugueuse liée à la nucléation et l'îlotage incomplets [39].

Il est à noter qu'une morphologie de surface plus lisse est obtenue grâce à la transition depuis des nanoparticules d'un métal discret vers un film métallique continu [40]. Pour une épaisseur d'Ag égale à 13 nm, la plus grande taille de grains ainsi que la rugosité de la couche d'Ag sont peut-être les responsables du fait que la rugosité de surface s'accroît [41,42]. De plus, on peut expliquer l'effet de l'épaisseur d'Ag sur la rugosité par les variations des paramètres du réseau mais également de la cristallinité comme ça été déterminée par la DRX [43,44]. Un comportement similaire a été également rapporté pour des multicouches AZO/Cu/AZO [43]. Akhavan et Chaderi [45] ont observé que lors de la présence d'un champ électrique, ils existent certaines colonnes telles que les grains d'argent pouvant affecter la rugosité de surface des couches supérieures d'AZO. Il a été rapporté par Akhavan [46] que le pic (111) associé à l'argent reste le plus intense par rapport aux autres pics existants ce qui est attribué à la fine couche d'Ag restante qui entoure les nanocubes d'argent développés, étant donné que les films d'Ag se cristallisent selon une orientation préférentielle (111). Par conséquent, la structure des interfaces Ag/AZO a un impact sur la rugosité des films AZO supérieurs ainsi que sur le processus de croissance. Nous pouvons en déduire alors que la nature de substrat et l'épaisseur de la couche d'Ag affectent la morphologie mais également la topographie des films.

IV.2.3 Caractérisation des propriétés optiques et de luminescences

L'analyse de la transmission, la mesure du gap optique et l'étude de la photoluminescence en fonction du type de substrat ainsi que de l'épaisseur de la couche d'argent nous ont permis de déterminer les caractéristiques optiques et de luminescence de nos échantillons.

IV.2.3.1 Evaluation de la transmission optique

Les multicouches AZO/Ag/AZO préparées sur verre et quartz ont été analysées pour leur transmission optique à l'air et à température ambiante dans la gamme de longueurs d'onde entre 200-1100 nm en utilisant un spectrophotomètre UV-Vis-NIR afin d'étudier l'effet du substrat et des différentes épaisseurs de la couche d'argent (4,7,10 et 13 nm) sur les propriétés optiques de nos films.

Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure (IV.4). On observe que les variations en fonction de l'épaisseur sont identiques pour les substrats de verre et de quartz. On remarque que les valeurs de la transmittance optique les plus élevées dans les régions spectrales du visible (400-700 nm) sont obtenues pour les multicouches AZO/Ag/AZO déposées sur verre (63,6%, 60,9%, 61,4%, 56,8%) comparées à celles déposées sur quartz (61,6%, 59,9%, 60,6%, 53,8%) pour des épaisseurs d'argent de respectivement 4, 7, 10 et 13 nm. Un tel comportement peut être lié à la faible concentration des porteurs des multicouches déposées sur verre, qui se traduit par une meilleure transmittance ainsi qu'un abaissement de l'absorption de la lumière comparées à celles déposées sur quartz. Lorsque l'épaisseur d'Ag est égale à 4 nm, on a obtenu la transmittance moyenne la plus élevée des multicouches AZO/Ag/AZO déposées sur verre et quartz, et cela est peut-être dû à la discontinuité des couches intermédiaires d'argent de 4 nm d'épaisseur qui apparaissent comme des îles séparées et produisaient moins de réflexion et d'absorption de la lumière conduisant ainsi à une transmittance plus élevée. On remarque également que la transmittance optique varie en fonction de l'épaisseur d'Ag. Effectivement, au départ la transmission diminue lorsque l'épaisseur passe de 4 à 7 nm, puis elle augmente à 10 nm d'épaisseur et enfin elle atteint sa valeur minimale à une épaisseur de 13 nm. Cette diminution initiale est associée aux réflexions et aux absorptions de la couche d'Ag de 7 nm d'épaisseur suite à la transition des couches discontinues vers les couches continues [43] ce qui en accord avec la DRX. Alors qu'après, le fait que la transmission s'accroît est due à la surface des couches d'Ag d'une épaisseur de 10 nm et qui représentent des miroirs très réfléchissantes ce qui réduit la

réflexion des structures AZO/Ag(10nm)/AZO induisant ainsi l'augmentation de la transmittance dans le domaine visible [47,48]. On peut expliquer ces observations par l'amélioration de la continuité des couches d'Ag [19,49] ce qui est en bonne conformité avec la DRX mais aussi à la rugosité de surface des films AZO supérieures la plus faible à cette épaisseur pour les deux substrats. La transmission diminue lorsque la couche d'Ag est d'une épaisseur de 13 nm probablement parce que d'une part la lumière est absorbée par une couche épaisse d'Ag et d'autre part, la surface rugueuse des couches d'Ag et d'AZO permettent la diffusion de la lumière. Plusieurs travaux ont révélé que l'épaisseur de la couche influence la transmission optique des multicouches AZO/Ag/AZO [30,47,50]. Un comportement similaire a été rapporté dans la littérature à propos de la variation de la transmission en fonction de l'épaisseur d'Ag des multicouches AZO (20 nm) /Ag/AZO (20 nm) élaborées par la méthode de pulvérisation magnétron RF verre où la transmittance moyenne maximale est obtenue pour une épaisseur de 6,3 nm [47]. De plus, pour des multicouches ZnO (35 nm) /Ag/ZnO (20 nm) déposées sur verre par pulvérisation de faisceau d'ions, la transmittance maximale est obtenue avec une épaisseur de 10 nm d'Ag [30]. Il convient de souligner qu'il n'a pas eu dans le spectre de transmittance une absorption de résonance des plasmons de surface. Il a été rapporté par Babapour et al [51] que la morphologie des nanoparticules d'Ag influence une telle absorption.

Grâce à ces résultats, nous pouvons déduire que le substrat ainsi que l'épaisseur de la couche intermédiaire d'Ag ont un impact important sur la transmission optique des multicouches AZO/Ag/AZO mais surtout par la cristallinité et la rugosité de surface des couches d'AZO et Ag.

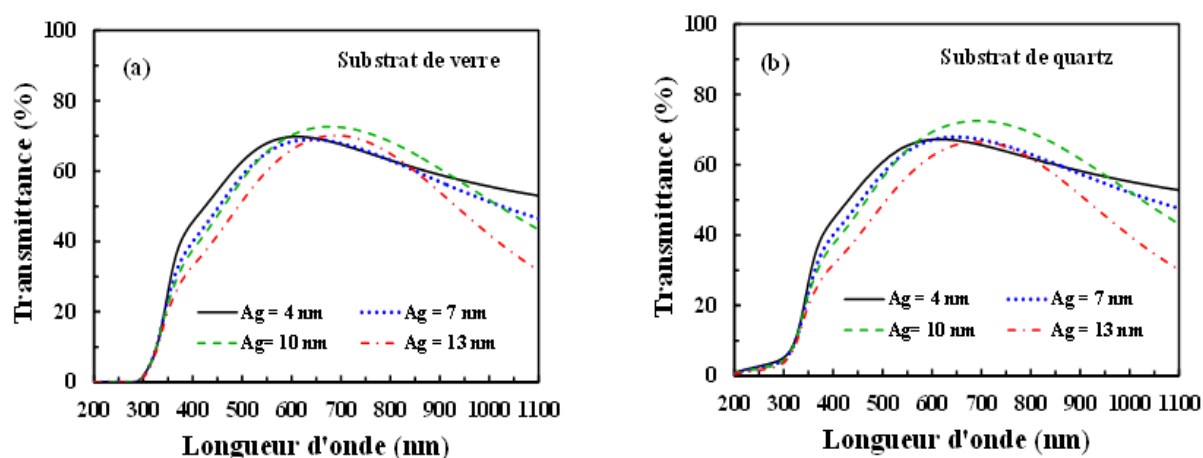


Figure IV.4 : Transmittance optique des multicouches AZO/Ag/AZO déposées sur (a) verre et (b) quartz, pour différentes épaisseurs d'Ag.

IV.2.3.2 Détermination du gap optique

Sachant que l'oxyde de zinc dopé en aluminium (AZO) est un semi-conducteur connu par sa bande interdite directe, la méthode de la première dérivée (dT/dE) de la transmittance (T) par rapport à l'énergie (E) [52] a été employée pour calculer E_g de nos échantillons. Cette méthode permet d'acquérir des résultats précis sans avoir besoin des informations concernant l'épaisseur de la couche [53,54]. Le tracé de dT/dE en fonction de l'énergie E des multicouches AZO/Ag/AZO préparées sur verre et quartz pour différentes épaisseurs d'argent est représenté sur La figure IV.5.

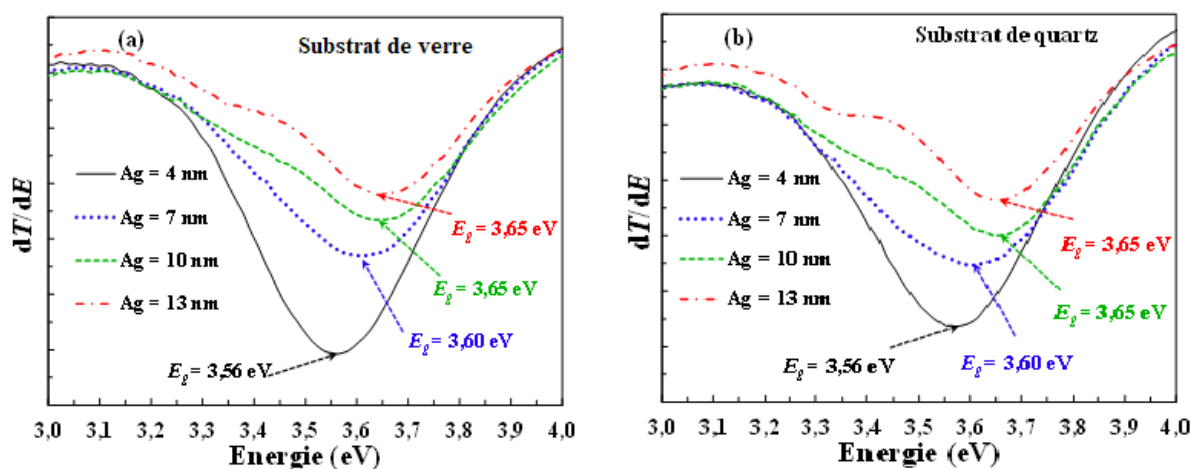


Figure IV.5 : Tracé dT/dE pour la détermination de l'Énergie de la bande interdite, des multicouches AZO/Ag/AZO déposées sur (a) verre et (b) quartz, pour diverses épaisseurs d'Ag.

Selon les différents résultats obtenus, nous observons que la nature du substrat n'affecte pas l'énergie de la bande interdite pour une épaisseur précise de la couche intermédiaire d'argent. Cependant, on observe que l'augmentation de l'épaisseur d'Ag induit une augmentation de E_g puis se sature à 13 nm. Lorsqu'on fait varier l'épaisseur d'Ag à 4, 7, 10 et 13 nm, les valeurs de E_g sont respectivement 3,56, 3,60, 3,65 et 3,65 eV. Selon le modèle de Burstein-Moss [55] on peut expliquer cette hausse initiale en augmentant l'épaisseur d'Ag par l'augmentation de la densité des porteurs ce qui est aussi en accord avec les résultats sur les propriétés électriques [56]. Des comportements similaires ont été rapporté par Acosta et al [57]. Il a été mentionné aussi que la taille des cristallites ainsi que la déformation résiduelle ont un impact sur l'énergie de la bande interdite de ZnO [58].

IV.2.3.3 Etude de la photoluminescence

La figure IV.6 montre les spectres de photoluminescence des multicouches AZO/Ag/AZO préparées à température ambiante sur verre et quartz en utilisant une excitation égale à 350 nm. Il est facile de voir que tous les films possèdent des émissions de photoluminescence similaires dans la région UV et visible. Cependant, on remarque qu'il n'y a pas une influence de la part de la nature du substrat ainsi que de l'épaisseur d'Ag sur l'intensité de l'émission visible tandis que l'émission UV est très sensible à ces dernières. En effet, il existe une réduction significative dans l'émission UV des couches minces préparées sur verre lorsqu'on augmente l'épaisseur de la couche d'Ag de 4 à 10 nm. Avec l'augmentation de l'épaisseur d'Ag de 10 à 13 nm, l'émission UV diminue légèrement. Un tel comportement a été récemment rapporté en littérature pour des multicouches AZO/Cu/AZO [19]. De plus, pour les films déposés sur quartz, on observe une lente diminution de l'émission UV lorsque l'épaisseur d'Ag augmente de 4 à 13 nm. Il est à noter que les positions des pics de PL ne sont pas influencées par le type de substrat. D'autre part, la figure IV.6 montre que les échantillons présentent des émissions UV composées d'une bande localisées à 388 nm et un épaulement à 378 nm. Il a été établi que pour ZnO, les émissions UV sont attribuées aux émissions de bords de bandes (NBE) [59,60], alors que l'épaulement du haut coté énergétique (3,27 eV) est dû aux recombinaisons d'excitons libres tandis que le pic localisé à 389 nm est lié à l'émission d'un exciton lié à un donneur neutre [61].

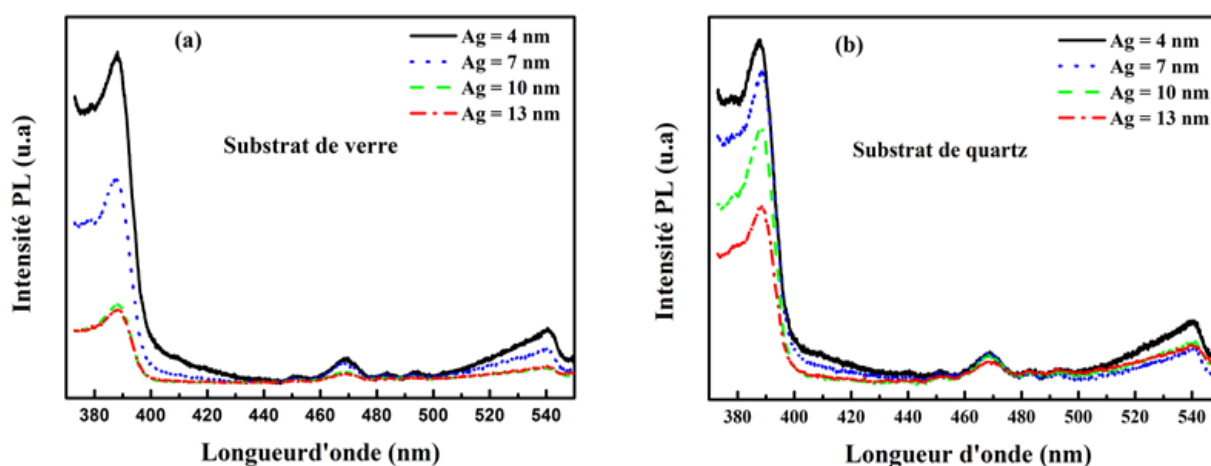


Figure IV.6 : Spectres de photoluminescence des multicouches AZO/Ag/AZO déposées sur (a) verre (b) quartz pour diverses épaisseurs d'Ag.

Toutefois, en augmentant l'épaisseur de la couche d'argent, l'intensité de l'émission globale se réduit ce qui signifie qu'après l'excitation, les charges dynamiques sont affectées à l'interface Ag/AZO. On peut observer cet effet dans le cas où la concentration de lacunes en oxygène est réduite ainsi que dans la réduction de la surface effective des cristallites AZO à cause de la présence des particules d'Ag à la surface d'AZO [61]. En outre, l'extinction des émissions UV observée induite par l'augmentation de l'épaisseur d'Ag est peut être due au dépeuplement du bord de la bande des porteurs ainsi qu'au transfert de charge entre AZO et Ag [62,63]. Un comportement similaire a été cité en littérature pour des interfaces ZnO/Au [64] et ZnO/Cu [43,64] où ils ont attribué ce phénomène observé à la formation d'une barrière Schottky entre le semi-conducteur et le métal ce qui empêche la recombinaison entre l'électron et le trou.

Dans ce présent travail, on remarque une baisse dans l'émission UV des films AZO, ceci est dû à la diminution de la recombinaison électron-trou qui résulte du transfert de charge rapide entre Ag et AZO.

D'après les spectres de PL présentés sur la figure VI.7 (a), (b), (c) et (d) on observe que l'émission UV est élevée dans le cas où nous avons élaboré nos échantillons sur verre à des épaisseurs d'Ag égale à 4 et 7 nm alors qu'elle est faible par rapport à ceux élaborés sur quartz à des épaisseurs d'Ag de 10 et 13 nm. Un tel comportement indique que l'émission de photoluminescence est sensible à la nature du substrat mais également à l'épaisseur de la couche intermédiaire d'argent influençant ainsi le taux de transfert de charge entre la couche du métal (Ag) et le semi-conducteur (AZO) où ce dernier est plus lent à 4 et 7 nm d'épaisseur d'Ag et plus rapide à 10 et 13 nm pour des échantillons déposés sur verre, et inversement pour ceux déposés sur quartz.

L'émission visible qui est constituée de cinq bandes basses est généralement liée aux imperfections structurelles de ZnO et à la superposition des diverses bandes qui se chevauchent comme les lacunes d'oxygène et de zinc, interstitiels d'oxygène et de zinc mais également les antisites d'oxygène et de zinc.

En augmentant l'épaisseur de la couches d'Ag, on remarque une réduction dans l'intensité de ces bandes ce qui peut être simplement expliquer par le fait que la concentration des défauts ponctuels a diminué. Dans le cas où les épaisseurs sont égales à 4 et 7 nm d'Ag, le large épaulement (407-422 nm) observé avec les deux substrats peut être dû aux transitions

électroniques vers la bande de valence à partir du niveau interstitiel de zinc [65]. Les diverses bandes de l'émission visible sont liées à plusieurs origines :

La bande d'émission à 452 nm est due d'une part aux lacunes d'oxygène et d'autre part à la transition depuis des niveaux d'interstitiels de zinc mono-ionisé en se dirigeant vers la bande de valence [66], alors que la bande à 470 nm est associée aux lacunes de zinc mono-ionisées et la bande à 484 nm est liée aux transitions radiatifs d'un électron qui se trouve dans un niveau donneur peu profond d'interstitiel de zinc vers un niveau vacant de zinc [65,66]. L'émission qui se localise à 493 nm est induite par une recombinaison provoquée par les électrons qui sont dans le niveau interstitiel de zinc vers un niveau accepteur [67].

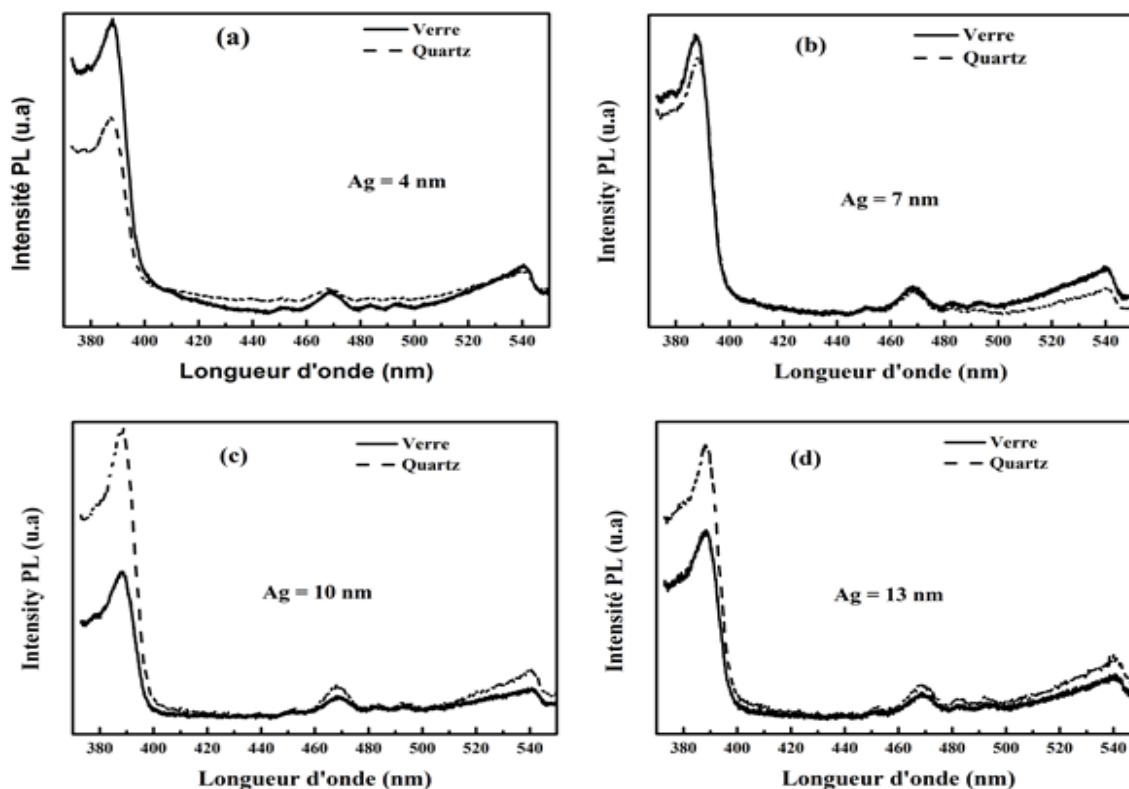


Figure IV.7 : Spectres de PL des multicouches AZO/Ag/AZO préparées sur verre et quartz, pour diverses épaisseurs d'Ag : (a) 4 nm, (b) 7 nm, (c) 10 nm and (d) 13 nm.

IV.2.4 Caractérisation électrique

La figure IV.8 montre les variations de la résistivité, la mobilité de Hall ainsi que la concentration des porteurs des multicouches AZO/Ag/AZO préparées sur verre et quartz en fonction de l'épaisseur d'Ag.

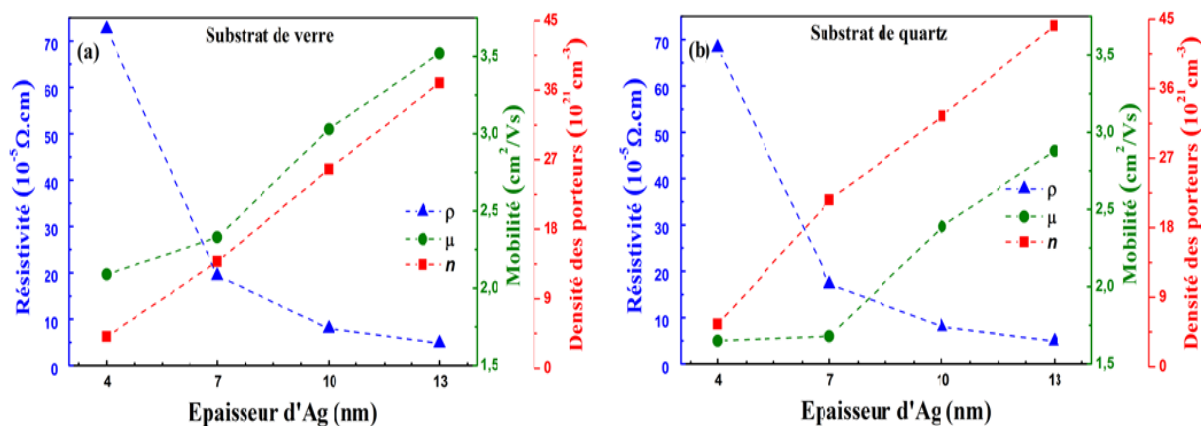


Figure IV.8 : Variation de la Résistivité, mobilité et la densité des porteurs des multicouches AZO/Ag/AZO préparées sur (a) verre et (b) quartz, en fonction de l'épaisseur d'Ag.

D'après cette figure, on observe que la résistivité des films multicouches AZO/Ag/AZO diminue avec l'augmentation de l'épaisseur d'Ag tandis que pour les substrats de verre et de quartz, la concentration des porteurs croît. En effet, lorsque l'épaisseur d'Ag augmente de 4 à 13 nm, on remarque un abaissement considérable de la résistivité de $72,6 \times 10^{-5}$ à $4,8 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ et de $68,3 \times 10^{-5}$ à $4,9 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ pour les films déposés respectivement sur verre et quartz. D'autre part, la concentration des porteurs croît d'une façon importante est passe de $4,1 \times 10^{21}$ à $36,9 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ pour les échantillons qui ont été préparés sur verre, et de $5,5 \times 10^{21}$ à $44,2 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ pour ceux préparés sur quartz. Ces variations observées sont attribuées à la génération des électrons libres dans les films multicouches grâce à la forte contribution de la couche métallique [68]. Il est nécessaire de souligner que l'épaisseur de la couche intermédiaire a un impact principal sur la résistivité électrique peu importe la nature du substrat et légèrement de son type. De plus, on observe que au-delà de 7 nm d'épaisseur d'Ag, la résistivité électrique diminue délicatement. En réalité, dans une structure multicouche AZO/Ag/AZO, la résistivité totale est principalement contrôlée par la plus haute conductivité des films d'argent [69]. Pour des couches d'Ag plus fines, les structures sont discontinues ce qui conduit à leur faible contribution dans la conductivité totale ; dans ce cas c'est le substrat de quartz qui assure la plus basse valeur de la résistivité totale. Cependant, lorsque les couches d'Ag sont plus épaisses, la transition de la discontinuité à la continuité d'un film se produit quand les épaisseurs de la couche intermédiaire sont 7 nm et donc leurs contributions dans la conductivité deviennent plus élevées [21]. Il en résulte alors une augmentation de la conductivité mais également de la concentration des porteurs et l'interruption de l'influence du substrat où ce dernier ne

prédomine pas sur l'épaisseur d'Ag pour mesurer la valeur de la résistivité globale des multicouches. C'est pourquoi, en augmentant l'épaisseur d'Ag, la différence entre la résistivité électrique pour les structures multicouches déposées sur verre et quartz diminue fortement pour chaque épaisseur d'argent. Akhavan and Moshfegh [70] ont rapporté l'impact de l'épaisseur de la couche d'Ag sur la conductivité ainsi que la rugosité de surface des multicouches Ag/Ti/Si (100) et ils ont conclu que la rugosité normalisée augmente à des épaisseurs d'Ag inférieures à 25 nm ce qui conduit à une agglomération en surface de la couche d'Ag, permettant ainsi d'expliquer que les valeurs de la résistance carrée élevées sont attribuables à cette dernière. En littérature, plusieurs auteurs [71-74] ont rapporté pour des structures multicouches ZnO (35 nm) /Ag (12 nm) / ZnO (35 nm), AZO (50 nm) /Ag (12 nm) /AZO (50 nm), AZO (40 nm) /Ag (9 nm) / AZO (40 nm) et AZO (40 nm) /Ag (10 nm) / AZO (40 nm) ont respectivement des résistivités 8×10^{-5} , $8,2 \times 10^{-5}$, $8,9 \times 10^{-5}$ et $5,6 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$. On remarque que ces valeurs sont plus élevées par rapport à celles obtenues dans ce présent travail pour des multicouches AZO (65 nm) /Ag (13 nm) / AZO (65 nm). De plus, il est clair que le substrat de quartz offre une meilleure concentration des porteurs comparé au substrat de verre ce qui peut expliquer la faible transmittance optique des films déposés sur de tels substrats.

Il est à noter que pour toutes les structures multicouches, la mobilité de Hall augmente légèrement avec l'épaisseur de la couche intermédiaire d'Ag. Cependant, on remarque des valeurs plus élevées de la mobilité pour les multicouches déposées sur verre ce qui peut être attribuées à leur meilleure cristallinité mais également à la concentration la plus basse des porteurs. En outre, c'est la discontinuité qui apparaît à des faibles épaisseurs d'Ag qui est la responsable de la faible valeur de la mobilité de Hall dans les multicouches ou cette discontinuité se caractérise par le fait que les îlots isolés jouent le rôle de sites de diffusion [75]. En se basant sur les résultats issus de la diffraction des rayons X, la diminution de la diffusion de joints de grains [43] est expliquée par l'amélioration de la cristallinité des couches d'Ag et d'AZO d'une part, et la continuité des couches d'Ag d'autre part, induisant ainsi l'amélioration de la mobilité de Hall. D'après la littérature [76], en préparant les couches minces d'AZO dans Ar pure, la mobilité de Hall ainsi que la concentration des porteurs peuvent être influencées par les défauts les plus stables qui sont les lacunes d'oxygène.

Pour estimer les performances des films transparents conducteurs en évaluant leur transmittance optique et leur conduction électrique, nous avons calculé la figure de mérite (*FOM*) de tous les échantillons en utilisant la relation suivante [77]:

$$FOM = T^{10} / R_s \quad (IV.2)$$

Où T représente la transmittance optique moyenne dans le domaine du visible et R_s est la résistance par carré où cette dernière peut être déterminé à partir de la relation (IV.3) sachant que t est l'épaisseur d'un film mince :

$$R_s = \rho / t \quad (IV.3)$$

A partir des relations (IV.2) et (IV.3), la figure de mérite devient :

$$FOM = T^{10} t / \rho \quad (IV.4)$$

D'après la figure (IV.8) et le tableau (IV.1), on observe que la valeur de la figure de mérite croit lorsque les épaisseurs appartiennent à l'intervalle de 4 à 10 nm, tandis qu'entre 10 et 13 nm elle diminue pour les deux types de substrat. De plus, le substrat de verre a la meilleure valeur de figure de mérite pour une épaisseur d'Ag spécifique comparé à celui de quartz, où les meilleures valeurs sont obtenues à 10 nm d'épaisseur d'Ag.

Dans ce travail, les meilleures performances de TCO sont présentées par les multicouches AZO/Ag (10 nm) /AZO préparées sur verre ou la transmission optique est égale à 61,4 %, la résistivité électrique à $7,98 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ et une figure de mérite de $1,34 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$.

Tableau IV.1 : Valeurs des épaisseurs, résistivités, concentrations des porteurs, mobilités, transmittances moyennes et figures de mérite des multicouches AZO/Ag/AZO déposées sur verre et quartz pour les différentes épaisseurs d'Ag.

| Type de substrat | Epaisseur d'Ag (nm) | Epaisseur des multicouches (nm) | Résistivité électrique ($10^{-5} \Omega \text{ cm}$) | Concentration des porteurs (10^{21} cm^{-3}) | Mobilité de Hall ($\text{cm}^{-2} \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) | Transmittance moyenne (%) | Figure de mérite ($10^{-3} \Omega^{-1}$) |
|------------------|---------------------|---------------------------------|--|--|---|---------------------------|--|
| Verre | 4 | 134 | 72,60 | 4,10 | 2,09 | 63,60 | 0,20 |
| | 7 | 137 | 19,37 | 13,82 | 2,33 | 60,90 | 0,50 |
| | 10 | 140 | 7,98 | 25,78 | 3,03 | 61,40 | 1,34 |
| | 13 | 143 | 4,80 | 36,93 | 3,52 | 56,80 | 1,04 |
| Quartz | 4 | 134 | 67,28 | 5,51 | 1,65 | 61,60 | 0,15 |
| | 7 | 137 | 17,21 | 21,61 | 1,68 | 59,90 | 0,47 |
| | 10 | 140 | 8,03 | 32,47 | 2,39 | 60,60 | 1,17 |
| | 13 | 143 | 4,90 | 44,15 | 2,88 | 53,80 | 0,60 |

IV.3 Conclusion

Les résultats de notre étude sur les multicouches AZO/Ag/AZO élaborées par la technique de pulvérisation magnétron RF verre et quartz ont été exposés. L'impact du substrat et de l'épaisseur d'Ag sur les différentes propriétés a été systématiquement investigué.

L'étude des échantillons par DRX a montré que toutes les multicouches ont une structure hexagonale de type wurtzite le long de l'axe c avec un pic (002) très intense ainsi qu'une meilleure cristallinité pour les films déposés sur verre. De plus, plusieurs autres pics de diffraction (111), (200), (220) associés aux couches d'Ag ont été observé où l'intensité de ces derniers a augmenté avec l'épaisseur d'Ag, signifiant ainsi que la cristallinité des couches d'Ag s'est améliorée. L'analyse par la microscopie à force atomique nous a indiqué que les échantillons préparés sur quartz ont la valeur de rugosité de surface la plus faible ainsi que des grains de taille plus grande. Les mesures optiques ont mis en évidence que toutes les multicouches déposées sur verre possèdent une meilleure transmittance moyenne par rapport à celles déposées sur quartz, avec une forte influence de la couche d'Ag pour les deux types de substrat. Cependant, nous avons remarqué que l'énergie de la bande interdite est insensible au type de substrat tandis que cette dernière augmente avec l'épaisseur d'Ag. D'après l'étude de la photoluminescence, la nature du substrat a un impact sur les intensités des émissions UV, où elles diminuent avec l'augmentation de l'épaisseur d'Ag pour les deux substrats. Les résultats d'analyse par effet Hall a indiqué que les propriétés électriques de toutes les structures multicouches AZO/Ag/AZO se sont améliorées avec l'augmentation de la couche d'Ag. En effet, lorsqu'on fait augmenter l'épaisseur d'Ag de 4 à 13 nm, la résistivité se réduit et la concentration des porteurs augmente. D'autre part, les échantillons préparés sur verre à 10 nm d'épaisseur d'Ag ont permis d'obtenir les meilleures valeurs de la figure de mérite. Les performances intéressantes atteintes dans ce travail souscrivent nos structures multicouches AZO/Ag/AZO dans la palette des bons candidats pour les dispositifs optoélectroniques et l'utilisation des cellules solaires à températures basses.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Les propriétés optiques et électriques exceptionnelles des couches minces d'AZO ainsi que des multicouches AZO/Ag/AZO ont été dévoilées grâce aux études récentes mais également au développement de telle structure ce qui a permis de leur ouvrir la voie vers de multiples applications dans divers domaines tels que l'optoélectronique et la photonique. Parmi les techniques d'élaboration les plus attrayantes, la pulvérisation cathodique magnétron RF s'est révélée comme étant la plus captivante pour le dépôt des films AZO et des multicouches AZO/Ag/AZO. En effet, cette technique de dépôt est sollicitée pour sa reproductibilité, elle permet aussi de préparer des couches minces de haute qualité et qui sont homogènes et denses tout en contrôlant les paramètres de dépôt, c'est pourquoi nous l'avons utilisé.

Dans ce travail de thèse nous avons choisi d'adopter une approche expérimentale qui est basée sur trois objectifs principaux. Le premier consiste à mettre à profit la méthode de pulvérisation cathodique magnétron RF en configuration confocale pour le dépôt des couches minces d'AZO et des structures multicouches AZO/Ag/AZO ainsi que les différents paramètres et conditions de dépôt pour obtenir des films monocouches et multicouches de haute qualité cristalline, tandis que le deuxième se concentre sur l'analyse de l'impact du substrat et du traitement thermique sur les différentes propriétés des films AZO. Le troisième de son côté, est consacré à l'étude de l'influence de l'épaisseur d'Ag et du substrat sur les diverses propriétés des multicouches AZO/Ag/AZO en raison du rôle important de ces paramètres sur la morphologie et les propriétés physiques de nos échantillons.

Le premier chapitre a été consacré à des généralités sur ZnO, AZO et les multicouches AZO/Ag/AZO. En effet, nous avons exposé dans la première partie les diverses caractéristiques de ZnO ainsi que son dopage soit de type n ou bien de type p mais également ses domaines d'applications. La deuxième partie a été réservée à l'oxyde de zinc dopé Aluminium (AZO), tandis que dans la troisième partie, nous avons décrit les structures multicouches AZO/métal/AZO, ou nous nous sommes intéressés à la structure AZO/Ag/AZO qui est considérée comme une alternative attrayante aux monocouches et joue un rôle très important pour le développement des TCOs.

Dans le deuxième chapitre, nous nous sommes intéressés aux différentes méthodes d'élaboration des couches minces par voie physique, et une attention particulière a été attribuée à la technique de pulvérisation cathodique magnétron ou nous avons mené une étude

détaillée la concernant en raison de son utilisation pour le dépôt de nos échantillons. Par la suite, le dispositif et les procédures expérimentales mais également les divers paramètres de dépôt employés lors de l'élaboration des couches minces d'AZO et des multicouches AZO/Ag/AZO ont été décrits. Nous avons également présenté les méthodes de caractérisation utilisées comme la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage, la microscopie à force atomique, la microscopie électronique à transmission, la spectrophotométrie UV-visible, la spectroscopie de photoluminescence et les mesures d'effet Hall pour étudier les différentes propriétés structurales, morphologiques, optiques, de photoluminescence et électriques.

Dans le troisième chapitre nous avons étudié l'impact du substrat et du traitement thermique sur les différentes propriétés des couches minces d'AZO préparées par la technique de pulvérisation cathodique magnétron RF en configuration confocale sur verre et quartz. Les résultats obtenus par la diffraction des rayons X ont indiqué que tous nos échantillons sont polycristallins et ont une structure hexagonale de type wurtzite avec une orientation préférentielle (002). Il a été également observé par MEB et AFM que la nature du substrat ainsi que le traitement thermique ont un impact sur la cristallinité, la taille de grains, la rugosité de surface mais également l'intensité du pic (002) ou la plus grande taille de grains ainsi que la plus faible rugosité ont été obtenues pour les films AZO élaborés sur quartz comparés à ceux déposés sur verre, quel que soit le traitement thermique effectué. D'après les mesures UV-visible, les couches minces d'AZO préparées sur verre et quartz et recuites à 400°C ont la meilleure transparence moyenne dans le domaine visible ou la meilleure transmittance moyenne est obtenue pour les films déposés et recuits sur verre. Les investigations de photoluminescence effectuées à température ambiante ont mis en évidence que les spectres d'émission des films AZO dépendent de la nature de substrat mais également du recuit. En particulier, une intense émission violette est observée pour les films déposés sur des substrats de quartz à température ambiante. Cependant, Le recuit à 400°C a entraîné l'amélioration de l'émission UV, des bandes vertes et jaune-rouge ainsi qu'une extinction de l'émission violette. La conductivité de type n des couches d'AZO a été confirmée par les mesures d'effet Hall mais aussi la dépendance des propriétés électriques au type de substrat et au recuit. En effet, l'augmentation de la température d'une température ambiante à 400°C, induit une forte augmentation de la résistivité électrique de $1,25 \times 10^{-3}$ et $1,05 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ à $9,09 \times 10^{-2}$ et $8,82 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ des échantillons préparés sur verre et quartz respectivement. D'après cette étude, on peut déduire que le choix du substrat et du traitement thermique jouent

un rôle essentiel pour la fabrication des couches minces de haute qualité cristalline destinés pour des applications précises telle que le domaine de l'optoélectronique.

Dans le quatrième chapitre, nous avons présenté les résultats obtenus au cours de notre étude des propriétés microstructurales, morphologiques et optoélectroniques des structures multicouches AZO/Ag/AZO en fonction de la couche intermédiaire d'Ag et du type de substrat. L'analyse par DRX a révélé que toutes les multicouches AZO/Ag/AZO sont polycristallines avec une préférence de croissance suivant le ZnO (002) et le Ag (111). D'autre part, l'épaisseur de la couche d'Ag ainsi que la nature du substrat ont un impact sur la cristallinité mais également sur la taille des cristallites. D'après la microscopie à force atomique, la rugosité de surface des multicouches préparées sur quartz est plus lisse et la taille des cristallites a augmenté avec la surface la plus lisse à 7 nm d'épaisseur d'Ag. D'après les mesures optiques, les multicouches AZO/Ag/AZO déposées sur verre ont la meilleure transmittance par rapport à celles déposées sur quartz, et il a été également constaté que la transmittance moyenne dépend fortement de l'épaisseur d'Ag tandis que pour les deux substrats, la bande optique interdite augmente avec l'épaisseur de la couche intermédiaire d'Ag entre 3,56 et 3,65 eV. Pour toutes les multicouches, les spectres de photoluminescence ont révélé qu'il y'a une réduction dans les émissions UV lorsque l'épaisseur d'Ag augmentait. Les mesures d'effet Hall ont indiqué que l'augmentation de la couche d'Ag induit une amélioration dans les propriétés électriques des structures AZO/Ag/AZO. En effet, les multicouches déposées sur verre à 10 nm d'épaisseur d'Ag ont les meilleures valeurs de la figure de mérite. En outre, la réduction de la résistivité ainsi que l'augmentation de la concentration des porteurs sont provoquées par l'élévation de l'épaisseur d'Ag de 4 à 13 nm.

Cette investigation nous a permis clairement d'identifier l'impact du substrat, du traitement thermique mais également de l'épaisseur de la couche d'Ag sur les diverses caractéristiques des monocouches d'AZO et des multicouches AZO/Ag/AZO préparées par la technique de pulvérisation cathodique magnétron RF. Les résultats issus de ce travail de thèse nous ont permis de s'assurer de notre décision d'ajuster cette méthode d'élaboration des couches minces ainsi que des multicouches de haute qualité cristalline.

De plus, ce travail représente une piste intéressante pour des continuités futures en raison de la qualité des résultats obtenus, c'est pourquoi plusieurs perspectives sont envisagées. En premier, il serait opportun de faire varier l'épaisseur des couches minces d'AZO à des valeurs de 25,50,75 et 100 nm en fixant l'épaisseur optimale d'Ag à 10 nm. Une seconde perspective serait de refaire le même travail réalisé dans le cadre de cette thèse mais

en déposant les films AZO et les multicouches AZO/Ag/AZO sur des substrats polymères tels que le polyéthylène téréphtalate (PET) afin d'envisager leur utilisation dans le domaine de l'optoélectronique flexible.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références chapitre I :

- [1] C. W. Bunn, The lattice-dimensions of zinc oxide, *Proc. Phys. Soc. London* **47** (1935) 835–842. DOI [10.1088/0959-5309/47/5/307](https://doi.org/10.1088/0959-5309/47/5/307)
- [2] Y. Lin, J. Xie, H. Wang, Y. Li, C. Chavez, S. Lee, S.R. Foltyn, S.A. Crooker, A. K. Burrell, T.M. McCleskey, Q.X. Jia, Green luminescent zinc oxide films prepared by polymer-assisted deposition with rapid thermal process, *Thin Solid Films* **492** (2005) 101–104. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.06.060>
- [3] R. Yan, T. Takahashi, M. Kanai, T. Hosomi, G. Zhang, K. Nagashima, T. Yanagida, Unusual sequential annealing effect in achieving high thermal stability of conductive Al-doped ZnO nanofilms, *ACS Appl. Electron. Mater.* **2** (2020) 2064–2070. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.0c00321>
- [4] K. Ellmer, Past achievements and future challenges in the development of optically transparent electrodes, *Nat. Photonics* **6** (2012) 809–817. DOI: [10.1038/nphoton.2012.282](https://doi.org/10.1038/nphoton.2012.282)
- [5] S. Keethana, A. Kumar, Potential risks and benefits of zinc oxide nanoparticles: a systematic review, *Crit. Rev. Toxicol.* **50** (2020) 47–71. <https://doi.org/10.1080/10408444.2020.1726282>
- [6] F. Rahman, Zinc oxide light-emitting diodes: a review, *Opt. Eng.* **58** (2019) 010901. <https://doi.org/10.1117/1.OE.58.1.010901>
- [7] T. Özdal, M. Kılıç, H. Kava, Impact of improvements in ZnO thin film solution process on ZnO/Cu₂O solar cell performance, *Superlattice. Microst.* **156** (2021) 106948. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2021.106948>
- [8] W.L. Jeong, K.P. Kim, J.H. Min, D.S. Lee, Influence of Al-doped ZnO transparent electrodes on thin-film interference in Cu₂ZnSn(S,Se)₄ thin-film solar cells prepared via a sputtering method, *Mat. Sci. Semicon. Proc.* **127** (2021) 105719. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.105719>
- [9] Y. H. Zhang, Y. L. Li, F. L. Gong, K. F. Xie, M. Liu, H. L. Zhang, S. M. Fang, Al doped narcissus-like ZnO for enhanced NO₂ sensing performance: an experimental and DFT

investigation, *Sensor. Actuator. B Chem.* **305** (2020) 127489.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127489>

[10] M.T. Noman, N. Amor, M. Petru, A. Mahmood, P. Kejzlar, Photocatalytic behaviour of zinc oxide nanostructures on surface activation of polymeric fibres, *Polymers* **13** (2021) 1227.
<https://doi.org/10.3390/polym13081227>

[11] Ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoç, A comprehensive review of ZnO materials and devices, *J. Appl. Phys.* **98** (2005) 041301. <https://doi.org/10.1063/1.1992666>

[12] C. Jagadish, S.J. Pearton, Zinc oxide bulk thin films and nanostructures processing properties and applications, 1st ed (2006).

[13] J. Jousot-Dubien, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Masson and Cie, Paris 5 (1962).

[14] K. Ellmer, A. Klein, B. Rech, *Transparent conductive zinc oxide: basics and applications in thin film solar cells*. Springer Science & Business Media (2008).
<https://doi.org/10.1007/978-3-540-73612-7>

[15] X. Zi-qiang, D. Hong, L. Yan, C. Hang, Al-doping effects on structure, electrical and optical properties of c-axis oriented ZnO:Al thin films, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **9** (2006) 132-135. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2006.01.082>

[16] A. A. Letailleur , Sergey Yu Grachev , E. Barthel , E. Søndergaard, K. Nomenyo , Ch. Couteau , S. McMurtry , G. Le´rondel , E. Charlet , E. Peter, High efficiency white luminescence of alumina doped ZnO, *J. Lumin* **131** (2011) 2646–2651.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.06.044>

[17] K. Mahmood, S.B. Park, Atmospheric pressure based electrostatic spray deposition of transparent conductive ZnO and Al-Doped ZnO (AZO) thin films: effects of Al Doping and annealing treatment, *Electron. Mater. Lett.* **9** (2013) 161–170.
<https://doi.org/10.1007/s13391-012-2188-6>

[18] A. Zhong, J. Tan, H. Huang, S. Chen, M. Wang, S. Xu, Thickness effect on the evolution of morphology and optical properties of ZnO films, *Appl. Surf. Sci* **257** (2011) 4051–4055. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.11.173>

- [19] A. Mohantaa, J.G. Simmons Jr, G. Shenb, S.M. Kimb, P. Kungb, H.O. Everitt, Al doping in ZnO nanowires enhances ultraviolet emission and suppresses broad defect emission, *J. Lumin* **211** (2019) 264–270. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.03.049>
- [20] G. Kaur, A. Mitra, K.L. Yadav, Pulsed laser deposited Al-doped ZnO thin films for optical applications, *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.* **25** (2015) 12–21. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2015.01.012>
- [21] D. Mendil, F. Challali, T. Touam, A. Chelouche, A.H. Souici, S. Ouhenia, D. Djouadi, Influence of growth time and substrate type on the microstructure and luminescence properties of ZnO thin films deposited by RF sputtering, *J. Lumin* **215** (2019) 116631. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116631>
- [22] P.A. Rodnyi, I.V. Khodyuk, Optical and luminescence properties of zinc oxide, *Opt. Spectrosc.* **111** (2011) 776–785. <https://doi.org/10.1134/S0030400X11120216>
- [23] V. Srikant, D. R. Clarke, On the optical band gap of zinc oxide, *J. Appl. Phys.* **83** (1998) 5447–5451. <https://doi.org/10.1063/1.367375>
- [24] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, Optical properties of ZnO thin films: Ion layer gas reaction compared to sputter deposition, *Appl. Phys. Lett.* **80** (2002) 3518–3520. <https://doi.org/10.1063/1.1479211>
- [25] J. Y. Lee, J. H. Lee, H. S. Kim, C.-H. Lee, H.-S. Ahn, H. K. Cho, Y. Y. Kim, B. H. Kong, H. S. Lee, A study on the origin of emission of the annealed n-ZnO/p-GaN heterostructure LED, *Thin Solid Films* **517** (2009) 5157–5160. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.03.028>
- [26] S. Naghdi, K.Y. Rhee, D. Hui, S.J. Park, A Review of Conductive Metal Nanomaterials as Conductive, Transparent, and Flexible Coatings, *Thin Films, and Conductive Fillers: Different Deposition Methods and Applications*, *Coatings* **8** (2018) 278. <https://doi.org/10.3390/coatings8080278>
- [27] P. Meng, S. Gu, J. Wang, J. Hu, J. He, Improving electrical properties of multiple dopant ZnO varistor by doping with indium and gallium, *Ceram. Int.* **44** (2018) 1168–1171. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.07.173>
- [28] R. Kumar, N. Khare, Temperature dependence of conduction mechanism of ZnO and Co-doped ZnO thin films, *Thin Solid Films* **516** (2008) 1302–1307. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.06.121>
- [29] V. Musat, B. Teixeira, E. Fortunato, R.C.C. Monteiro, P. Vilarinho, Al-doped ZnO thin

Films by sol-gel method, *Surf. Coat. Technol.* **180** (2004) 659–662.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.10.112>

[30] Y.M. Jiang, thèse de doctorat, université Paris XI Orsay (1992).

[31] S. J. Chen, Y. C. Liu, H. Jiang, Y.M. Lu, J.Y. Zhang, D.Z. Shen, X. W. Fan, Raman and photoluminescence studies on nanocrystalline ZnO grown on GaInPAs substrates, *J. Cryst. Growth* **285** (2005) 24–30. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.07.036>

[32] J. Ghosh, R. Ghosh, P.K. Giri, Tuning the visible photoluminescence in Al doped ZnO thin film and its application in label-free glucose detection, *Sens. Actuator B-Chem* **254** (2018) 681–689. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.07.110>

[33] S. Karamat, R.S. Rawat, P. Lee, T.L. Tan, R.V. Ramanujan, Structural, elemental, optical and magnetic study of Fe doped ZnO and impurity phase formation, *Prog. Nat. Sci : Mater. Inter* **24** (2014) 142–149. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2014.03.009>

[34] M. Samadi, M. Zirak, A. Naseri, E. Khorashadizade, A. Z. Moshfegh, Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible-light photocatalysis, *Thin Solid Films* **605** (2016) 2–19. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.12.064>

[35] M. Gabás, A.L. Cánovas, J.L.C. Krämer, F. A. Rueda, A.R.G. Elipe, P. D Carrasco, J. H. Moro, I. Lorite, P. Herrero, P. Castellero, A. Barranco, J.R.R. Barrado, Differences in n-type doping efficiency between Al- and Ga-ZnO films, *J. Appl. Phys.* **113** (2013) 163709. <https://doi.org/10.1063/1.4803063>

[36] B.G. Shohanya, A.K. Zak, Doped ZnO nanostructures with selected elements - Structural, morphology and optical properties: A review, *Ceram. Int.* **46** (2020) 5507–5520. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.051>

[37] R.A. Afre, N. Sharma, M. Sharon, M. Sharon, Transparent Conducting Oxide Films for Various Applications: A Review, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **53** (2018) 79–89. <https://doi.org/10.1515/rams-2018-0006>

[38] Y. Zhao, H. Yang, Y. Xiao, P. Yang, A pathway for ZnO p-type transformation and its performance in solar cells, *Sol. Energy* **231** (2022) 889–896. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2021.11.061>

[39] Z. Ye, H. He, L. Jiang, Co-doping: an effective strategy for achieving stable p-type ZnO thin films, *Nano Energy* **52** (2018) 527–540. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.08.001>

[40] A. Regalado-Contreras, M.H. Farías, W. De La Cruz, Room temperature deposition of stable p-type ZnO:N thin films through chemical species modulation using reactive pulsed

- laser deposition, *Appl. Surf. Sci.* **640** (2023) 158393. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.158393>
- [41] S. Raha, Md. Ahmaruzzaman, ZnO nanostructured materials and their potential applications: progress, challenges and perspectives, *Nanoscale Adv* **4** (2022) 1868–1925. DOI: [10.1039/D1NA00880C](https://doi.org/10.1039/D1NA00880C)
- [42] M. Mohamedi, F. Challali, T. Touam, D. Mendil, S. Ouhenia, A.H. Souici, D. Djouadi, A. Chelouche, Role of substrate and annealing on microstructural, optoelectronic and luminescence properties of RF magnetron sputtered AZO thin films in confocal configuration, *Journal of Luminescence* **244** (2022) 118739. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.118739>
- [43] K. Reimann, M. Steube, D. Fröhlich, S.J. Clarke, Exciton binding energies and band gaps in GaN bulk crystals, *J. Cryst. Growth* **189** (1998) 652–655. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(98\)00236-X](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(98)00236-X)
- [44] D. Ünal, S.F. Varol, J. Brault, S. Chenot, M. Khalfaioui, Z. Merdan, Improved performance of near UV-blue n-ZnO/p-GaN heterostructure LED with an AlN electron blocking layer, *Microelectron. Eng* **262** (2022) 111830. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2022.111830>
- [45] J. Yao, G. Lin, Z. Du, J. Liang, H. He, X. Shen, Y. Fu, Enhanced Photoelectric Properties of n-ZnO NWs/p-Si Heterojunction LEDs by Inserting an Insulating MgO Layer Using Sol–Gel Method, *Electron. Mater. Lett.* **17** (2021) 355–361. DOI: [10.1007/s13391-021-00289-6](https://doi.org/10.1007/s13391-021-00289-6)
- [46] H.Q. Le, S.J. Chua, Gallium and indium co-doping of epitaxial zinc oxide thin films grown in water at 90 °C, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44** (2011) 125104. DOI [10.1088/0022-3727/44/12/125104](https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/12/125104)
- [47] S. Fay, J. Steinhauser, S. Nicolay, C. Ballif, Polycrystalline ZnO: B grown by LPCVD as TCO for thin film silicon solar cells, *Thin Solid Films*, **518** (2010) 2961–2966. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.09.189>
- [48] A. Ricaud, *Modules photovoltaïques en couches minces*, Techniques de l'Ingénieur, Paris, (2005).
- [49] G.K. Kurugundla, U. Godavarti, P. Saidireddy, N. Pothukanuri, Zinc oxide based gas sensors and their derivatives: a critical review, *J. Mater. Chem. C* **11** (2023) 3906–3925. <https://doi.org/10.1039/D2TC04690C>
- [50] F. Güell, A. Galdámez-Martínez, P.R. Martínez-Alanis, A.C Catto, L.F. da Silva, V.R. Mastelaro, G. Santana, A. Dutt, ZnO-based nanomaterials approach for photocatalytic and

sensing applications: recent progress and trends, *Mater. Adv.* **4** (2023) 3685–3707. DOI: [10.1039/D3MA00227F](https://doi.org/10.1039/D3MA00227F)

[51] S.H. Kwon, T.H. Kim, S.M. Kim, S. Oh, K.K. Kim, Ultraviolet light-emitting diode assisted highly sensitive room temperature NO₂ gas sensors based on low-temperature solution-processed ZnO/TiO₂ nanorods decorated with plasmonic Au nanoparticles, *Nanoscale* **13** (2021) 12177–12184. <https://doi.org/10.1039/D1NR01001H>

[52] H. Wang, Y. Luo, B. Liu, L. Gao, G. Duan, CuO nanoparticle loaded ZnO hierarchical heterostructure to boost H₂S sensing with fast recovery, *Sens. Actuators B Chem.* **338** (2021) 129806. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.129806>

[53] R.K. Pandey, J. Dutta, S. Brahma, B. Rao, C.P. Liu, Review on ZnO-based piezotronics and piezoelectric nanogenerators: aspects of piezopotential and screening effect, *J. Phys. Mater.* **4** (2021) 044011. DOI [10.1088/2515-7639/ac130a](https://doi.org/10.1088/2515-7639/ac130a)

[54] Z. Starowicz, A. Zięba, J. Ostapko, M. Wlazło, G. Kolodziej, M.J. Szczerba, G. Putynkowski, R.P. Socha, Synthesis and characterization of Al-doped ZnO and Al/F co-doped ZnO thin films prepared by atomic layer deposition, *Mat. Sci. Eng B* **292** (2023) 116405. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2023.116405>

[55] G. Ahmed, W.S. Mohamed, M.F. Hasaneen, H.M. Ali, E.M.M. Ibrahim, Optical, structural, electrical and photocatalytic properties of aluminum doped zinc oxide nanostructures, *Opt. Mater* **140** (2023) 113880. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.113880>

[56] N. Khemasiri, A. Klamchuen, S. Jessadaluk, P. Rattanawarinchai, P. Borklom, A. Rangkasikorn, S. Rahong, Ch. Saekung, M. Horprathum, Ch. Chananonawathorn, T. Wutikhun, J. Nukeaw, N. Kayunkid, Systematic investigations on morphological properties of aluminum-doped zinc oxide transparent electrode prepared from pulsed laser deposition and its electrochromic application, *Vacuum* **209** (2023) 111797. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2022.111797>

[57] M. Mohamedi, F. Challali, T. Touam, M. Konstantakopoulou, V. Bockelée, D. Mendil, S. Ouhenia, D. Djouadi, A. Chelouche, Ag thickness and substrate effects on microstructural and optoelectronic properties of AZO/Ag/AZO multilayer structures deposited by confocal RF magnetron sputtering, *Applied Physics A* **129** (2023) 129–545. <https://doi.org/10.1007/s00339-023-06822-8>

[58] D. Dimitrov, C.L. Tsai, S. Petrov, V. Marinova, D. Petrova, B. Napoleonov, B. Blagoev, V. Strijkova, K.Y. Hsu, S.H. Lin, Atomic layer-deposited Al-doped ZnO thin films for display applications. *Coatings* **10** (2020) 539. <https://doi.org/10.3390/coatings10060539>

- [59] Y. Lu, S. Wang, M. Yang, X. Xu, Q.I. Li, Comparative study of AZO and ITO thin film sputtered at different temperatures and their application in Cu₂ZnSnS₄ solar cells. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **29** (2018) 17525–17532. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9853-y>
- [60] B. Sarma, D. Barman, B.K. Sarma, AZO (Al: ZnO) thin films with high figure of merit as stable indium free transparent conducting oxide. *Appl. Surf. Sci.* **479** 786–795 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.02.146>
- [61] S. Zaabat, F. Challali, M. Chakaroun, B. Boudined, A. Boudriouab, Investigation and comparison of electrical and optical properties of RF sputtered Cu doped ZnO and ZnO/Cu/ZnO multilayer films, *J. New Technol. Mater.* **9** (2019) 45–50. DOI: [10.12816/0057369](https://doi.org/10.12816/0057369)
- [62] A. Seyhan, E. Kartal, Optical, Electrical and Structural Properties of ITO/IZO and IZO/ITO Multilayer Transparent Conductive Oxide Films Deposited via Radiofrequency Magnetron Sputtering, *Coatings* **13** (2023) 1719. <https://doi.org/10.3390/coatings13101719>
- [63] D. Mendil, F. Challali, T. Touam, V. Bockelee, S. Ouhenia, A. Souici, D. Djouadi, A. Chelouche, Preparation of RF sputtered AZO/Cu/AZO multilayer films and the investigation of Cu thickness and substrate effects on their microstructural and optoelectronic properties, *J. Alloys Compd* **860** (2021) 158470. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158470>
- [64] M. Ahmadi, S.J. Anaghizi, M. Asemi, M. Ghanaatshoar, Plasma-treated room temperature synthesized CuCrO₂/Au/CuCrO₂ on Polyethylene terephthalate: Towards a high-performance flexible p-type transparent conductor, *Thin Solid Films* **723** (2021) 138582. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2021.138582>
- [65] B. Barman, S.K. Swami, V. Dutta, Fabrication of highly conducting ZnO/Ag/ZnO and AZO/Ag/AZO transparent conducting oxide layers using RF magnetron sputtering at room temperature, *Mater Sci Semicond Process* **129** (2021) 105801. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.105801>
- [66] D. Zhang, K. Sun, H. Yin, L. Cheng, H. Yuan, Ch. Yang, Optimization of photoelectric properties and temporal stability of AZO/Ti/Cu/AZO films by insertion of Ti layer for low emissivity applications, *Mat. Sci. Eng B* **293** (2023) 116471. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2023.116471>
- [67] A. Bingel, O. Stenzel, P. Naujok, R. Müller, S. Shestaeva, M. Steglich, U. Schulz, N. Kaiser, A. Tünnermann, AZO/Ag/AZO transparent conductive films: correlation between the structural, electrical, and optical properties and development of an optical model. *Opt. Mater. Express* **6** (2016) 3217–3232. <https://doi.org/10.1364/OME.6.003217>
- [68] J.C.C. Fan, F.J. Bachner, G.H. Foley, P.M. Zavracky, Transparent heat-mirror films of

- TiO₂/Ag/TiO₂ for solar energy collection and radiation insulation, *Appl. Phys. Lett.* **25** (1974) 693–695. <https://doi.org/10.1063/1.1655364>
- [69] M. Li, Y. Wang, Y. Wang, X. Wei, AZO/Ag/AZO transparent flexible electrodes on mica substrates for high temperature application, *Ceram. Int* **43** (2017) 15442–15446. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.08.089>
- [70] S. Jiang, L. Feng, W. Zhang, H. Liu, H. Liu, Y. Liu, B. Li, L. Wu, X. Liu, X. Wang, W. Yu, W. Lu, Indium-free flexible perovskite solar cells with AZO/Cu/Ag/AZO multilayer transparent electrodes. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **246** (2022) 111895. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2022.111895>
- [71] J. Wang, P. Yang, Building an Efficient Optoelectronic Property at the AZO/Cu/AZO Heterogeneous Interface with Copper Intercalation, *Cryst. Growth Des* **10** (2023) 7403–7411. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.3c00797>
- [72] H. Zhou, J. Xie, M. Mai, J. Wang, X. Shen, S. Wang, L. Zhang, K. Kisslinger, H. Wang, J. Zhang, Y. Li, J. Deng, S. Ke, X. Zeng, High-quality AZO/Au/AZO sandwich film with Ultralow optical loss and resistivity for transparent flexible electrodes, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** (2018) 16160–16168. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b00685>
- [73] H.W. Wu, C.H. Chu, Structural and optoelectronic properties of AZO/Mo/AZO thin films prepared by RF magnetron sputtering. *Mater. Lett.* **105** (2013) 65–67. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.04.017>
- [74] W. Zhang, J. Xiong, L. Liu, X. Zhang, H. Gu, Influence of annealing temperature on structural, optical and electrical properties of AZO/Pd/AZO films, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **153** (2016) 52–60. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.04.015>
- [75] W.S. Liu, Y.H. Liu, W.K. Chen, K.P. Hsueh, Transparent conductive Ga-doped MgZnO/Ag/Ga-doped MgZnO sandwich structure with improved conductivity and transmittance. *J. Alloy. Compd.* **564** (2013) 105–113. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.01.189>
- [76] Y.S. Park, H.K. Kim, S.W. Kim, Thin Ag layer inserted GZO multilayer grown by roll-to-roll sputtering for flexible and transparent conducting electrodes, *J. Electrochem. Soc.* **157** (2010) 301–306. DOI 10.1149/1.3454125
- [77] Y. Lei, L. Gu, X. Yang, Y. Lin, Z. Zheng, Ductile-metal Ag as buffer layer for flexible self-powered Ag₂S photodetectors, *Adv. Mater. Interfaces* **8** (2021) 2002255. <https://doi.org/10.1002/admi.202002255>
- [78] D. Barman, B.K. Sarma, Thin and flexible transparent conductors with superior bendability having Al-doped ZnO layers with embedded Ag nanoparticles prepared by

magnetron sputtering, Vacuum **177** (2020) 109367.

<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109367>

[79] S. Sutthana, N. Hongsith, S. Choopun, AZO/Ag/AZO multilayer films prepared by DC magnetron sputtering for dye-sensitized solar cell application, Curr. Appl. Phys **10** (2010) 813–816. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2009.09.020>

Références chapitre II :

- [1] U. Helmersson, M. Lattemann, J. Bohlmark, A. P. Ehiasarian & J. T. Gudmundsson, ‘Ionized physical vapor deposition (IPVD): A review of technology and applications’, *Thin Solid Films* **513** (2006) 1–24. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.03.033>
- [2] D. Mendil, H. Lahmar, L. Boufendi, Spatial evolution study of EEDFs and plasma parameters in RF stochastic regime by Langmuir probe, *Plasma Sci. Technol.* **16** (2014) 837–842. DOI 10.1088/1009-0630/16/9/06
- [3] H.M. Smith, A.F. Turner, Vacuum deposited thin films using a ruby laser, *Appl. Opt.* **4** (1965) 147–148. <https://doi.org/10.1364/AO.4.000147>
- [4] S.N. Ogugua, O.M. Ntwaeaborwa, H.C. Swart, Latest development on pulsed laser deposited thin films for advanced luminescence applications, *Coatings* **10** (2020) 1078. <https://doi.org/10.3390/coatings10111078>
- [5] S. A. Vanalakar, G. L. Agawane, S. W. Shin, M. P. Suryawanshi, K. V. Gurav, K. S. Jeon, P. S. Patil, C. W. Jeong, J. Y. kim, J. H. Kim, A review on pulsed laser deposited CZTS thin films for solar cell applications, *J. Alloys Compd* **619** (2015) 109–121. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.09.018>
- [6] S.S. Kim, B.T. Lee, Effects of oxygen pressure on the growth of pulsed laser deposited ZnO films on Si (001), *Thin Solid Films* **446** (2004) 307–312. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2003.09.057>
- [7] R. Kek, K.C. Tan, CH. Nee, S.L. Yap, S.F. Koh, A. K B.H Mohd Aro, T.Y. Tou, S.S. Yap, Effects of pressure and substrate temperature on the growth of Al-doped ZnO films by pulsed laser deposition, *Mater. Res. Express* **7** (2020) 016414. DOI 10.1088/2053-1591/ab62f8
- [8] L. Ma, X. Ai, H. Quan, W. Yang, X. Du, Resistivity depends on preferred orientation for transparent conductive thin films. *J. Korean Phys. Soc.* **74** (2019) 806–811. <https://doi.org/10.3938/jkps.74.806>
- [9] V.O. Anyanwu, M.K. Moodley, PLD of transparent and conductive AZO thin films, *Ceram. Int* **49** (2023) 5311–5318. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.10.054>
- [10] R. Kek, S.L. Yap, S.F. Koh, CH. Nee, T.Y. Tou, S.S. Yap, Effects of background gases and pressure in pulsed laser deposition of Al-doped ZnO, *Thin Solid Films* **701** (2020) 137953. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.137953>
- [11] R. J. Martín-Palma & A. Lakhtakia, ‘Vapor-Deposition Techniques’, *Engineered*

- Biomimicry (2013) 383–398. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-415995-2.00015-5>
- [12] J.R. Arthur, Molecular beam epitaxy, *Surf. Sci* **500** (2002) 189–217. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(01\)01525-4](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(01)01525-4)
- [13] J. Huang, X. Gao, J.L. MacManus-Driscoll, H. Wang, Ferroelectric thin films and nanostructures: current and future (2019) 19–39. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813856-4.00002-8>
- [14] T. Ohgaki, Y. Kawamura, T. Kuroda, N. Ohashi, Y. Adachi, T. Tsurumi, F. Minami, H. Haneda, Optical properties of heavily aluminum-doped zinc oxide thin films prepared by molecular beam epitaxy, *Key Eng. Mater.* **248** (2003) 91–94. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.248.91>
- [15] W.R. Grove, On the electrochemical polarity of gases, *Philos. Trans. R. Soc. London*, **142** (1852) 87–102.
- [16] J. Plücker, Observations on the electrical discharge through rarefied gases, *London Edinburgh Philos. Mag. J. Sci.* **16** (1858) 408–418.
- [17] M. Bellardita, A. Di Paola, S. Yurdakal, L. Palmisano, Preparation of Catalysts and Photocatalysts Used for Similar Processes, *Heterogeneous Photocatalysis* (2019) 25–56. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64015-4.00002-X>
- [18] A. Barhoumi, G. Leroy, B. Duponchel, J. Gest, L. Yang, N. Waldhoff, S. Guermazi, Aluminum doped ZnO thin films deposited by direct current sputtering: structural and optical properties, *Superlattices Microstruct.* **82** (2015) 483–498. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2015.03.007>
- [19] Y. Xia, P. Wang, S. Shi, M. Zhang, G. He, J. Lv, Z. Sun, Deposition and characterization of AZO thin films on flexible glass substrates using DC magnetron sputtering technique, *Ceram. Int.* **43** (2017) 4536–4544. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.12.106>
- [20] F. Challali, D. Mendil, T. Touam, T. Chauveau, V. Bockel'ee, A.G. Sanchez, A. Chelouche, M.P. Besland, Effect of RF sputtering power and vacuum annealing on the properties of AZO thin films prepared from ceramic target in confocal configuration, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **118** (2020) 105217. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105217>
- [21] D. Mendil, F. Challali, T. Touam, V. Bockel'ee, S. Ouhenia, A. Souici, D. Djouadi, A. Chelouche, Preparation of RF sputtered AZO/Cu/AZO multilayer films and the investigation

of Cu thickness and substrate effects on their microstructural and optoelectronic properties, *J. Alloys Compd.* **860** (2021) 158470. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158470>

[22] H. Akazawa, Highly conductive undoped ZnO thin films deposited by electroncyclotron-resonance plasma sputtering on silica glass substrate, *Thin Solid Films* **518** (2009) 22–26. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.06.008>

[23] S. Golovynskyi, A. Ievtushenko, S. Mamykin, M. Dusheiko, I. Golovynska, O. Bykov, J. Qu, High transparent and conductive undoped ZnO thin films deposited by reactive ion-beam sputtering, *Vacuum* **153** (2018) 204–210. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.04.019>

[24] H. Adachi, K. Wasa, *Thin Films and Nanomaterials, Handbook of Sputter Deposition Technology* (second edition) (2012) 3–39.

[25] A. Tchenka, A. Agdad, M.C. Samba Vall, S.K. Hnawi, A. Narjis, L. Nkhaili, E. Ibnouelghazi, E. Ch-Chamikh, Effect of RF Sputtering Power and Deposition Time on Optical and Electrical Properties of Indium Tin Oxide Thin Film, *Adv. Mater. Sci. Eng* (2021). <https://doi.org/10.1155/2021/5556305>

[26] A.M.S. Krishna, K.B. Busi, B. Ramasubramanian, V.S. Reddy, A. Samanta, S. Ramakrishna, S. Ghosh, S. Chakraborty, G.K. Dalapati, Sputter grown CuO thin films: Impact of growth pressure and annealing temperature on their microstructural architectures, *Memories - Materials, Devices, Circuits and Systems* **7** (2024) 100100. <https://doi.org/10.1016/j.memori.2024.100100>

[27] S.K. Padamata, A. Yasinskiy, V. Yanov, G. Saevarsdottir, Magnetron Sputtering High-Entropy Alloy Coatings: A Mini-Review, *Metals* **12** (2022) 319. <https://doi.org/10.3390/met12020319>

[28] P.J. Kelly, R.D. Arnell, Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications, *Vacuum* **56** (2000) 159–172. [https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(99\)00189-X](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(99)00189-X)

[29] N.K. Jain, M.S. Sawant, S.H. Nikam, S. Jhavar, Metal deposition: Plasma-based processes, *Encyclopedia of Plasma Technology* 1st edition (2016) 19. DOI: [10.1081/E-EPLT-120053919](https://doi.org/10.1081/E-EPLT-120053919)

[30] P.N. Hishimone, H. Nagai, M. Sato, Methods of fabricating thin films for energy materials and devices, *Lithium-ion Batteries-Thin Film for Energy Materials and Devices* (2020). DOI: [10.5772/intechopen.85912](https://doi.org/10.5772/intechopen.85912)

- [31] H. Bai, J. Li, J. Gao, J. Ni, Y. Bai, J. Jian, L. Zhao, B. Bai, Z. Cai, J. He, H. Chen, X. Leng, X. Liu, Comparison of CrN Coatings Prepared Using High-Power Impulse Magnetron Sputtering and Direct Current Magnetron Sputtering, *Materials* **16** (2023) 6303. <https://doi.org/10.3390/ma16186303>
- [32] J. Sarkar, Sputtering and Thin Film Deposition, *Sputtering Materials for VLSI and Thin Film Devices* (2014) 93–170. DOI: [10.1016/B978-0-8155-1593-7.00002-3](https://doi.org/10.1016/B978-0-8155-1593-7.00002-3)
- [33] J.P.L. do Nascimento, M.O.A. Ferreira, R.V. Gelamo, J. Scarminio, T.T. Steffen, B.P. da Silva, I.V. Aoki, A.G. dos Santos Jr, V.V. de Castro, C.F. Malfatti, J.A. Moreto, Enhancing the corrosion protection of Ti-6Al-4V alloy through reactive sputtering niobium oxide thin films, *Surf. Coat. Technol* **428** (2021) 127854. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127854>
- [34] K.K. Nussupov, N.B. Beisenkhanov, A.Z. Kusainova, D.S. Shynybayev, I.V. Zhirkov, A.T. Sultanov, Influence of the RF magnetron sputtering power on the optical and electrical properties of AZO films, *Phys. Sci. Technol* **10** (2023) 3–4. <https://doi.org/10.26577/phst.2023.v10.i2.03>
- [35] S. Sugianto, B. Astuti, P. Marwoto, N.A. Firmahaya, D. Aryanto, Isnaeni, Influence of annealing duration on structural, optical and electrical properties of AZO thin films grown on corning glass by dc magnetron sputtering, *J. Phys.: Conf. Ser* **1567** (2020) 022003. DOI [10.1088/1742-6596/1567/2/022003](https://doi.org/10.1088/1742-6596/1567/2/022003)
- [36] P. Nuchuay, C. Laongwan, W. Promcham, P. Somboonsaksri, S. Kalasung, Ch. Chananonawathorn, P. Eiamchai, V. Patthanasettakul, Ch. Promjantuk, K. Seawsakul, N. Nuntawong, M. Horprathumb, S. Limwichean, A study of the electrical and optical properties of AZO thin film by controlling pulse frequency of HiPIMS, *J Met Mater Miner* **33** (2023) 103–107. <https://doi.org/10.55713/jmmm.v33i2.1696>
- [37] S. Sutthana, N. Hongsith, S. Choopun, AZO/Ag/AZO multilayer films prepared by DC magnetron sputtering for dye-sensitized solar cell application, *Curr. Appl. Phys.* **10** (2010) 813–816. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2009.09.020>
- [38] B. Barman, S.K. Swami, V. Dutta, Fabrication of highly conducting ZnO/Ag/ZnO and AZO/Ag/AZO transparent conducting oxide layers using RF magnetron sputtering at room temperature, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **129** (2021) 105801. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.105801>

- [39] M. Mohamedi, F. Challali, T. Touam, M. Konstantakopoulou, V. Bockelée, D. Mendil S. Ouhenia, D. Djouadi, A. Chelouche, Ag thickness and substrate effects on microstructural and optoelectronic properties of AZO/Ag/AZO multilayer structures deposited by confocal RF magnetron sputtering, *Appl. Phys A* **129** (2023) 129–545. <https://doi.org/10.1007/s00339-023-06822-8>
- [40] V.A. Surdu, R. György, X-ray Diffraction Data Analysis by Machine Learning Methods—A Review, *Appl. Sci* **13** (2023) 9992. <https://doi.org/10.3390/app13179992>
- [41] O. Abbes, Etude de la diffusion réactive entre Mn et Ge à l'échelle nanométrique pour des applications en spintronique, Thèse de Doctorat (2013).
- [42] A. Rahal, Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires, Thèse de Doctorat (2013).
- [43] J. I. Langford, A.J.C. Wilson, Scherrer after sixty years: a survey and some new results in the determination of crystallite size, *J. Appl. Cryst.* **11** (1978) 102–113. <https://doi.org/10.1107/S0021889878012844>
- [44] K. Song, Interphase characterization in rubber nanocomposites, *Progress in rubber nanocomposites* (2017) 115–152. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100409-8.00004-8>
- [45] B.S. Hameed, C.S. Bhatt, B. Nagaraj, A.K. Suresh, Chromatography as an efficient technique for the separation of diversified nanoparticles, *Nanomaterials in Chromatography* (2018) 503–518. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812792-6.00019-4>
- [46] C. Le Gressus, Microscopie électronique à balayage, *Techniques de l'Ingénieur* (1995).
- [47] <https://www.nanoscience.com/techniques/scanning-electron-microscopy/>
- [48] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, The atomic force microscope, *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 930–933. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.56.930>
- [49] G. Zeng, Y. Duan, F. Besenbacher, M. Dong, Nanomechanics of Amyloid Materials Studied by Atomic Force Microscopy, *Atomic Force Microscopy Investigations into Biology-From Cell to Protein* (2012). DOI:10.5772/36342
- [50] S.K. Arumugasamy, G. Chellasamy, S. Govindaraju, K. Yun, Recent developments in using atomic force microscopy in microbiology research: An update, *Recent Developments in Applied Microbiology and Biochemistry* **2** (2021) 317–323. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821406-0.00030-8>
- [51] E.P. DeGarmo, J.T. Black, R.A. Kohser, *Materials and Processes in Manufacturing*, John sWiley & Sons (2011).
- [52] S. Han, Thermoelectric polymer-cellulose composite aerogels (2019). DOI:10.3384/diss.diva-161350

- [53] T.H. Gfroerer, Photoluminescence in analysis of surfaces and interfaces, R.A. Meyers (Ed.) John Wiley & Sons Ltd. Encyclopedia of Analytical Chemistry (2000). DOI:10.1002/9780470027318.a2510
- [54] A. Yangui, Etude des propriétés optiques et structurales des matériaux hybrides organiques inorganiques à base de Plomb : émission de lumière blanche, Thèse de doctorat (2016).
- [55] E.H. Hall, On a new action of the magnet on electric currents, Am. J. Math. **2** (1879) 287–292. <https://doi.org/10.1038/021361b0>
- [56] L. Arbenz, Caractérisation des propriétés électromagnétiques des matériaux magnétiquement doux : application aux roues polaires de machine à griffes, Thèse de doctorat (2016).

Références chapitre III :

- [1] K.C. Park, D.Y. Ma, K.H. Kim, The physical properties of Al-doped zinc oxide films prepared by RF magnetron sputtering, *Thin Solid Films* **9** (1997) 305–201. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(97\)00215-0](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(97)00215-0)
- [2] L. Dejam, S.M. Elahi, H.H. Nazari, H. Elahi, S. Solaymani, A. Ghaderi, Structural and optical characterization of ZnO and AZO thin films: the influence of post-annealing, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **27** (2016) 685–696. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-3804-7>
- [3] B.D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffractions*, Addison-Wesley, Reading, MA, 1978.
- [4] J.I. Langford, A.J.C. Wilson, Scherrer after sixty years: a survey and some new results in the determination of crystallite size, *J. Appl. Crystallogr.* **11** (1978) 102–113. <https://doi.org/10.1107/S0021889878012844>
- [5] M. Chen, Z.L. Pei, C. Sun, L.S. Wen, X. Wang, Surface characterization of transparent conductive oxide Al-doped ZnO films, *J. Cryst. Growth* **220** (2000) 254–7262. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(00\)00834-4](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(00)00834-4)
- [6] J. Singh, S. Ranwa, J. Akhtar, M. Kumar, Growth of residual stress-free ZnO films on SiO₂/Si substrate at room temperature for MEMS devices, *AIP Adv.* **5** (2015) 067140. <https://doi.org/10.1063/1.4922911>
- [7] F. Wang, M.Z. Wu, Y.Y. Wang, Y.M. Yu, X.M. Wu, L.J. Zhuge, Influence of thickness and annealing temperature on the electrical, optical and structural properties of AZO thin films, *Vacuum* **89** (2013) 127–131. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2012.02.040>
- [8] H. Tong, Z.H. Deng, Z. Liu, C. Huang, J. Huang, H. Lan, C. Wang, Y. Cao, Effects of post-annealing on structural, optical and electrical properties of Al-doped ZnO thin films, *Appl. Surf. Sci.* **11** (2011) 257–4906. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.12.144>
- [9] C. Guill'en, J. Herrero, Optical, electrical and structural characteristics of Al:ZnO thin films with various thicknesses deposited by DC sputtering at room temperature and annealed in air or vacuum, *Vacuum* **84** (2010) 924–929. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2009.12.015>
- [10] C.Y. Hsu, Y.C. Lin, L.M. Kao, Y.C. Lin, Effect of deposition parameters and annealing temperature on the structure and properties of Al-doped ZnO thin films, *Mater. Chem. Phys.* **5** (2010) 124–330. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.06.042>

- [11] J. Sengupta, R.K. Sahoo, C.D. Mukherjee, Effect of annealing on the structural, topographical and optical properties of sol–gel derived ZnO and AZO thin films, *Mater. Lett.* **83** (2012) 84–87. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.05.130>
- [12] D. Mendil, F. Challali, T. Touam, A. Chelouche, A.H. Souici, S. Ouhenia, D. Djouadi, Influence of growth time and substrate type on the microstructure and luminescence properties of ZnO thin films deposited by RF sputtering, *J. Lumin.* **215** (2019) 116631. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116631>
- [13] B.D. Ngom, T. Mpahane, N. Manyala, O. Nemraoui, U. Buttner, J.B. Kana, A. Y. Fasasi, M. Maaza, A.C. Beye, Structural and optical properties of nano-structured tungsten-doped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition, *Appl. Surf. Sci.* **255** (7) (2009) 4153–4158. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.10.122>
- [14] B.D. Ngom, M. Chaker, N. Manyala, B. Lo, M. Maaza, A.C. Beye, Temperature-dependent growth mode of W-doped ZnO nanostructures, *Appl. Surf. Sci.* **257** (14) (2011) 6226–6232. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.02.043>
- [15] T. Sechogela, L. Kotsedi, M. Nkosi, C. Sandt, R. Madjoe, W. Przybylowicz, K. Bharuth-Ram, M. Maaza, 2 MeV proton irradiation effects on ZnO single crystal, *Surf. Rev. Lett.* **21** (2014) 1450012. <https://doi.org/10.1142/S0218625X14500127>
- [16] C.H. Hsu, X.P. Geng, W.Y. Wu, M.J. Zhao, X.Y. Zhang, P.H. Huang, S.Y. Lien, Air annealing effect on oxygen vacancy defects in Al-doped ZnO films grown by high-speed atmospheric atomic layer deposition, *Molecules* **25** (2020) 5043. <https://doi.org/10.3390/molecules25215043>
- [17] F. Challali, D. Mendil, T. Touam, T. Chauveau, V. Bockel´ee, A.G. Sanchez, A. Chelouche, M.-P. Besland, Effect of RF sputtering power and vacuum annealing on the properties of AZO thin films prepared from ceramic target in confocal configuration, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **118** (2020) 105217. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105217>
- [18] G.A. Vel´azquez-Nev´arez, J.R. Vargas-García, J. Aguilar-Hern´andez, O.E. Vega-Becerra, F. Chen, Q. Shen, L. Zhang, Optical and electrical properties of (002)- oriented ZnO films prepared on amorphous substrates by sol-gel spin-coating, *Mat. Res.* **19** (2016) 113–117.

- [19] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Optical properties and electronic structure of amorphous germanium, *Phys. Status Solidi B* **15** (1966) 627–637. <https://doi.org/10.1002/pssb.19660150224>
- [20] B.D. Vierzbicke, S. Patel, B.E. Davis, D. Birnie, Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system, *Phys. Status Solidi B* **252** (2015) 1700–1710. <https://doi.org/10.1002/pssb.201552007>
- [21] T. Touam, M. Atoui, I. Hadjoub, A. Chelouche, B. Boudine, A. Fischer, A. Boudrioua, A. Doghmane, Effects of dip-coating speed and annealing temperature on structural, morphological and optical properties of sol-gel nano-structured TiO₂ thin films, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **67** (2014) 30302. <https://doi.org/10.1051/epjap/2014140228>
- [22] M. Wang, E.J. Kim, S. Kim, J.S. Chung, I. Yoo, E.W. Hahn, S.H. Shin, C. Park, Optical and structural properties of sol-gel prepared Mg ZnO alloy thin films, *Thin Solid Films* **516** (2008) 1124–1129. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.05.039>
- [23] C.A. Parker, J.C. Roberts, S.M. Bedair, M.J. Reed, S.X. Liu, N.A. El-Masry, L. H. Robins, Optical band gap dependence on composition and thickness of In_xGa_{1-x}N (0 << x << 0.25) grown on GaN, *Appl. Phys. Lett.* **75** (1999) 2566–2568. <https://doi.org/10.1063/1.125079>
- [24] 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, *J. Alloys Compd.* **671** (2016) 170–176. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.02.099>
- [25] E. Burstein, Anomalous optical absorption limit in InSb, *Phys. Rev.* **93** (1954) 632–633. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.93.632>
- [26] T. Ganesh, K. Perumal, R. Kumar, N. Bhaskar, Effect of thickness on micro-structural and optical properties of Al-doped ZnO films prepared by sol-gel spin coating, *NHC* **17** (2017) 171–178. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/NHC.17.171>
- [27] G.J. Fang, D. Li, B.L. Yao, Influence of post-deposition annealing on the properties of transparent conductive nanocrystalline ZAO thin films prepared by RF magnetron sputtering with highly conductive ceramic target, *Thin Solid Films* **418** (2002) 156–162. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(02\)00733-2](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)00733-2)

- [28] M.H. Kabir, M.M. Ali, M.A. Kaiyum, M.S. Rahman, Effect of annealing temperature on structural morphological and optical properties of spray pyrolyzed Al-doped ZnO thin films, *J. Phys. Commun.* **3** (2019) 105007. DOI [10.1088/2399-6528/ab496f](https://doi.org/10.1088/2399-6528/ab496f)
- [29] B.D. Ngom, T. Mpahane, E. Manikandan, M. Maaza, ZnO nano-discs by lyophilization process: size effects on their intrinsic luminescence, *J. Alloys Compd.* **656** (2016) 758–763. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.230>
- [30] B.Z. Dong, G.J. Fang, J.F. Wang, W.J. Guan, X.Z. Zhao, Effect of thickness on structural, electrical, and optical properties of ZnO: Al films deposited by pulsed laser deposition, *J. Appl. Phys.* **101** (2007) 033713. <https://doi.org/10.1063/1.2437572>
- [31] S. Shariffudin, M. Mamat, S. Herman, M. Rusop, Influence of drying temperature on the structural, optical, and electrical properties of layer-by-layer ZnO nanoparticles seeded catalyst, *J. Nanomater.* **2012** (2012) 359103. <https://doi.org/10.1155/2012/359103>
- [32] P. Murkute, H. Ghadi, S. Sreedhara, S. Chakrabarti, Detailed investigation of photoluminescence, structural, and elemental properties of ZnO thin films under various annealing ambient, *Superlattice. Microst.* **136** (2019) 106310. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2019.106310>
- [33] C.H. Ahn, Y.Y. Kim, D.C. Kim, S.K. Mohanta, H.K. Cho, A comparative analysis of deep level emission in ZnO layers deposited by various methods, *J. Appl. Phys.* **105** (2009) 013502. <https://doi.org/10.1063/1.3054175>
- [34] A. Gald´amez-Martinez, G. Santana, F. Güell, P.R. Martínez-Alanis, A. Dutt, Photoluminescence of ZnO nanowires: a review, *Nanomaterials* **10** (2020) 857. <https://doi.org/10.3390/nano10050857>
- [35] B.D. Ngom, O. Sakho, N. Manyala, J.B. Kana, N. Mlungisi, L. Guerbous, A.Y. Fasasi, M. Maaza, A.C. Beye, Structural, morphological and photoluminescence properties of W-doped ZnO nanostructures, *Appl. Surf. Sci.* **255** (16) (2009) 7314–7318. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.03.089>
- [36] X. Fan, J. Lian, L. Zhao, Y. Liu, Single violet luminescence emitted from ZnO films obtained by oxidation of Zn film on quartz glass, *Appl. Surf. Sci.* **252** (2005) 420–424. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.01.018>
- [37] H. Rotella, Y. Mazel, S. Brochen, A. Valla, A. Pautrat, C. Licitra, N. Rochat, C. Sabbione, G. Rodriguez, E. Nolot, Role of vacancy defects in Al doped ZnO thin films for

optoelectronic devices, *J. Phys. D Appl. Phys.* **50** (2017) 485106. DOI [10.1088/1361-6463/aa920b](https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa920b)

[38] C.C. Singh, E. Panda, Zinc interstitial threshold in Al-doped ZnO film: effect on microstructure and optoelectronic properties, *J. Appl. Phys.* **123** (2018) 165106.

<https://doi.org/10.1063/1.5021736>

[39] S. Vempati, J. Mitra, P. Dawson, One-step synthesis of ZnO nanosheets: a blue-white fluorophore, *Nanoscale Res. Lett.* **7** (2012) 1–10. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-470>

[40] I. Parkhomenko, L. Vlasukova, F. Komarov, M. Makhavikou, O. Milchanin, E. Wendler, M. Zapf, C. Ronning, Luminescence of ZnO nanocrystals in silica synthesized by dual (Zn, O) implantation and thermal annealing, *J. Phys. D Appl. Phys.* **54** (2021) 265104. DOI [10.1088/1361-6463/abf0ec](https://doi.org/10.1088/1361-6463/abf0ec)

[41] Q. Wang, D. Zhang, Z. Xue, X. Hao, Violet luminescence emitted from ZnO films deposited on Si substrate by rf magnetron sputtering, *Appl. Surf. Sci.* **201** (2002) 123–128. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(02\)00570-6](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)00570-6)

[42] B. 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** (2000) 107–110. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)00746-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)00746-X)

[43] A.B. Djurić, Y.H. Leung, Optical properties of ZnO nanostructures, *Small* **2** (2006) 944–961. <https://doi.org/10.1002/sml.200600134>

[44] J. Fan, F. Güell, C. Fabrega, A. Fairbrother, T. Andreu, A.M. López, J.R.n. Morante, A. Cabot, Visible photoluminescence components of solution-grown ZnO nanowires: influence of the surface depletion layer, *J. Phys. Chem. C* **116** (2012) 19496–19502. <https://doi.org/10.1021/jp302443n>

[45] O. Marin, G. Grinblat, M. Tirado, D. Comedi, Nonmonotonic excitation power dependence of the UV photoluminescence rate from large ZnO nanoparticle assemblies, *Nano-Struct. Nano-Objects* **26** (2021) 100734. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2021.100734>

[46] K.S. Babu, A.R. Reddy, C. Sujatha, K. Reddy, A. Mallika, Annealing effects on photoluminescence of ZnO nanoparticles, *Mater. Lett.* **110** (2013) 10–12. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.07.114>

- [47] J. Lapp, D. Thapa, J. Huso, A. Canul, M. Grant Norton, M.D. McCluskey, L. Bergman, Enhancement of the ultraviolet photoluminescence of ZnO films: coatings, annealing, and environmental exposure studies, *AIP Adv.* **10** (2020) 085217. <https://doi.org/10.1063/5.0016510>
- [48] I.K. Akopyan, M. Labzovskaya, A. Lisachenko, B. Novikov, A.Y. Serov, V. Titov, N. Filosofov, Manifestation of oxygen desorption in photoluminescence spectra of ZnO, *Phys. Solid State* **58** (2016) 1767–1771. <https://doi.org/10.1134/S1063783416090031>
- [49] F.M. Chang, S. Brahma, J.H. Huang, Z.Z. Wu, K.Y. Lo, Strong correlation between optical properties and mechanism in deficiency of normalized self-assembly ZnO nanorods, *Sci. Rep.* **9** (2019) 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-37601-8>
- [50] S. Lin, J.L. Huang, P. Sajgaik, The properties of heavily Al-doped ZnO films before and after annealing in the different atmosphere, *Surf. Coating. Technol.* **185** (2004) 254–263. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.12.007>
- [51] B.D. Ahn, S.H. Oh, C.H. Lee, G.H. Kim, H.J. Kim, S.Y. Lee, Influence of thermal annealing ambient on Ga-doped ZnO thin films, *J. Cryst. Growth* **309** (2007) 128–133. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.09.014>
- [52] T. Dimopoulos, G.Z. Radnoczi, Z.E. Horváth, H. Brückl, Increased thermal stability of Al-doped ZnO-based transparent conducting electrodes employing ultra-thin Au and Cu layers, *Thin Solid Films* **520** (2012) 5222–5226. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.03.103>
- [53] J. Montero, C. Guillén, J. Herrero, AZO/ATO double-layered transparent conducting electrode: a thermal stability study, *Thin Solid Films* **519** (2011) 7564–7567. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.12.103>
- [54] A. Asvarov, A. Abduev, A. Akhmedov, A. Abdullaev, Effects of a high humidity environment and air anneal treatments on the electrical resistivity of transparent conducting ZnO-based thin films, *Phys. Status Solidi C* **7** (2010) 1553–1555. <https://doi.org/10.1002/pssc.200983158>
- [55] H. Tong, Z. Deng, Z. Liu, C. Huang, J. Huang, H. Lan, C. Wang, Y. Cao, Effects of post-annealing on structural, optical and electrical properties of Al-doped ZnO thin films, *Appl. Surf. Sci.* **257** (2011) 4906–4911. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.12.144>

- [56] F. Wang, M.Z. Wu, Y.Y. Wang, Y.M. Yu, X.M. Wu, L.J. Zhuge, Influence of thickness and annealing temperature on the electrical, optical and structural properties of AZO thin films, *Vacuum* **89** (2013) 127–131. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2012.02.040>
- [57] C.H. Chu, H.W. Wu, J.L. Huang, Study of Cu-based Al-doped ZnO multilayer thin films with different annealing conditions, *Ceram. Int.* **42** (2016) 5754–5761. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.12.112>
- [58] D. Mendil, F. Challali, T. Touam, V. Bockel'ee, S. Ouhenia, A. Souici, D. Djouadi, A. Chelouche, Preparation of RF sputtered AZO/Cu/AZO multilayer films and the investigation of Cu thickness and substrate effects on their microstructural and optoelectronic properties, *J. Alloys Compd.* **860** (2021) 158470. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158470>
- [59] S. Yu, Y. Liu, H. Zheng, L. Li, Y. Sun, Improved performance of transparent-conducting AZO/Cu/AZO multilayer thin films by inserting a metal Ti layer for flexible electronics, *Opt. Lett.* **42** (2017) 3020–3023. <https://doi.org/10.1364/OL.42.003020>
- [60] G. Haacke, New figure of merit for transparent conductors, *J. Appl. Phys.* **47** (1976) 4086–4089. <https://doi.org/10.1063/1.323240>

Références chapitre IV:

- [1] M.Y. Tsai, O. Bierwagen, J.S. Speck, Epitaxial Sb-doped SnO₂ and Sn-doped In₂O₃ transparent conducting oxide contacts on GaN-based light emitting diodes, *Thin Solid Films* **605** (2016) 186–192. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.09.022>
- [2] L. Xiong, Y. Guo, J. Wen, H. Liu, G. Yang, P. Qin, G. Fang, Review on the application of SnO₂ in perovskite solar cells, *Adv.Funct. Mater.* **28** (2018) 1802757. <https://doi.org/10.1002/adfm.201802757>
- [3] D. Dimitrov, C.L. Tsai, S. Petrov, V. Marinova, D. Petrova, B. Napoleonov, B. Blagoev, V. Strijkova, K.Y. Hsu, S.H. Lin, Atomic layer-deposited Al-doped ZnO thin films for display applications, *Coatings* **10** (2020) 539. <https://doi.org/10.3390/coatings10060539>
- [4] E. Espid, F. Taghipour, Development of highly sensitive ZnO/In₂O₃ composite gas sensor activated by UV-LED, *Sens. Actuators B Chem.* **241** (2017) 828–839. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.10.129>
- [5] F. Meriche, T. Touam, A. Chelouche, M. Dehimi, J. Solard, A. Fischer, A. Boudrioua, L.H. Peng, Post-annealing effects on the physical and optical waveguiding properties of RF sputtered ZnO thin films, *Electron. Mater. Lett.* **11** (2015) 862–870. <https://doi.org/10.1007/s13391-015-5005-1>
- [6] S.B. Bashar, M. Suja, M. Morshed, F. Gao, J. Liu, An Sb-doped p-type ZnO nanowire based random laser diode, *Nanotechnology* **27** (2016) 065204. <https://doi.org/10.1063/1.3527922>
- [7] R.T. Candidato, J.P. Ontolan, P. Carpio, L. Pawłowski, R.M. Vequizo, Effects of precursor composition used in solution precursor plasma spray on the properties of ZnO coatings for CO₂ and UV light sensing, *Surf. Coat. Technol.* **371** (2019) 395–400. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.10.009>
- [8] S. Chaudhary, A. Umar, K.K. Bhasin, S. Baskoutas, Chemical sensing applications of ZnO nanomaterials, *Materials* **11** (2018) 287–324. <https://doi.org/10.3390/ma11020287>
- [9] Y.C. Hu, T.H. Lee, P.Z. Chang, P.C. Su, High power Co₃O₄/ZnO p–n type piezoelectric transducer, *Thin Solid Films* **584** (2015) 112–115. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.12.041>
- [10] J.A. Allen, D. Murugesan, C. Viswanathan, Circumferential growth of zinc oxide nanostructure anchored over carbon fabric and its photocatalytic performance towards p-nitrophenol, *Superlattice Microstruct.* **125** (2019) 159–167. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2018.11.007>

- [11] Y. Lu, S. Wang, M. Yang, X. Xu, Q.I. Li, Comparative study of AZO and ITO thin film sputtered at different temperatures and their application in Cu₂ZnSnS₄ solar cells, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **29** (2018) 17525–17532. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9853-y>
- [12] K.L. Wang, Y.Q. Xin, J.F. Zhao, S.M. Song, S.C. Chen, Y.B. Lu, H. Sun, High transmittance in IR region of conductive ITO/AZO multilayers deposited by RF magnetron sputtering, *Ceram. Int.* **44** (2018) 6769–6774. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.01.095>
- [13] B. Sarma, D. Barman, B.K. Sarma, AZO (Al: ZnO) thin films with high figure of merit as stable indium free transparent conducting oxide, *Appl. Surf. Sci.* **479** (2019) 786–795. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.02.146>
- [14] L. Cattin, J.C. Bernede, M. Morsli, Toward indium-free optoelectronic devices: dielectric/metal/dielectric alternative transparent conductive electrode in organic photovoltaic cells, *Phys. Status Solidi (A)* **210** (2013) 1047–1061. <https://doi.org/10.1002/pssa.201228089>
- [15] S.H. Choa, C.K. Cho, W.J. Hwang, K.T. Eun, H.K. Kim, Mechanical integrity of flexible InZnO/Ag/InZnO multilayer electrodes grown by continuous roll-to-roll sputtering, *Sol. Energy Mater. Sol. C* **95** (2011) 3442–3449. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.08.001>
- [16] H. Ferhati, F. Djeflal, Performance assessment of TCO/metal/TCO multilayer transparent electrodes: from design concept to optimization, *J. Comput. Electron.* **19** (2020) 815–824. <https://doi.org/10.1007/s10825-020-01459-9>
- [17] M. Girtan, B. Negulescu, A review on oxide/metal/oxide thin films on flexible substrates as electrodes for organic and perovskite solar cells, *Opt. Mater. X* **13** (2022) 100122. <https://doi.org/10.1016/j.omx.2021.100122>
- [18] E. Aydin, N.D. Sankir, AZO/metal/AZO transparent conductive oxide thin films for spray pyrolyzed copper indium sulfide based solar cells, *Thin Solid Films* **653** (2018) 29–36. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.03.012>
- [19] D. Mendil, F. Challali, T. Touam, S. Ouhenia, M. Boudaa, A. Souici, D. Djouadi, A. Chelouche, Growth of AZO/Cu/AZO multilayer structures by confocal RF magnetron sputtering and their microstructural and optoelectronic properties before and after annealing, *J. Mater. Sci. Eng. B* **284** (2022) 115889. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2022.115889>
- [20] S. Jiang, L. Feng, W. Zhang, H. Liu, H. Liu, Y. Liu, B. Li, L. Wu, X. Liu, X. Wang, W. Yu, W. Lu, Indium-free flexible perovskite solar cells with AZO/Cu/Ag/AZO multilayer transparent electrodes, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **246** (2022) 111895. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2022.111895>

- [21] W. Zhang, J. Xiong, L. Liu, X. Zhang, H. Gu, Influence of annealing temperature on structural, optical and electrical properties of AZO/Pd/AZO films, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **153** (2016) 52–60. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.04.015>
- [22] M.M.D. Kumar, S.M. Baek, J. Kim, The influence of Ni layer and thickness of AZO layers on the optoelectronic properties of AZO/Ni/AZO tri-layer deposited at room temperature, *Mater. Lett.* **137** (2014) 132–135. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.09.001>
- [23] Y.S. Lin, W.C. Tseng, Effect of Al nanoparticles on the microstructure, electrical, and optical properties of AZO/Al/AZO trilayer thin film, *J. Electron. Mater.* **41** (2012) 437–441. <https://doi.org/10.1007/s11664-011-1810-y>
- [24] H. Zhou, J. Xie, M. Mai et al., High-quality AZO/Au/AZO sandwich film with Ultralow optical loss and resistivity for transparent flexible electrodes, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** (2018) 16160–16168. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b00685>
- [25] H.W. Wu, C.H. Chu, Structural and optoelectronic properties of AZO/Mo/AZO thin films prepared by rf magnetron sputtering, *Mater. Lett.* **105** (2013) 65–67. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.04.017>
- [26] A. Bingel, O. Stenzel, P. Naujok, R. Müller, S. Shestaeva, M. Steglich, U. Schulz, N. Kaiser, A. Tünnermann, AZO/Ag/AZO transparent conductive films: correlation between the structural, electrical, and optical properties and development of an optical model, *Opt. Mater. Express* **6** (2016) 3217–3232. <https://doi.org/10.1364/OME.6.003217>
- [27] W.S. Liu, Y.H. Liu, W.K. Chen, K.P. Hsueh, Transparent conductive Ga-doped MgZnO/Ag/Ga-doped MgZnO sandwich structure with improved conductivity and transmittance, *J. Alloy. Compd.* **564** (2013) 105–113. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.01.189>
- [28] Y.S. Park, H.K. Kim, S.W. Kim, Thin Ag layer inserted GZO multilayer grown by roll-to-roll sputtering for flexible and transparent conducting electrodes, *J. Electrochem. Soc.* **157** (2010) 301–306. <https://doi.org/10.1149/1.3454125>
- [29] Y. Lei, L. Gu, X. Yang, Y. Lin, Z. Zheng, Ductile-metal Ag as buffer layer for flexible self-powered Ag₂S photodetectors, *Adv. Mater. Interfaces* **8** (2021) 2002255. <https://doi.org/10.1002/admi.202002255>
- [30] A. El Hajj, B. Lucas, M. Chakaroun, R. Antony, B. Ratier, M. Aldissi, Optimization of ZnO/Ag/ZnO multilayer electrodes obtained by Ion beam sputtering for optoelectronic devices, *Thin Solid Films* **520** (2012) 4666–4668. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.10.193>

- [31] D.R. Sahu, S.Y. Lin, J.L. Huang, Investigation of conductive and transparent Al-doped ZnO/Ag/Al-doped ZnO multilayer coatings by electron beam evaporation, *Thin Solid Films* **516** (2008) 4728–4732. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.08.089>
- [32] S. Sutthana, N. Hongsith, S. Choopun, AZO/Ag/AZO multilayerfilms prepared by DC magnetron sputtering for dye-sensitized solar cell application, *Curr. Appl. Phys.* **10** (2010) 813–816. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2009.09.020>
- [33] B. Barman, S.K. Swami, V. Dutta, Fabrication of highly conducting ZnO/Ag/ZnO and AZO/Ag/AZO transparent conducting oxidelayers using RF magnetron sputtering at room temperature, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **129** (2021) 105801. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.105801>
- [34] D. Mendil, F. Challali, T. Touam, A. Chelouche, D. Djouadi, ZnO thin films grown by plasma sputtering process for optoelectronic applications: Effect of substrate type, in *international symposium on materials and sustainable development*, Springer, Cham. (2019) 193–202. https://doi.org/10.1007/978-3-030-43268-3_17
- [35] S. Van Eek, X. Yan, W. Li, S. Kreher, S. Venkataraj, Investigation of material properties and thermal stabilities of magnetronsputter-deposited ZnO:Al/Ag/ZnO: Al transparent conductive coatings for thin-film solar cell applications. *Jpn, J. Appl. Phys.* **56** (2017) 08MA12. <https://doi.org/10.7567/JJAP.56.08MA12>
- [36] W. Yang, F. Wang, Z. Guan, P. He, Z. Liu, L. Hu, M. Chen, C.Zhang, X. He, Y. Fu, Comparative study of ZnO thin films grown on quartz glass and sapphire (001) substrates by means of magnetron sputtering and high-temperature annealing, *Appl. Sci.* **9** (2019) 4509. <https://doi.org/10.3390/app9214509>
- [37] S.H Ribut, C.A. Che Abdullah, M.Y. Mohd Zaki, Investigations of structural and optical properties of zinc oxide thin films growth on various substrates, *Results Phys.* **13** (2019) 102146. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.02.082>
- [38] J.I. Langford, A.J.C. Wilson, Scherrer after sixty years: a survey and some new results in the determination of crystallite size, *J.Appl. Cryst.* **11** (1978) 102–113. <https://doi.org/10.1107/S0021889878012844>
- [39] W. Zhang, J. Xiong, L. Liu, X. Zhang, H. Gu, Influence of annealing temperature on structural optical and electrical Properties of AZO/Pd/AZO films, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **153** (2016) 52–60. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.04.015>
- [40] P.T. Hsieh, H.S. Chin, P.K. Chang, C.M. Wan, Y.C. Chen, M.P. Houn, Effects of the annealing environment on green luminescence of ZnO thin films, *Phys. B* **405** (2010) 2526–2529. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.03.021>

- [41] Y.P. Wang, J.G. Lu, X. Bie, Z.Z. Ye, X. Li, D. Song, X.Y. Zhao, W.Y. Ye, Transparent conductive and near-infrared reflective Cu-based Al-doped ZnO multilayer films grown by magnetron sputtering at room temperature, *Appl. Surf. Sci.* **257** (2011) 5966–5971. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.01.068>
- [42] T. Dimopoulos, G.Z. Radnoczi, Z.E. Horvath, H. Bruckl, Increased thermal stability of Al-doped ZnO-based transparent conducting electrodes employing ultra-thin Au and Cu layers, *Thin Solid Films* **520** (2012) 5222–5226. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.03.103>
- [43] D. Mendil, F. Challali, T. Touam, V. Bockel'ee, S. Ouhenia, A. Souici, D. Djouadi, A. Chelouche, Preparation of RF sputtered AZO/Cu/AZO multilayer films and the investigation of Cu thickness and substrate effects on their microstructural and optoelectronic properties, *J. Alloys Compd.* **860** (2021) 158470. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158470>
- [44] N.E.A. Doghmane, S. Chettibi, F. Challali, A. Chelouche, T. Touam, Confocal magnetron sputtering deposition of Cu/AZO bilayer structures: effect of Cu thickness on microstructural and optoelectronic properties, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **33** (2022) 26717–26727. <https://doi.org/10.1007/s10854-022-09338-8>
- [45] O. Akhavan, E. Ghaderi, Enhancement of antibacterial properties of Ag nanorods by electric field, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **10** (2009) 015003. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/10/1/015003>
- [46] O. Akhavan, Silver nanocube crystals on titanium nitride buffer layer, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** (2009) 105305. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/10/105305>
- [47] I. Crupi, S. Boscarino, V. Strano, S. Mirabella, F. Simone, A. Terrasi, Optimization of ZnO:Al/Ag/ZnO: Al structures for ultra-thin high-performance transparent conductive electrodes, *Thin Solid Films* **520** (2012) 4432–4435. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.02.080>
- [48] S. Song, T. Yang, M. Lv, Y. Li, Y. Xin, L. Jiang, Z. Wu, S. Han, Effect of Cu layer thickness on the structural, optical and electrical properties of AZO/Cu/AZO tri-layer films, *Vacuum* **85** (2010) 39–44. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2010.03.008>
- [49] D. Zhang, H. Yabe, E. Akita, P. Wang, R. Murakami, X. Song, Effect of silver evolution on conductivity and transmittance of ZnO/Ag thin films, *J. Appl. Phys.* **109** (2011) 104318. <https://doi.org/10.1063/1.3592975>
- [50] M. Li, Y. Wang, Y. Wang, X. Wei, AZO/Ag/AZO transparent flexible electrodes on mica substrates for high temperature application, *Ceram. Int.* **43** (2017) 15442–15446. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.08.089>

- [51] A. Babapour, O. Akhavan, R. Azimirad, A.Z. Moshfegh, Physical characteristics of heat-treated nano-silvers dispersed in sol–gel silica matrix, *Nanotechnology* **17** (2006) 763. [https://doi.org/ 10.1088/0957-4484/17/3/025](https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/3/025)
- [52] T. Touam, M. Atoui, I. Hadjoub, A. Chelouche, B. Boudine, A.Fischer, A. Boudrioua, A. Doghmane, Effects of dip-coating speed and annealing temperature on structural, morphological and optical properties of sol-gel nano-structured TiO₂ thin films, *Eur.Phys. J. Appl. Phys.* **67** (2014) 30302. <https://doi.org/10.1051/epjap/2014140228>
- [53] M. Wang, E.J. Kim, S. Kim, J.S. Chung, I. Yoo, E.W. Hahn, S.H.Shin, C. Park, Optical and structural properties of sol–gel prepared Mg ZnO alloy thin films, *Thin Solid Films* **516** (2008) 1124–1129. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.05.039>
- [54] C.A. Parker, J.C. Roberts, S.M. Bedair, M.J. Reed, S.X. Liu, N.A. El-Masry, L.H. Robins, Optical band gap dependence on composition and thickness of In_xGa_{1-x}N (0 < x < 0.25) grown on GaN, *Appl. Phys. Lett.* **75** (1999) 2566–2568. <https://doi.org/10.1063/1.125079>
- [55] T.S. Moss, The interpretation of the properties of indium antimonide. *Proc, Phys. Soc. B* **67** (1954) 775–782. <https://doi.org/10.1088/0370-1301/67/10/306>
- [56] Y.T. Li, C.F. Han, J.F. Lin, Effects of nitrogen/oxygen on the electrical and optical properties and microstructure of triple layer AZO/Ag/AZO thin films, *Opt. Mater. Express* **10** (2020) 249–267. <https://doi.org/10.1364/OME.379243>
- [57] M. Acosta, J. Mendez-Gamboa, I. Riech, C. Acosta, M. Zambrano, AZO/Ag/AZO multilayers electrodes evaluated using a photonic flux density figure of merit for solar cells applications, *Superlattices Microstruct.* **127** (2019) 49–53. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2018.03.018>
- [58] M. Sucheá, S. Christoulakis, M. Katharakis, N. Vidakis, E. Koudoumas, Influence of thickness and growth temperature on the optical and electrical properties of ZnO thin films, *Thin Solid Films* **517** (2009) 4303–4306. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.11.143>
- [59] A. Samavati, Z. Othaman, S. Ghoshal, M. Mustafa, The influence of growth temperature on structural and optical properties of sputtered ZnO QDs embedded in SiO₂ matrix, *Superlattices Microstruct.* **86** (2015) 134–142. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2015.07.026>
- [60] M. Das, S. Sarmah, D. Barman, B. Sarma, D. Sarkar, Distinct band UV–Visible photo sensing property of ZnO-Porous silicon (PS): p-Si hybrid MSM heterostructure, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **118** (2020) 105188. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105188>

- [61] M. Mohamedi, F. Challali, T. Touam, D. Mendil, S. Ouhenia, A. Souici, D. Djouadi, A. Chelouche, Role of substrate and annealing on microstructural, optoelectronic and luminescence properties of RF magnetron sputtered AZO thin films in confocal configuration, *J. Lumin.* **244** (2022) 118739. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.118739>
- [62] G. Xing, G. Xing, M. Li, E.J. Sie, D. Wang, A. Sulistio, Q.L. Ye, C.H.A. Huan, T. Wu, T.C. Sum, Charge transfer dynamics in Cu-doped ZnO nanowires, *Appl. Phys. Lett.* **98** (2011) 102105. <https://doi.org/10.1063/1.3558912>
- [63] Y. Sun, L. Chen, Y. Bao, Y. Zhang, J. Wang, M. Fu, J. Wu, D. Ye, The applications of morphology controlled ZnO in catalysis, *Catalysts* **6** (2016) 188. <https://doi.org/10.3390/catal6120188>
- [64] S.H. Chang, P.Y. Yang, C.M. Lai, S.C. Lu, G.A. Li, W.C. Chang, H.Y. Tuan, Synthesis of Cu/ZnO core/shell nanocomposites and their use as efficient photocatalysts, *Cryst. Eng. Comm.* **18** (2016) 616–621. <https://doi.org/10.1039/C5CE01944C>
- [65] M.M.H. Farooqi, R.K. Srivastava, Enhanced UV–vis photoconductivity and photoluminescence by doping of samarium in ZnO nanostructures synthesized by solid state reaction method, *Optik* **127** (2016) 3991–3998. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.01.074>
- [66] S.K. Mishra, S. Bayan, P. Chakraborty, R.K. Srivastava, Defectdominated optical emission and enhanced ultraviolet photoconductivity properties of ZnO nanorods synthesized by simple and catalyst-free approach, *Appl. Phys. A* **115** (2014) 1193–1203. <https://doi.org/10.1007/s00339-013-7959-x>
- [67] A. Chelouche, T. Touam, F. Boudjouan, D. Djouadi, R. Mahiou, A. Bouloufa, G. Chadeyron, Z. Hadjoub, Na doping effects on the structural, conduction type and optical properties of sol–gel ZnO thin films, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **28** (2017) 1546–1554. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-5694-8>
- [68] T. Dimopoulos, G.Z. Radnoczi, Z.E. Horváth, H. Bruckl, Increased thermal stability of Al-doped ZnO-based transparent conducting electrodes employing ultra-thin Au and Cu layers, *Thin Solid Films* **520** (2012) 5222–5226. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.03.103>
- [69] D.R. Lide (ed.), *Handbook of chemistry and physics* (CRC Press, Boca Raton, 1995).
- [70] O. Akhavan, A.Z. Moshfegh, Thickness dependence on thermal stability of sputtered Ag nanolayer on Ti/Si (100), *Appl. Surf. Sci.* **254** (2007) 548–551. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.06.045>
- [71] H. Han, N.D. Theodore, T.L. Alford, Improved conductivity and mechanism of carrier transport in zinc oxide with embedded silver layer, *J. Appl. Phys.* **103** (2008) 013708. <https://doi.org/10.1063/1.2829788>

- [72] A. Rayerfrancis, B.P. Bhargav, N. Ahmed, C. Balaji, G. Kumar, Effect of Ag incorporation on the electrical and optical properties of AZO/Ag/AZO multilayer transparent conducting electrode, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **82** (2018) 20301. <https://doi.org/10.1051/epjap/2018170369>
- [73] Y.S. Lin, Y.H. Huang, Study of optoelectronics and microstructures on the AZO/ nano-layer metals/AZO sandwich structures, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **24** (2013) 3058–3062. <https://doi.org/10.1007/s10854-013-1211-5>
- [74] C. Guillen, J. Herrero, Transparent electrodes based on metal and metal oxide stacked layers grown at room temperature on polymer substrate, *Phys. Status Solidi A* **207** (2010) 1563–1567. <https://doi.org/10.1002/pssa.200983707>
- [75] S. Yu, L. Zhao, R. Liu, C. Zhang, H. Zheng, Y. Sun, L. Lia, Performance enhancement of Cu-based AZO multilayer thin films via graphene fence engineering for organic solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **183** (2018) 66–72. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.04.008>
- [76] S. Yu, Y. Liu, H. Zheng, L. Li, Y. Sun, Improved performance of transparent-conducting AZO/Cu/AZO multilayer thin films by inserting a metal Ti layer for flexible electronics, *Opt. Lett.* **42** (2017) 3020–3023. <https://doi.org/10.1364/OL.42.003020>
- [77] G. Haacke, New figure of merit for transparent conductors, *J. Appl. Phys.* **47** (1976) 4086–4089. <https://doi.org/10.1063/1.323240>