

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre:
Série:

THESE

PRESENTEE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTORAT EN SCIENCES
EN PHYSIQUE

SPECIALITE : SCIENCES DES MATERIAUX

THEME

**ELABORATION ET CARACTERISATION DE COUCHES MINCES
D'OXYDE DE ZINC**

Par

Ammar MOSBAH

Soutenu le:14/07/2009.

Devant le jury:

| | | | |
|---------------------|----------------------|--------------|-----------------------------------|
| Président : | R. HALIMI | Prof. | Univ. Mentouri Constantine |
| Rapporteur : | M. S. AIDA | Prof. | Univ. Mentouri Constantine |
| Examineurs : | A. ROUMILI | Prof. | Univ. Ferhat Abbes Sétif |
| | A. BOUHEMADOU | Prof. | Univ. Ferhat Abbes Sétif |
| | S. ZERKOUT | M.C . | Univ. 20 aout 1955 Skikda |
| | N. ATTAF | M.C. | Univ. Mentouri Constantine |

Remerciements

Ce travail a été effectué au laboratoire des Couches Minces et Interfaces (LCMI) de l'université Mentouri -Constantine .

*J'exprime toute ma reconnaissance à monsieur **M. S. Aida**, Professeur à l'université Mentouri - Constantine qui m'a formé à la recherche. Il a été pour moi un guide efficace et je lui dois beaucoup pour les précieux conseils qu'il m'a donné, en particulier lors de la lecture critique de mon manuscrit.*

*J'adresse mes plus vifs remerciements à monsieur **R. Halimi** Professeur à l'université Mentouri Constantine d'avoir accepté de présider le jury de soutenance*

*Je suis sensible à l'honneur que me feront Messieurs **A. Roumili** et **A. Bouhemadou** Professeurs à l'université Ferhat Abbas - Sétif, **S. Zerkout** maitre de conférences à l'université 20 aout 1955 - Skikda et **N. Attaf** maitre de conférences à l'université Mentouri - Constantine en acceptant de participer au jury , je leur adresse mes remerciements.*

*Je tiens aussi à remercier Monsieur le Professeur **M. Jacquet** qui m'a accueilli dans son équipe du laboratoire des Matériaux Inorganiques LMI de l'université Blaise Pascal Clermont Ferrand.*

*Il m'est particulièrement agréable de remercier Monsieur **E. Tomasella**, Maître de Conférences au LMI ,pour ses conseils éclairés qui m'ont été d'une aide très précieuse.*

*J'adresse également mes remerciements à **F. Lévy** Professeur à l'école Polytechnique Fédérale de Lausanne d'avoir m'accueilli au sein de son laboratoire.*

*Je suis très heureux de pouvoir remercier Messieurs **R. Sanjinès** et **M. Benkahoul** du Laboratoire des matériaux en couches minces à l'EPFL de Lausanne pour l'aide qu'ils m'ont apporté.*

Table des matières

Table des matières

| | |
|---|----|
| Introduction générale | 1 |
| Chapitre I: Techniques d'élaboration des couches minces | |
| I.1 Définition d'une couche mince | 3 |
| I.2 Préparation des couches minces | 3 |
| I.2.1 Choix d'une technique de dépôt en couches minces | 3 |
| I.2.2 Dépôt par évaporation | 4 |
| I.2.3 Pulvérisation cathodique | 6 |
| I.2.3.1 Interactions d'un ion incident avec un ou plusieurs atomes de la cible | 7 |
| I.2.3.2 Rendement de pulvérisation | 11 |
| I.2.3.2.1 Influence de la nature de la cible | 13 |
| I.2.3.2.2 Influence de la nature et de l'énergie de l'ion incident | 13 |
| I.2.3.2.3 Influence de l'angle d'incidence de l'ion | 14 |
| I.2.3.3 Les espèces pulvérisées | 14 |
| I.2.3.3.1 Nature des espèces pulvérisées | 15 |
| I.2.3.3.2 Energie des atomes pulvérisés | 15 |
| I.2.3.3.3 Répartition dans l'espace | 15 |
| I.2.3.4 Caractéristiques des couches déposées | 16 |
| I.2.3.4.1 Adhérence | 16 |
| I.2.3.4.2 Structure, morphologie et porosité | 17 |
| I.2.3.4.3 Les contraintes | 18 |
| I.2.3.5 Dépôt d'alliage | 20 |
| I.2.3.6 Dépôt de matériaux composés | 21 |
| I.2.4 Dépôt par Spray Pyrolyse | 21 |
| I.2.4.1 Influence des paramètres de dépôt par spray sur les propriétés des couches minces | 23 |
| I.2.4.1.1 Influence de la température du substrat | 23 |
| I.2.4.1.2 Influence de la solution du précurseur | 24 |
| I.2.4.2 Modèles de dépôt par spray pyrolyse | 26 |
| I.2.4.2.1 Atomisation de la solution du précurseur | 27 |
| I.2.4.2.2 Transport d'aérosol | 28 |
| I.2.4.2.3 Décomposition du précurseur | 31 |

Chapitre II: Synthèse bibliographique sur l'oxyde de zinc

| | |
|--|----|
| II.1 Introduction..... | 34 |
| II.2 Structure cristalline du ZnO | 34 |
| II.2.1 Paramètres de maille | 35 |
| II.3 Propriétés électriques du ZnO | 36 |
| II.4 Croissance de l'oxyde de zinc | 37 |
| II.4.1 Substrats utilisés | 37 |
| II.4.2 Méthodes de dépôt | 39 |
| II.4.2.1 Pulvérisation magnétron..... | 39 |
| II.4.2.2 Epitaxie par jet moléculaire (MBE)..... | 41 |
| II.4.2.3 Le dépôt par laser pulsé (PLD)..... | 42 |
| II.4.2.4 Dépôt chimique en phase vapeur | 46 |
| II. 5 Propriétés optiques du ZnO | 49 |
| II. 6 Emission stimulée dans le ZnO | 51 |
| II.7 Défauts dans le ZnO..... | 52 |
| II. 8 Dopage du ZnO..... | 54 |
| II.8.1 Dopage de type n..... | 54 |
| II.8.2 Dopage de type p..... | 55 |
| II.8.2.1 Le dopage en azote..... | 56 |
| II.8.2 La méthode du codopage | 60 |
| II.8.3 Autres dopants du groupe V..... | 62 |
| II.9 Ingénierie de la bande interdite | 62 |
| II.10 Hétérostructures à base du ZnO | 64 |

Chapitre III: Techniques de préparation et de caractérisation

| | |
|---|----|
| III.1 Introduction | 65 |
| III.1 Préparation des échantillons | 65 |
| III.1.2 Couches de ZnO dopées Al déposées par pulvérisation magnétron DC..... | 65 |
| III.1.2.1 Substrats utilisés | 65 |
| III.1.2.2 La cible utilisée..... | 66 |
| III.1.2.3 Les paramètres modulables | 67 |
| III.1.2.3.1 La pression de base | 67 |
| III.1.2.3.2 Les gaz de pulvérisation | 67 |
| III.1.2.3.3 La puissance de pulvérisation..... | 67 |
| III.1.2.3.4 La température du substrat..... | 67 |
| III.1.2.3.5 Temps de dépôt | 67 |
| III.2 Les méthodes de caractérisation du ZnO..... | 68 |

| | |
|--|----|
| <i>III.2.1</i> Mesure de l'épaisseur..... | 68 |
| <i>III.2.2</i> Diffraction des rayons X..... | 68 |
| <i>III.2.3</i> Mesure des contraintes..... | 69 |
| <i>III.2.4</i> Mesure des propriétés électriques..... | 70 |
| <i>III.2.5.1</i> La mesure des 4 pointes..... | 71 |
| <i>III.2.5.1.1</i> Appareillage expérimental..... | 71 |
| <i>III.2.5.2</i> La mesure de la fréquence plasma..... | 71 |
| <i>III.2.5.3</i> Mesure effet Hall..... | 73 |
| <i>III.2.5.3.1</i> Appareillage expérimental..... | 75 |
| <i>III.2.6</i> Mesure des propriétés optiques..... | 76 |
| <i>III.2.6.1</i> Mesure de la transmittance et de la réflectivité..... | 76 |
| <i>III.2.6.2</i> Mesure du gap optique..... | 77 |
| <i>III.2.7</i> Microscopie à force atomique..... | 77 |
| <i>III.2.7.1</i> Appareillage expérimental..... | 79 |

Chapitre IV: Résultats et discussions

| | |
|---|----------------|
| <i>IV.1</i> Influence de la température de substrat..... | 80 |
| <i>IV.1.1</i> Propriétés structurelles..... | 80 |
| <i>IV.1.2</i> Morphologie..... | 84 |
| <i>IV.1.3</i> Propriétés électriques..... | 86 |
| <i>IV.1.4</i> Propriétés optiques..... | 89 |
| <i>IV.2</i> Influence de la puissance de dépôt..... | 92 |
| <i>IV.2.1</i> Propriétés structurelles..... | 92 |
| <i>IV.2.2</i> Propriétés morphologiques..... | 96 |
| <i>IV.2.3</i> Propriétés optiques..... | 97 |
| <i>IV.2.4</i> Propriétés électriques..... | 100 |
| <i>IV.3</i> Influence de l'épaisseur de la couche..... | 103 |
| <i>IV.3.1</i> Propriétés structurelles..... | 103 |
| <i>IV.3.2</i> Propriétés morphologiques..... | 106 |
| <i>IV.3.3</i> Propriétés optiques..... | 108 |
| <i>IV.3.4</i> Propriétés électriques..... | 110 |
| <i>IV.4</i> Influence de l'addition d'azote..... | 113 |
| <i>IV.4.1</i> Propriétés structurelles..... | 114 |
| <i>IV.4.2</i> Propriétés optiques..... | 117 |
| <i>IV.4.3</i> Propriétés électriques..... | 119 |
| Conclusion générale..... | 123 |
| Références bibliographiques..... | 126 |

Introduction

Introduction générale

Le développement du domaine de la photovoltaïque pour la génération d'énergie et la réduction des coûts d'investissement fait le sujet d'actualité dans le domaine de la recherche. Dans cette course, une approche qui promette d'une part, une réduction significative des prix de revient et d'autre part, la conservation de l'environnement par la substitution des énergies conventionnelles aux cellules solaires à bases de matériaux en couches minces. Une partie essentielle des dispositifs photovoltaïques est les oxydes transparents conducteurs qui sont utilisés comme électrode supérieure ou comme couches anti reflet.

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau faisant partie de la famille des oxydes transparents conducteurs (TCO). La non-toxicité et l'abondance sur la terre de ses composants font de lui un candidat idéal utilisé comme contact électrique transparent pour les cellules solaires en couches minces. Ce matériau est d'une grande importance dans le domaine de l'optoélectronique et de la photovoltaïque. Il peut être utilisé dans plusieurs applications entrant dans différents domaines scientifiques et industriels tels que transducteurs piézoélectriques, guides d'onde, détecteurs à gaz, électrodes transparentes conductrices, varistors,...etc.

L'étude des propriétés physico-chimiques et de la croissance de ce matériau reviennent en force ces dernières années en raison de ses propriétés fondamentales attractives, des progrès techniques réalisés en matière de synthèse et d'épitaxie de couches minces et des premiers résultats indiquant la possibilité de convertir la conductivité de ce semiconducteur du type n vers le type p.

Le but de notre travail de recherche a été d'une part, de contrôler le procédé d'élaboration, par pulvérisation cathodique magnétron d'une cible céramique, des couches minces d'oxyde de zinc dopées en aluminium sous différentes conditions expérimentales et, de déterminer la structure des dépôts et d'en caractériser leurs propriétés optiques et électriques.

Notre travail de recherche est présenté dans un manuscrit structuré en quatre parties comme suit:

Le premier chapitre est consacré à la description des techniques de dépôt de couches minces. La méthode d'élaboration, par pulvérisation magnétron DC, adoptée dans le présent travail a été présentée d'une manière plus détaillée.

Une synthèse bibliographique sur l'oxyde de zinc fait l'objectif du second chapitre. Dans cette partie nous avons exposé les principales propriétés de l'oxyde de zinc en couches minces obtenues par différents auteurs et classées selon les techniques de déposition. Nous avons également présenté les méthodes de dopage du matériau et l'ingénierie de sa bande interdite.

Le troisième chapitre décrit les différentes étapes expérimentales suivies pour l'élaboration de ce travail de thèse. En premier lieu, nous détaillons les conditions de dépôts de couches ZnO dopées en aluminium pour chacune des quatre série étudiées. Dans une seconde partie nous citons les différentes techniques utilisées pour la caractérisation de nos couches.

Dans le dernier chapitre, nous présentons les résultats des propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques de nos échantillons que nous discutons leur évolution en fonction des paramètres de dépôt adoptés durant la préparation de films.

Nous terminons ce manuscrit par une conclusion dans laquelle nous dégageons l'ensemble des résultats significatifs que nous avons obtenus durant ce parcours de thèse.

Chapitre I

Techniques d'élaboration des couches minces

I.1 Définition d'une couche mince

Par principe une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions, qu'on appelle l'épaisseur, a été fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en nanomètres et que cette faible distance entre les deux surfaces limites (cette quasi bidimensionnalité) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couches minces est en effet liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bidimensionnalité sera exacerbé, et qu'inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif.

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est que, quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un support appelé substrat sur lequel elle est construite (même si, après coup, il arrive parfois que l'on sépare le film mince dudit support). En conséquence il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influence très fortement les propriétés structurales de la couche qui y est déposée. Ainsi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel le verre, ou un substrat monocristallin de silicium par exemple.

I.2 Préparation des couches minces

I.2.1 Choix d'une technique de dépôt en couches minces

Plusieurs facteurs interviennent dans ce choix [1]:

- La nature du matériau à déposer
- La vitesse (et l'épaisseur) de dépôt souhaitée
- Les contraintes imposées par le substrat (dégazage sous vide, température maximale...)

- L'adhérence du dépôt sur le substrat
- La forme (complexe ou non) du substrat
- La pureté du matériau envisagé
- L'abondance (et le coût) du matériau à déposer.

Dans le cadre de notre étude les techniques de pulvérisation cathodique et spray pyrolyse ont été retenues en raison des avantages qu'elles présentent si l'on apporte quelques modifications à la technique de base (magnétron pour la pulvérisation et l'ultrason à la spray pyrolyse). Il est possible dans ces conditions de déposer un matériau même isolant avec une vitesse acceptable présentant une très bonne adhérence sur le substrat et avec une grande stabilité du procédé. L'inconvénient majeur de la technique de pulvérisation réside dans le coût que représente le matériel d'équipement. Au contraire de ce dernier, la technique de spray pyrolyse ne nécessite pas de gros moyens d'équipement.

I.2.2 Dépôt par évaporation

La technique la plus courante consiste à évaporer le matériau à déposer en le portant à une température suffisante. Dès que la température de liquéfaction est dépassée, il se trouve que la pression de vapeur du matériau est sensiblement supérieure à celle résiduelle dans l'enceinte. Alors des atomes du matériau s'échappent et se propagent en ligne droite jusqu'à ce qu'ils rencontrent un obstacle. Cette rencontre peut être le fait soit d'une surface solide (substrat, paroi de l'enceinte) soit d'un atome ou d'une molécule se déplaçant dans l'espace. Dans le cas de rencontre d'une surface, il y aura séjour de l'atome sur la surface avec échange d'énergie et si la surface est sensiblement plus froide que l'atome il y a condensation définitive. La rencontre d'une molécule résiduelle se traduit généralement par une déviation de l'atome d'évaporant. Il apparaît donc qu'il est indispensable que la pression dans l'enceinte soit suffisamment faible pour que la probabilité de rencontre d'un atome résiduel soit quasi nulle.

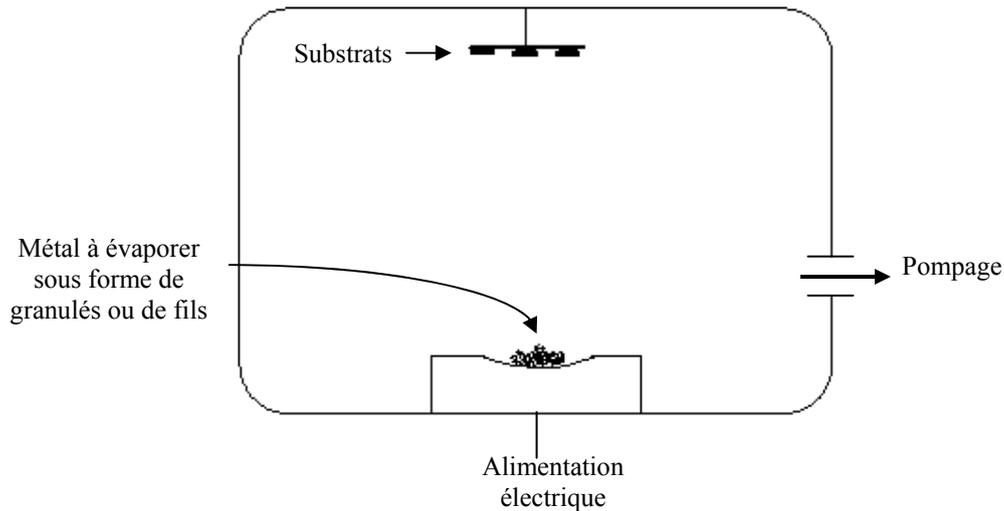


Figure I.1 : schéma d'un bâti d'évaporation thermique

Cela est réalisé dans les systèmes courants dès que la pression est de l'ordre de 10^{-6} Torr car alors le libre parcours moyen d'un atome dans l'enceinte est statistiquement supérieur aux dimensions de celle-ci. La procédure de chauffage du matériau à évaporer peut être réalisée de plusieurs façons qui seront choisies en général en fonction de critères de qualité du résultat attendu. On note fréquemment l'emploi d'un creuset chauffé par effet joule (fig. I.1), limité aux matériaux s'évaporant à relativement basse température (et en tout cas très en dessous du point de fusion du creuset qui sera souvent en alumine frittée, parfois en graphite ou en oxyde de béryllium).

Une seconde technique consiste à utiliser un canon à électrons à déflexion électromagnétique permettant en théorie l'évaporation de tout matériau (même très réfractaire) sans risque de pollution par le support. Notons que le faisceau d'électrons émis par un filament de tungstène est focalisé ponctuellement sur le sommet de l'échantillon à évaporer. On condense ainsi jusqu'à 2 kW de puissance sur un volume inférieur au mm^3 . Le matériau repose en pratique sur une nacelle de cuivre refroidie par une circulation d'eau afin d'éviter qu'elle ne s'évapore également. En jouant sur la tension d'accélération des électrons et sur le champ magnétique, il est aisé de déplacer le point d'impact du faisceau d'électrons. On dispose alors de la possibilité de déposer plusieurs matériaux différents placés dans des emplacements séparés sur la nacelle. Une troisième technique plus récente utilise un faisceau laser focalisé sur le matériau à évaporer. L'intérêt de cette technique est que, à l'inverse des deux précédentes, la source principale d'énergie thermique est externe au système à vide et ne provoque pas d'effets secondaires de

dégazage, dus au rayonnement d'un filament chauffant porté à 2000°C ou plus à l'intérieur de l'enceinte [2].

I.2.3 Pulvérisation cathodique

Ce procédé tend à se substituer progressivement à l'évaporation dès lors que l'on souhaite des dépôts de grande surface. En effet pour des raisons strictement géométriques il est évident qu'une source d'évaporation quasi ponctuelle peut être considérée comme un centre de symétrie vis à vis des atomes évaporés. En d'autres termes le nombre d'atomes reçus à une distance donnée de la source sera sensiblement inversement proportionnel au carré de la distance. Il en résulte que le dépôt présentera une épaisseur homogène s'il est effectué sur une surface sphérique dont le centre est constitué par la source d'évaporation. Comme en pratique les substrats sont généralement plans, on ne pourra les assimiler qu'au plan tangent à la sphère et de toute évidence l'épaisseur du dépôt ne sera pas identique en tout point. On est donc contraint à limiter fortement la surface utile du substrat, ou à le placer très loin de la source ce qui entraîne alors d'autres difficultés (nécessité d'enceinte plus grande donc système de pompage beaucoup plus cher, temps opératoire plus long...) [2].

La pulvérisation cathodique est un procédé de dépôt utilisant un plasma froid luminescent dans un gaz sous pression réduite pour vaporiser un solide. La caractéristique la plus intéressante du procédé est son universalité. Comme le solide à déposer passe en phase vapeur à la suite d'un processus mécanique (transfert d'énergie des ions incidents vers les atomes de surface au moment de la collision) plutôt que par un processus chimique, on peut déposer pratiquement tous les composés inorganiques. Il peut s'agir d'un matériau simple ou composé réfractaire ou non, conducteur ou diélectrique. Pour pulvériser les métaux, on utilise, en général des tensions continues. Pour les isolants, il faut une décharge entretenue par une tension à haute ou radio fréquence. Tous les types de substrats qui acceptent une mise sous vide et un léger échauffement peuvent être utilisés par ce procédé.

Trois éléments essentiels constituent une installation de pulvérisation classique :

- Une enceinte de dépôt équipée pour la pulvérisation

- Un système de pompage (primaire et secondaire) permettant d'atteindre une pression avant dépôt stable que possible inférieur ou égale à 10^{-4} Pa et d'entretenir une pression dynamique aussi stable que possible à la valeur de travail désirée
- Un générateur de courant haute tension continu ou radiofréquence.

Le solide à déposer se présente sous la forme d'un disque de quelques millimètres d'épaisseur, appelé cible, car sa surface – au moins égale à celle du substrat- est soumise à un bombardement par des particules énergétiques. La cible est fixée sur une électrode refroidie par circulation d'eau (la cathode), qui est reliée à la borne négative du générateur.

Parallèlement à la cible et à quelques centimètres de celle-ci, se trouve une seconde électrode (l'anode) utilisée en tant que porte substrat et connectée à la masse.

Le principe de la pulvérisation cathodique est le suivant. Après avoir réalisé un vide poussé 10^{-4} Pa dans l'enceinte, un gaz est introduit dans cette dernière de sorte que la pression atteigne environ 10^{-1} Pa. Le matériau à pulvériser que l'on appelle alors cible, est polarisé négativement, ce qui permet d'amorcer une décharge électrique. Cette polarisation est continue lorsque le matériau à pulvériser est un conducteur, par contre, elle est alternative lorsque ce dernier est un isolant. Le milieu ionisé ainsi créé permet d'obtenir des ions qui bombardent la cible et par conséquent la pulvérisent. Lorsque ces ions arrivent sur la cible, ils provoquent au sein de cette dernière un certain nombre de phénomènes que nous allons décrire.

I.2.3.1 Interactions d'un ion incident avec un ou plusieurs atomes de la cible

Lorsqu'un ion frappe la cible, un ou plusieurs atomes peuvent être éjectés. Les différents mécanismes d'éjection mis en jeu sont des phénomènes purement mécaniques. Pour qu'il y ait éjection, il faut que l'énergie apportée par l'ion incident soit supérieure à l'énergie de l'atome cible.

Lors de la collision ion incident - atomes de la cible, les différents mécanismes d'interaction qui peuvent se produire sont schématisés sur la figure I.2

- Un ion peut rebondir sur la surface de la cible.

- Un ion peut en collisionnant avec un atome cible, déplacer ce dernier au sein du matériau sans pour autant l'éjecter. Ceci crée en général un défaut de cristallisation ou une lacune dans le matériau massif.
- Un ion peut interagir avec les atomes des premières couches atomiques et entraîner l'éjection d'un atome : c'est la pulvérisation directe du matériau [3, 4] cette éjection se produit dans le cas où la particule incidente possède une faible énergie mais toutefois suffisante pour qu'il y ait éjection. La valeur de cette énergie dépend des masses relatives des particules entrant en collision.
- Si l'ion incident a une énergie supérieure ou égale à 1 KeV, il se produit au sein du matériau à pulvériser des collisions sur plusieurs couches atomiques successives. Ce phénomène entraîne un processus de déplacement en cascade qui se termine par l'éjection d'un ou plusieurs atomes. Ce phénomène de collision en cascade est prépondérant en pulvérisation cathodique. [3, 5]
- Un ion peut aussi s'implanter dans le matériau lorsque son énergie excède 10 keV.

Tous les mécanismes d'éjection et de collision que nous venons de décrire sont dus à un transfert d'énergie de l'ion incident à un ou plusieurs atomes cibles. Par conséquent au fur et à mesure que l'ion incident pénètre dans la cible son énergie diminue. Le rapport de cette perte d'énergie dE sur la distance parcourue dx au sein du matériau est défini comme le pouvoir d'arrêt linéique S_1

$$S_1 = \frac{dE}{dx} \quad (I.1)$$

Ce pouvoir d'arrêt linéique est relié au nombre d'atomes par unités de volume N de la cible par la relation :

$$\frac{dE}{dx} = -NS_a(E) \quad (I.2)$$

où $S_a(E)$ est la section efficace de ralentissement atomique.

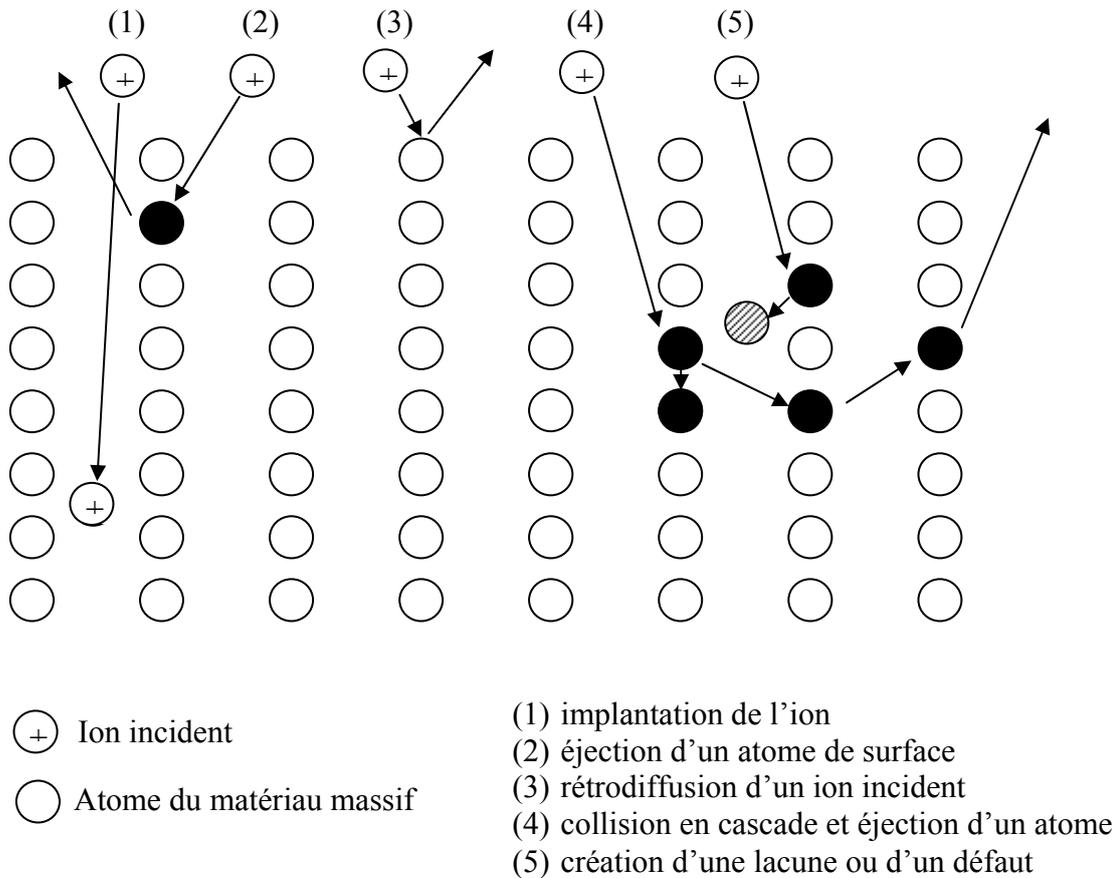


Figure I.2 : Interactions ions – atomes de la cible

La perte d'énergie ramenée au nombre d'atomes par unité de volume dépend non seulement de l'interaction de l'ion incident avec le noyau d'un atome cible, mais aussi avec le nuage électronique qui entoure le noyau. Par conséquent, la section efficace de ralentissement atomique est la somme de la section efficace de ralentissement nucléaire $S_n(E)$ et la section efficace de ralentissement électronique $S_e(E)$. Nous avons dans ces conditions :

$$S_a(E) = S_n(E) + S_e(E) \quad (\text{I.3})$$

Or, dans nos conditions de décharge, l'énergie des ions incidents étant toujours inférieure au keV, la section efficace de ralentissement électronique est négligeable devant la section efficace de ralentissement nucléaire [4]

La section efficace de ralentissement nucléaire est obtenue en déterminant la perte d'énergie que subit un ion de masse atomique M_1 au cours de la collision avec un atome cible de masse atomique M_2 . On montre que la section efficace de ralentissement nucléaire s'exprime sous la forme [4] :

$$S_n(E) = \frac{4\pi a e^2 Z_1 Z_2 M_1}{(M_1 + M_2)} S_n(\varepsilon) \quad (\text{I.4})$$

e : la valeur absolue de la charge de l'électron

Z_1 : numéro atomique de la particule incidente

Z_2 : numéro atomique du matériau pulvérisé

$S_n(\varepsilon)$: section efficace de ralentissement nucléaire réduite

ε : énergie réduite

a : constante donnée par la relation

$$a \approx 0.8853 a_0 \left(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3} \right)^{-1/2} \quad (\text{I.5})$$

a_0 : rayon de la première orbitale de l'atome de Bohr 0.529 Å

L'énergie réduite est couramment utilisée lors de l'interaction de deux particules dont l'une est en mouvement et l'autre immobile.

Elle s'exprime ainsi :

$$\varepsilon = \frac{a M_2 E_1}{Z_1 Z_2 e^2 (M_1 + M_2)} \quad (\text{I.6})$$

la section efficace de ralentissement nucléaire réduite est maximale pour des valeurs de ε de l'ordre de 0,5.

Les différents phénomènes décrits ci-dessus induisent, pour un flux d'ions incident donné, un certain nombre d'atomes éjectés au niveau de la cible. Ce nombre d'atomes dépend de paramètres que nous allons maintenant présenter

I.2.3.2 Rendement de pulvérisation

Le rendement de pulvérisation représente la capacité d'une cible à être pulvérisée. Il est égal au nombre d'atomes pulvérisés par ion incident :

$$S = \frac{\text{nombre d'atomes pulvérisés}}{\text{ion incident}} \quad (\text{I.7})$$

Sigmund [4] Blaise [6] Andersen [7] ont montré que le rendement de pulvérisation peut s'exprimer sous la forme :

$$S = C \frac{S_n(E)}{E_b} \alpha\left(\frac{M_2}{M_1}, \xi\right) \quad (\text{I.8})$$

C : constante égale 0.042 [4]

E_b : énergie de liaison des atomes du matériau à pulvériser que l'on assimile très souvent à l'énergie de sublimation du matériau.

$\alpha\left(\frac{M_2}{M_1}, \xi\right)$: Paramètre qui dépend du rapport M_2/M_1 et de l'angle d'incidence ξ de l'ion par rapport à la normale de la cible et qui est sensiblement indépendant de l'énergie dans le cas où la section efficace de ralentissement électronique est faible (ce qui est vérifié dans nos conditions de pulvérisation).

Le rendement de pulvérisation est très souvent exprimé en fonction de l'énergie réduite ε et de la section efficace de ralentissement nucléaire réduite $S_n(\varepsilon)$. Nous avons dans ces conditions :

$$S = 0.00,42\pi\alpha^2 \frac{T_m S_n(\varepsilon)}{E_b \varepsilon} \alpha\left(\frac{M_2}{M_1}, \xi\right) \quad (\text{I.9})$$

T_m : énergie maximale qui peut être transmise lors d'une collision élastique $T_m = \gamma E_1$

avec :

$$\gamma = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} \quad (\text{I.10})$$

Le rendement de pulvérisation dépend de :

- La nature du matériau à pulvériser
- La nature et l'énergie des ions incidents
- L'angle d'incidence de ces ions.

De plus, les dépôts obtenus par pulvérisation cathodique doivent non seulement posséder les qualités requises par le demandeur, mais aussi être réalisés avec une vitesse de dépôt aussi importante que possible pour des raisons de coût.

Or, la vitesse de dépôt croît avec la vitesse de pulvérisation V_p qui se met sous la forme :

$$V_p = kSN^+ \quad (\text{I.11})$$

k coefficient de proportionnalité

N^+ nombre d'ions incidents par unité de temps et de surface qui tombent sur la cible.

Pour augmenter V_p , il faut augmenter soit N^+ , soit S . Le nombre d'ions peut être accru en augmentant la pression qui règne dans l'enceinte. Cependant, si la pression augmente, le transport des particules pulvérisées certes plus nombreuses, sera limité à cause des collisions avec les atomes du gaz support de la décharge.

Une augmentation de la tension de décharge permet d'augmenter S et N^+ . Or, nous risquons d'atteindre la région instable de la caractéristique courant - tension de la décharge, qui conduit à l'amorçage d'un arc électrique.

Le gaz inerte chimiquement, que nous utilisons comme gaz support de la décharge est, pour une raison de coût, de l'argon. Un gaz inerte de masse plus élevée permettrait d'accroître S . Cependant le coût d'un dépôt s'en trouverait accru.

Les ions étant créés dans la décharge par des collisions avec les électrons, une solution pour augmenter le nombre d'ions, qui est couramment utilisée dans l'industrie, consiste à allonger la trajectoire des électrons. Pour ceci, des aimants sont introduits derrière le matériau à pulvériser [8].

Ainsi se suppose au champ électrique qui règne au voisinage de la cible, un champ magnétique perpendiculaire à ce dernier, et qui permet de piéger les électrons au dessus de la cible. C'est la pulvérisation cathodique magnétron et nous utiliserons cette technique de dépôt au cours de ce travail.

I.2.3.2.1 Influence de la nature de la cible

Le phénomène de pulvérisation, qui consiste en l'éjection d'atomes, n'est obtenu que lorsqu'il y a rupture des liaisons atomiques. Il faut donc pour éjecter un atome, qu'un ion ait une énergie au moins égale à cette énergie de liaison. L'énergie minimale que doit posséder un ion pour provoquer une éjection correspond au seuil de pulvérisation qui est caractéristique du matériau considéré. Par exemple, pour le cuivre bombardé par des ions Ar^+ , il est égal à 17 eV tandis qu'il atteint 22 eV pour le chrome [9].

I.2.3.2.2 Influence de la nature et de l'énergie de l'ion incident

Nous avons vu que le rendement de pulvérisation dépend de la masse donc de la nature de l'ion incident et plus particulièrement du rapport M_2/M_1 . En effet, l'efficacité de pulvérisation par exemple du cuivre pour des ions incidents à 200 eV est, dans l'argon, de 1.1, alors qu'elle n'est que de 0.84 dans le néon [10]

Le rendement de pulvérisation diminue lorsque la masse de l'ion incident décroît et ceci pour des matériaux (Si, Ti, Cr, Ge, Ni,...) qui ont été testés dans des conditions identiques.

De plus, pour un ion donné avec une incidence normale à la cible, le rendement de pulvérisation augmente lorsque l'énergie des ions croît tout au moins pour des énergies

inférieures à une dizaine de keV. Pour une énergie de l'ion incident supérieure à 10 keV, l'ion s'implante très loin de la surface. Dans ces conditions, les atomes du matériau massif sont déplacés et collisionnent entre eux sans atteindre la surface : il y a moins d'éjection. C'est pourquoi, le rendement de pulvérisation n'augmente pratiquement plus avec l'énergie de l'ion incident.

I.2.3.2.3 Influence de l'angle d'incidence de l'ion

L'expression du rendement de pulvérisation montre que ce dernier dépend de l'angle d'incidence des ions. Nous rappelons que cet angle est compté à partir de la normale à la cible.

Les résultats expérimentaux montrent que le rendement de pulvérisation augmente avec l'angle d'incidence et est maximale pour des angles compris entre 60° et 80° [7]. Par contre, au delà de 80° , le rendement de pulvérisation décroît très rapidement. En effet, les ions arrivent en incidence de plus en plus rasante à la surface et rebondissent par conséquent sur cette dernière.

Lorsqu'un ion d'une énergie donnée pénètre dans un matériau polycristallin, la distance parcourue au sein de ce dernier est sensiblement la même quel que soit l'angle d'incidence. Par conséquent, plus l'angle d'incidence est grand (mais toutefois inférieur à 80°), plus le phénomène de collisions en cascade se produit près de la surface, et, ainsi permet l'éjection d'un nombre d'atomes croissant. C'est pourquoi, le rendement de pulvérisation augmente avec l'angle d'incidence (inférieur à 80°) pour une énergie incidente donnée.

I.2.3.3 Les espèces pulvérisées

Nous venons de montrer que l'éjection des particules dépend d'un certain nombre de paramètres. Nous allons maintenant donner la nature des espèces pulvérisées, leur énergie et leur répartition spatiale.

I.2.3.3.1 Nature des espèces pulvérisées

Le phénomène de pulvérisation, qui est purement mécanique, entraîne l'éjection de particules électriquement neutres, d'ions et d'électrons secondaires.

Dans le cas d'un métal bombardé par des ions d'argon, les particules sont des atomes. Mais elles peuvent se présenter sous forme de molécules lorsque le matériau pulvérisé est un matériau composé.

I.2.3.3.2 Energie des atomes pulvérisés

L'énergie avec laquelle un atome est éjecté de la cible est égale à l'énergie que lui transmet un ion incident moins l'énergie qui est lui nécessaire pour vaincre son énergie de liaison au matériau massif. De plus il faut tenir compte du fait que l'éjection ne se produit qu'après un phénomène de collisions en cascade, donc que l'énergie transmise à la particule lors de son éjection est relativement faible. En effet elle est, en moyenne, de l'ordre de 10 eV. Mais un nombre d'atomes non négligeable sont expulsés avec une énergie supérieure à 10 eV. Quand les atomes pulvérisés arrivent sur le substrat, ils possèdent une énergie moyenne de l'ordre de 10 eV [11].

I.2.3.3.3 Répartition dans l'espace

Thompson [12] a développé un modèle théorique pour déterminer la répartition énergétique et spatiale des particules pulvérisées en tenant compte des phénomènes de collisions dans la cible. Il a obtenu le résultat suivant. Pour une énergie E d'atomes pulvérisés, le flux d'atomes $d^2\Phi(\theta)$ pulvérisés dans l'angle solide élémentaire $d\Omega$ autour de la direction faisant un angle θ avec la normale est :

$$d^2\Phi(\theta) = B \cos(\theta) d\Omega \quad (\text{I.12})$$

B : constante

$d\Omega$: Angle solide élémentaire autour de la direction définie par l'angle θ

Les résultats expérimentaux montrent que la distribution angulaire présente une allure de la forme sous - cosinus pour des ions incidents d'une centaine d'eV. Par contre elle est de la forme "cosinus" pour des énergies de l'ordre de 1 keV et "sur-cosinus" pour des énergies supérieures [13].

I.2.3.4 Caractéristiques des couches déposées

Nous allons présenter successivement les caractéristiques suivantes des couches :

- Adhérence
- Structure, morphologie, porosité
- Contraintes

I.2.3.4.1 Adhérence

Plusieurs paramètres influencent l'adhérence des couches déposées sur les substrats utilisés. Les impuretés à la surface du substrat peuvent soit favoriser, soit dégrader l'adhérence des couches sur le substrat.

L'état de contrainte limite souvent l'adhérence de la couche. Enfin la rugosité de surface du substrat est aussi un facteur non négligeable.

Cependant les couches réalisées par pulvérisation cathodique sont très souvent plus adhérents que celles obtenues par évaporation. Ceci est lié au fait que les atomes pulvérisés arrivent sur le substrat avec une énergie de l'ordre de 10 eV. Cette énergie leur permet de se fixer fortement sur le substrat, voire de diffuser à la surface de ce dernier, ce qui entraîne une croissance du dépôt plus dense qu'en évaporation.

Cette densité de la couche dépend, cependant, très fortement des conditions de dépôt qui entraînent très souvent une structure et une morphologie particulière.

I.2.3.4.2 Structure, morphologie et porosité

Les dépôts obtenus par pulvérisation cathodique magnétron sont, en général, orientés selon une ou deux directions privilégiées. En effet comme nous le verrons dans la partie expérimentale, les dépôts de l'oxyde de zinc sont toujours, principalement orientés selon la direction (002) perpendiculaire au substrat.

A ces orientations privilégiées on associe aussi une morphologie, c'est-à-dire un mode de croissance particulier pour les dépôts. Pour un type de substrat donné, cette croissance dépend de la pression d'argon qui règne dans l'enceinte, du rapport des températures absolues du substrat T et de la fusion du matériau pulvérisé T_m .

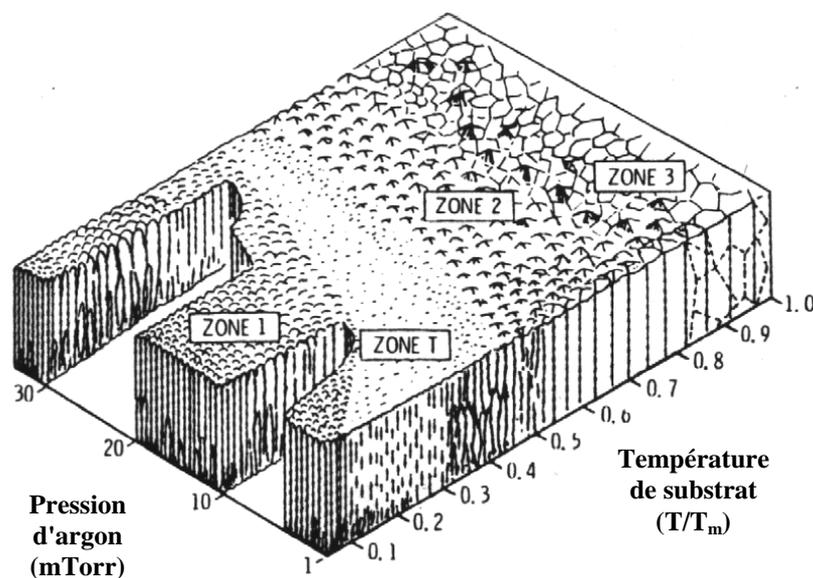


Figure I.3 : représentation schématique des modes de croissance pour différentes pressions et différentes températures.

La Figure I.3 montre une représentation schématique des modes de croissance pour différentes pressions et différents rapports T/T_m . Ce modèle de croissance a été d'abord obtenu par Movchan et Demchishin [14] pour des dépôts réalisés par évaporation. Thornton [15] a montré que cette représentation schématique de la croissance des couches peut aussi s'appliquer

dans le cas où les dépôts sont obtenus par pulvérisation cathodique magnétron avec des cibles cylindriques.

Il vient de cette représentation que, plus la température du substrat est faible, et plus la pression est élevée, plus les dépôts obtenus sont poreux puisqu'ils présentent une croissance colonnaire (zone 1) avec un nombre de défauts de croissance plus important.

En effet à basse température, les atomes n'ont pas suffisamment d'énergie pour diffuser à la surface du substrat, donc, pour former une couche dense. Il en est de même lorsque la pression est élevée puisqu'ils subissent, au cours de leur parcours cible - substrat, un grand nombre de collisions qui leur font perdre une partie importante de l'énergie qu'ils avaient reçue lors de leur éjection.

Plus la température du substrat augmente (pour un matériau donné) et plus la pression est faible, plus la couche qui présente toujours une croissance colonnaire, se densifie (zone T, zone 2).

Par contre, lorsque le rapport T/T_m est supérieur à 0.8, c'est-à-dire que la température de substrat tend vers la température de fusion du matériau pulvérisé, une recristallisation du dépôt est observée. Une diffusion en volume s'effectue alors de sorte que le dépôt présente les mêmes caractéristiques que le matériau massif recuit.

Tous les phénomènes que nous venons de décrire peuvent être, cependant, remis en cause suivant l'état de surface du substrat. En effet, si la rugosité de ce dernier est de l'ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche déposée, la croissance s'effectue de façon irrégulière sur les sommets de la surface du substrat. La diffusion à la surface du substrat sera, alors, pratiquement impossible.

I.2.3.4.3 Les contraintes :

Les contraintes sont de deux origines :

- Contraintes dites thermiques donc liées à la différence des coefficients de dilatation thermique du substrat et du matériau déposé
- Contraintes intrinsèques liées à la structure et à la croissance du dépôt.

Les contraintes thermiques introduisent très souvent au niveau de l'interface dépôt-substrat une rupture d'adhérence liée à un cisaillement. En effet, à haute température, c'est-à-dire lorsque le dépôt se réalise, nous avons le cas de la figure I.4.a. Lorsque l'ensemble (couche, substrat) se refroidit, si le coefficient de dilatation du substrat α_s est supérieur à celui du matériau déposé α_{couche} , le dépôt est soumis à une contrainte de tension. Si l'adhérence est suffisante il y aura une accommodation du système par une déformation plastique (Figure I.4.b) ou rupture au sein même du dépôt (Figure I.4.c) ou cisaillement à l'interface (Figure I.4.d).

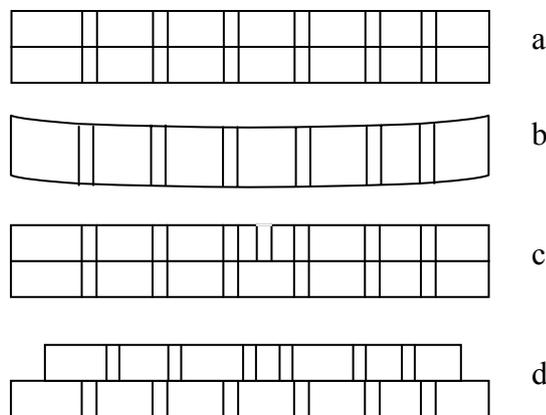


Figure I.4 : Comportement d'un dépôt soumis à des contraintes thermiques.

L'état de contrainte intrinsèque contenue dans le dépôt dépend fortement de la croissance de la couche. La distribution de cette contrainte entre le dépôt et le substrat est très complexe mais un certain nombre de généralités sont à prendre en compte.

Nous considérons un dépôt homogène au sein duquel la valeur de la contrainte est la même sur toute son épaisseur selon l'axe perpendiculaire qui passe au centre du dépôt. Il apparaît clairement que la contrainte, par exemple de tension comme le montre la figure I.5 [16] est contrebalancée dans le substrat par une contrainte de compression. Cette contrainte contenue dans le film, bien que l'épaisseur de ce dernier soit négligeable devant celle du substrat, entraîne une déformation plastique du substrat pour essayer d'accommoder cette contrainte. Il existe au sein de ce dernier, un plan neutre au-delà duquel la contrainte passe de compression à tension pour obtenir l'équilibre du système.

L'influence de l'état de contrainte de la couche sur le substrat ne peut s'effectuer que lorsque l'adhérence est suffisante. En effet si le substrat ne peut pas se déformer suffisamment pour accommoder cette contrainte contenue dans le dépôt, et que l'adhérence est suffisante, le dépôt se fissure afin que la contrainte intrinsèque totale soit plus faible. Par contre, si l'adhérence médiocre, il ya décollement du dépôt.

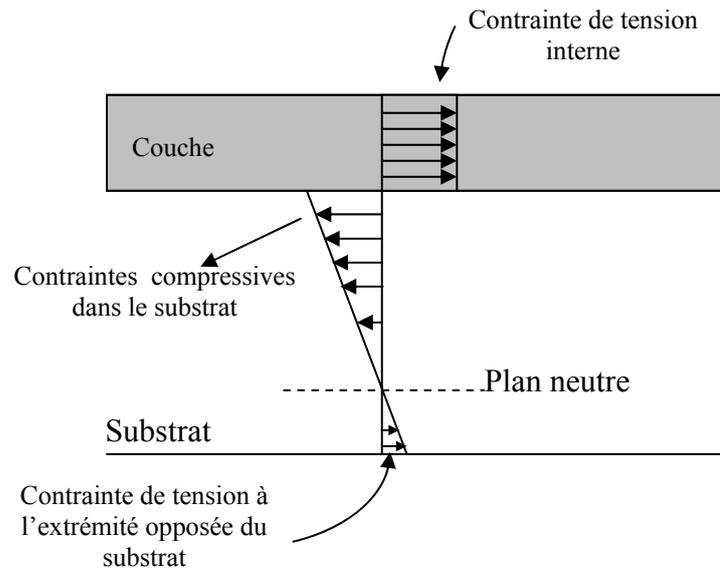


Figure I. 5 : Représentation schématique de la distribution de la contrainte intrinsèque due au dépôt à travers la section du substrat.

I.2.3.5 Dépôt d'alliage

Cette technique de dépôt présente l'avantage de pouvoir réaliser des dépôts d'alliage.

Deux méthodes sont utilisées :

- Pulvérisation directe de l'alliage
- Pulvérisation séparée de chaque élément de l'alliage.

Dans le premier cas la cible est constituée de l'alliage que l'on veut obtenir sous forme de couche mince. Cette technique pose le problème suivant. Bien que les rendements de pulvérisation de chaque élément constituant l'alliage soient différents, la composition du dépôt est voisine de celle de la cible.

La deuxième méthode, qui consiste à pulvériser simultanément différentes cibles disposées côte à côte et constituées chacune d'un élément de l'alliage, permet d'obtenir la composition souhaitée du dépôt. En effet en polarisant chaque cible indépendamment l'une de l'autre, il est possible, connaissant le rendement de pulvérisation de chaque matériau, d'optimiser la composition chimique de l'alliage qui forme le dépôt. Il faut cependant tenir compte, avec cette méthode, de la répartition spatiale des atomes pulvérisés.

I.2.3.6 Dépôt de matériaux composés

La méthode utilisée pour obtenir des couches de matériaux composés consiste à introduire dans l'enceinte lors de la pulvérisation de la cible, un gaz réactif : cette technique s'appelle d'ailleurs la pulvérisation réactive. Elle peut être utilisée de différentes manières :

- Pulvériser le métal en présence du gaz actif pour synthétiser le matériau
- Pulvériser le composé en présence du gaz actif pour maintenir sa composition.

Les gaz réactifs couramment utilisés sont l'oxygène et l'azote afin d'obtenir des oxydes ou des nitrures. Ce procédé permet aussi d'obtenir des dépôts multicouches en modifiant simplement la nature du gaz introduit dans l'enceinte.

I.2.4 Dépôt par Spray Pyrolyse

Le spray pyrolyse est une technique de dépôt utilisée pour préparer les films minces et épais, Les revêtements en céramique et les poudres. À la différence de beaucoup d'autres techniques de dépôt de film, le spray pyrolyse représente une méthode très simple et relativement rentable (particulièrement en ce qui concerne les coûts d'équipement). Il offre une technique extrêmement facile pour la préparation de couches de toute composition. Le spray pyrolyse

n'exige pas de substrats ou de produits chimiques de haute qualité. La méthode a été utilisée pour le dépôt des films denses, films poreux, et pour la production de poudres. Même des dépôts multicouches peuvent être facilement préparés en utilisant cette technique. Le spray pyrolyse a été employé pour plusieurs décennies dans l'industrie du verre [17] et dans la production de pile solaire [18].

L'équipement typique du spray pyrolyse se compose d'un atomiseur, une solution de précurseur, réchauffeur de substrat et un régulateur de température.

Les atomiseurs suivants sont habituellement utilisés dans la technique de spray pyrolyse:

- jet d'air : le liquide est exposé à un jet d'air) [19],
- ultrasonique (les fréquences ultrasoniques produisent les ondes courtes nécessaire pour l'atomisation fine) [20]
- électrostatique (le liquide est exposé à un champ électrique élevé) [21]

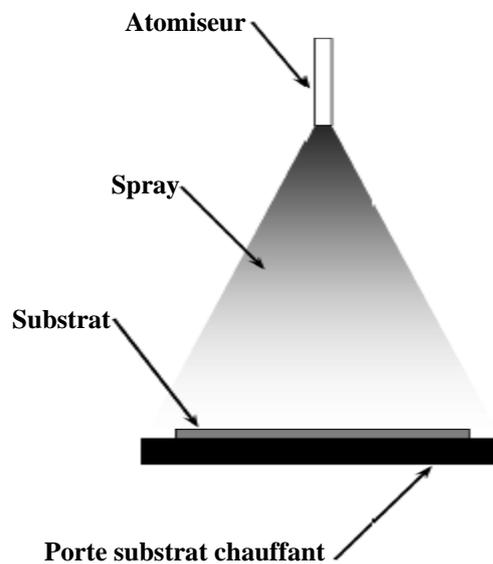


Figure I.6 : Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse

I.2.4.1 Influence des paramètres de dépôt par spray sur les propriétés des couches minces

Le dépôt de couches minces par la technique spray pyrolyse se traduit par la pulvérisation d'une solution d'un sel de métal sur un substrat chauffé (Figure I.6). L'impact des gouttelettes sur le substrat conduit à la formation de structure sous forme de disque qui subit une décomposition thermique. La forme et la taille du disque dépendent du volume de la gouttelette, la température de substrat...etc. En conséquence, le film se compose habituellement de recouvrement de disques du sel de métal étant converti en oxydes sur le substrat chauffé.

Cette section présente l'influence des principaux paramètres du spray pyrolyse sur les propriétés des couches déposées.

I.2.4.1.1 Influence de la température du substrat

Le spray pyrolyse engendre beaucoup de processus qui apparaissent simultanément ou séquentiellement. Les plus importants de ces derniers sont : la génération et le transport d'aérosol, évaporation du solvant, impact de gouttelette et sa propagation sur le substrat et la décomposition du précurseur. La température de dépôt est impliquée dans tous les processus susmentionnés, à l'exception dans la génération d'aérosol. En conséquence, la température de surface de substrat est le paramètre principal qui détermine la morphologie et les propriétés de la couche déposée. En augmentant la température, la morphologie de la couche peut changer d'une structure fissurée (cracked structure) à une structure poreuse. En effet, dans beaucoup d'études, la température de dépôt a été rapportée comme le paramètre le plus important du spray pyrolyse.

Les propriétés des couches déposées peuvent être variées et par conséquent contrôlées par la variation de la température du substrat. Par exemple les propriétés optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de zinc sont influencées par la variation de la température du substrat [22].

Les couches déposées à partir d'une solution aqueuse d'acétate de zinc à une température du substrat de 490 °C, ont présentées la plus faible résistivité électrique due à l'amélioration de leur cristallinité. Cependant les couches déposées à 420 °C ont montré la plus

haute transmission (90- 95 %) dans le visible. Ceci est expliqué par la diminution de l'épaisseur des couches et à l'augmentation de l'homogénéité de la structure.

Mirzapour et al [23] ont étudié la variation des propriétés physiques des couches minces d'oxyde d'indium dopé au fluor en fonction de la température de dépôt, la concentration du dopant, le flux d'air et l'épaisseur du film. Ils ont trouvé que la température du substrat a une influence remarquable sur la structure des couches et que le degré de la croissance préférentielle suivant l'orientation (400) augmente avec l'épaisseur de la couche.

Des couches d'oxyde d'yttrium dopé à l'oxyde de terbium ont été déposées par la technique de spray pyrolyse électrostatique [24]. La morphologie de surface a été modifiée en variant les paramètres de dépôt et la composition de la solution. L'augmentation de la température du substrat a conduit à un changement de la structure d'une structure dense à une structure hautement poreuse.

I.2.4.1.2 Influence de la solution du précurseur

La solution du précurseur est la deuxième variable importante du processus de dépôt par spray. Le solvant, le type de sel, la concentration du sel, et les additifs influencent les propriétés physiques et chimiques de la solution du précurseur. Par conséquent, la structure et les propriétés d'un film déposé peuvent être modifiées en changeant la composition de la solution du précurseur.

Chen et al. ont montré que la morphologie des couches minces peut être considérablement modifiée en ajoutant des additifs à la solution du précurseur [25]. La structure du film TiO_2 déposé, changeait d'une structure avec fissures en une structure réticulaire sans fissures après l'introduction de l'acide acétique dans la solution du précurseur. Le changement de la morphologie a été attribué à la modification de la chimie de la solution du précurseur.

Des électrodes de SnO_2 transparentes ont été déposées par spray pyrolyse en utilisant la tétra-n-butyltin (iv) comme précurseur [26]. Le rendement de dépôt et la cristallinité des films déposés à 340 °C ont été améliorés en ajoutant le H_2O_2 à la solution alcoolique du précurseur. Les auteurs ont proposé deux explications pour cet effet. La première explication est que le

H_2O_2 se décompose facilement sur un substrat pour produire une atmosphère de l'oxygène, qui favorise l'oxydation du tétra-n-butyltin et réduit les résiduels dans le film. La seconde était que le H_2O_2 et la tétra-n-butyltin forment des complexes de peroxyde d'étain avec des liaisons atomiques directes entre l'étain et l'oxygène dans la solution du précurseur. Ce genre de structure est souhaitable pour la formation de SnO_2 . La deuxième explication est plus raisonnable, parce que dans le procédé de spray pyrolyse il y a habituellement assez d'oxygène en air pour l'oxydation des sels.

Des films poreux de SnO_2 et $SnO_2-Mn_2O_3$ ont été préparés en utilisant la technique de dépôt de spray électrostatique [27, 28]. Ces films ont été employés dans les détecteurs à hydrogène de type Taguchi. La taille des grains dans ces films poreux était dans la gamme de 1 à 10 μm . On a observé que la taille des grains augmente avec une concentration plus élevée du précurseur dans le solvant d'éthanol.

Caillaud et al [29] ont étudié l'influence du pH de la solution sur le dépôt des couches minces par spray. Ils ont trouvé que le taux de croissance dépend du pH. Le taux était seulement significatif si $3.5 \leq pH \leq 4.3$. Dans cette gamme de pH les précurseurs vaporisés sont les complexes d'acétate de zinc. La formation des sels basiques, des composés d'adsorption, ou des précipités a ralenti la croissance au pH élevé. Au faible pH, la quantité d'acétate de zinc et le taux de croissance diminuent jusqu'à ce que plus de dépôt ne se produit.

Des couches minces de SnO_2 pour des applications de détecteurs à gaz ont été également préparées par spray pyrolyse en utilisant deux solutions de précurseur l'une organique et l'autre inorganique [30]. Des couches lisses mais pas très uniformes ont été obtenus en utilisant une solution de $(NH_4)_2SnCl_6$ dans l'eau. D'autre part, les couches déposées à partir d'une solution de $(CH_3COO)_2SnCl_2$ dans l'ethylacetate présentent un caractère uniforme mais avec des surfaces relativement rugueuses. Des propriétés électriques appropriées ont été mesurées sur les films obtenus à partir de la solution organique. La sensibilité dépend de la température de dépôt et du type de la solution du précurseur utilisée. Les meilleurs résultats ont été réalisés par le spray de la solution du précurseur organique sur un substrat chauffé à environ 300 °C.

Il a été aussi trouvé que les couches obtenues par spray d'une solution d'un composé hydraté présentent un taux de dépôt et une résistivité meilleure par comparaison à celles obtenues par spray d'une solution d'un composé non hydraté [31]. Cette différence a été expliquée par le fait que les gouttelettes venant d'un composé hydraté nécessitent plus d'énergie thermique pour qu'elles se décomposent et former ainsi le matériau en question. Par conséquent les auteurs ont conclu que la présence des molécules d'eau influe sur la cinétique de la réaction.

Kim et al. ont étudié l'influence des additifs sur les propriétés des films de MgO déposés par spray pyrolyse électrostatique [32]. Un grand nombre de particules séparées ont été observées sur la surface des films MgO quand le tétrahydrofurane pur (THF) a été employé comme solvant. Cependant, des films MgO lisses sans particules ont été déposés en ajoutant l'alcool butylique ou l'alcool d'octyl au THF. Les auteurs proposent que les alcools empêchent efficacement la nucléation du MgO résultant de la vaporisation des gouttelettes.

I.2.4.2 Modèles de dépôt par spray pyrolyse

Seulement des modèles très simples du mécanisme de dépôt par spray ont été développés jusqu'à maintenant. Il y a trop de processus qui se produisent séquentiellement ou simultanément pendant la formation de film par spray pyrolyse. Ceux-ci incluent l'atomisation de la solution du précurseur, le transport et l'évaporation de gouttelettes, la diffusion sur le substrat, le séchage et la décomposition du sel de précurseur. La bonne compréhension de ces processus aidera à améliorer la qualité des films.

Le dépôt des couches minces par spray pyrolyse peut être divisé en trois étapes principales : atomisation de la solution du précurseur, transport de l'aérosol résultant, et la décomposition du précurseur sur le substrat.

I.2.4.2.1 Atomisation de la solution du précurseur

L'atomisation des liquides a été étudiée pour plusieurs années. La clé est de comprendre la base du processus d'atomisation de l'atomiseur utilisé. En particulier, il est important de connaître quel type d'atomiseur est le plus adapté pour telle application et de quelle façon la performance de l'atomiseur est affectée par les variations des propriétés du liquide et les conditions opératoires. Les atomiseurs à jet d'air, ultrasonique, et électrostatique sont normalement utilisés dans le dépôt de couches minces par la technique de spray pyrolyse.

Nombreux études ont été menées sur le mécanisme de l'atomisation des liquides. Rizkalla et Lefebvre ont examiné l'influence des propriétés des liquides sur les caractéristiques du spray utilisant un atomiseur à jet d'air [33]. Lampkin a présenté des résultats concernant l'utilisation de l'atomiseur à jet d'air dans une installation de spray pyrolyse [34]. Récemment, une théorie de l'atomisation ultrasonique a été publiée [35]. Ganan-Calvo et al. ont étudié l'atomisation électrostatique des liquides et ils ont déduis des lois pour la taille de gouttelette à partir d'un modèle théorique du transport de charge [36, 37].

Comparée à d'autres techniques, la technique de spray électrostatique a été employée récemment pour le dépôt en couches minces, tandis que l'atomisation d'un liquide au moyen d'un champ électrique a été étudiée depuis plusieurs années. La recherche sur le dépôt par spray électrostatique a commencé par l'étude de Rayleigh sur la stabilité d'une gouttelette chargée isolée [38]. L'atomisation électrostatique du liquide a été rapportée pour la première fois par Zeleny [39]. Grace et Marijnissen ont publié une revue sur ce type d'atomisation [40]. Selon les paramètres du spray, de divers modes de pulvérisation sont obtenus, conduisant ainsi à de différentes distributions de la taille des gouttelettes. Cloupeau et al. ont proposé une classification de ces modes [41]. Le jet conique et le multi-jet sont les modes les plus importants pour le dépôt par spray. En mode de jet conique, le liquide est tordu au bout du bec de tube sous une forme conique (cône de Taylor). Ce cône est prolongé à son apex par un jet permanent de très faible diamètre (voir Figure I.7). Le jet émet habituellement des gouttelettes chargées et mono-dispersées. L'augmentation du champ électrique, provoque une division du jet formant ainsi un mode multi-jet où le nombre de jets augmente avec la tension appliquée (voir Figure I. 8).

I.2.4.2.2 Transport d'aérosol

Les gouttelettes sont transportées Dans l'aérosol et éventuellement évaporées. Pendant le transport, il est important qu'autant de gouttelettes soient transportées au substrat sans former de poudre ou de particules de sel sur sa surface. Sears et al. ont étudié le mécanisme de croissance

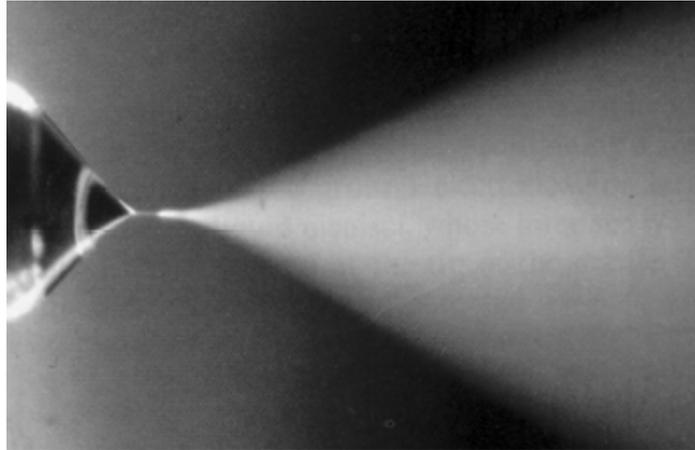


Figure I.7 : Spray à jet conique du méthanol contenant une petite quantité de l'acide Chlorhydrique

Mode à jet conique



Mode multi jet

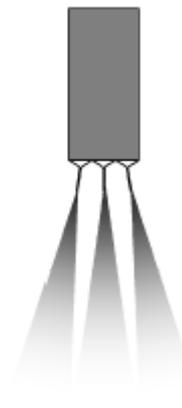


Figure I.8 : Modes à jet conique et multi-jet

de films SnO_2 [42]. Les forces qui déterminent la trajectoire des gouttelettes et leur évaporation ont été examinées et un modèle de croissance de films a été proposé. Ce modèle tient en compte l'influence des forces de gravitation, électrique, thermophoretique et forces de Stokes. La force thermophoretique pousse les gouttelettes loin de la surface chaude, parce que les molécules de gaz du côté plus chaud de la gouttelette rebondissent avec une énergie cinétique plus élevée que ceux du côté plus frais. Par exemple, à une température de surface de $350\text{ }^\circ\text{C}$ et à un gradient thermique de $500\text{ }^\circ\text{C}/\text{cm}$, la force thermophoretique est égale à la force de gravitation pour une gouttelette de $2\text{ }\mu\text{m}$ de diamètre. Les forces thermophoretiques gardent la plupart des gouttelettes loin de la surface dans le procédé de spray non-électrostatique. Cependant, la plupart des aérosols contiennent beaucoup de gouttelettes dont le diamètre est sensiblement plus grand que $2\text{ }\mu\text{m}$. Ce modèle a surestimé le rôle des forces thermophoretiques. En plus, on a conclu que le film se dépose à partir de la vapeur des gouttelettes passant très près du substrat chaud en quelque sorte comme le dépôt chimique en phase vapeur. Les gouttelettes qui heurtent le substrat forment un dépôt poudreux (fig. I.9). Cependant, les auteurs ont négligé la propagation des gouttelettes sur le substrat, qui contribue d'une manière significative à la croissance de film. Dans le procédé de spray pyrolyse, il est souhaitable que la plupart des gouttelettes heurtent le substrat et s'étalent.

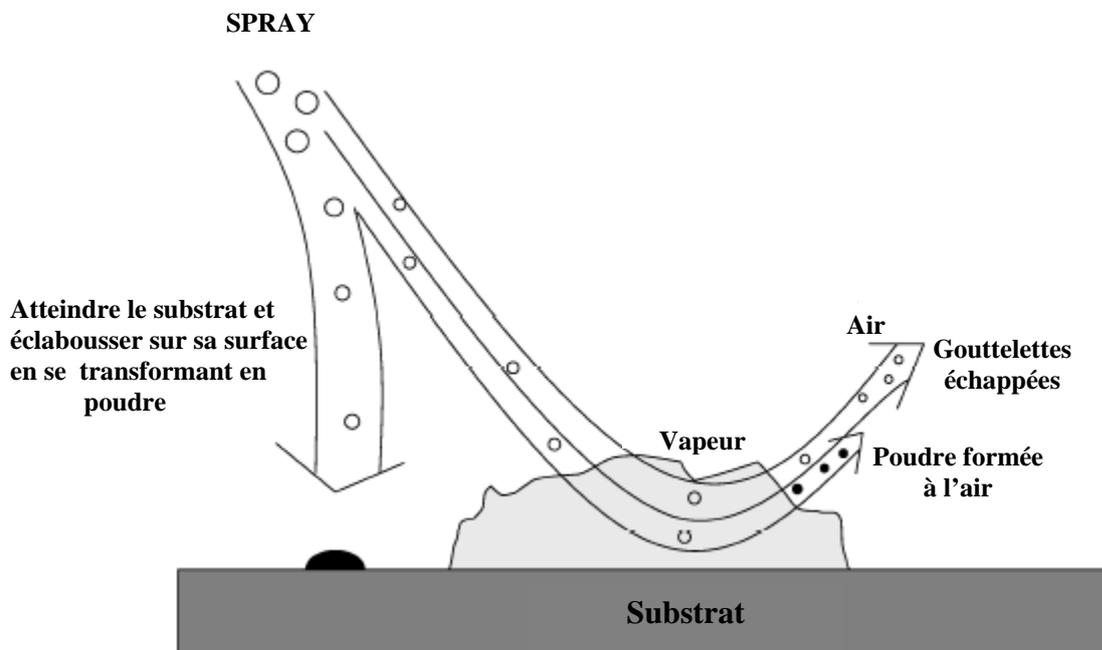


Figure I.9 : Transport de l'aérosol

Seifert a décrit le procédé de transport dans le spray pyrolyse par effet corona. Dans ce dernier les gouttelettes entrent dans une décharge de corona et sont transportées dans un champ électrique au substrat [43]. Les forces suivantes ont été prises en compte : les forces de gravitation, Stokes, thermophoretique, électrique, et diélectrique. Les calculs ont montré que, seulement, les gouttelettes avec un rayon plus de $5\mu\text{m}$ contribueront à la formation des films à une température de substrat de $430\text{ }^\circ\text{C}$. Cette valeur dépend de la composition de la solution, la tension appliquée et la température de dépôt. Le solvant est entièrement vaporisé dans les plus petites gouttelettes qui mèneront par conséquent à la formation de poudre. Cependant, les auteurs n'ont pas considéré la formation de particules creuses pendant le transport de l'aérosol. Les gouttelettes d'aérosol connaissent une évaporation du solvant pendant le transport au substrat. Ceci mène à une réduction de la taille de la gouttelette et au développement d'un gradient de concentration dans la gouttelette. Le précurseur se précipite sur la surface de la gouttelette, quand la concentration à la surface dépasse la limite de solubilité. La précipitation se produit en raison de l'évaporation rapide du solvant et la diffusion lente du soluté. Ceci a pour conséquence, la formation d'une croûte poreuse qui conduit plus tard à la formation de particules poreuses, qui sont indésirables parce qu'elles augmentent la rugosité du film.

Yu et Liao ont développé un modèle décrivant l'évaporation des gouttelettes de l'aérosol avant la formation d'une croûte solide [44]. Le transfert de masse, du moment, de la température en dehors et autour de la gouttelette aussi bien que les effets de précipitation du précurseur ont été pris en considération. Les interactions entre les gouttelettes ont été ignorées. Des augmentations rapides de températures des gouttelettes ont été observées au début de l'évaporation et au moment où la précipitation du précurseur sur la surface de la gouttelette commence. Cette augmentation de la température est due à la chaleur émise lors de la précipitation. Au début de ce processus, le taux d'évaporation atteint très rapidement son maximum, puis il diminue jusqu'à ce que la précipitation ait lieu. Ce taux augmente une nouvelle fois simultanément avec la température de gouttelette quand la précipitation commence. L'augmentation de la température du gaz provoque un gradient de concentration brusque à l'intérieur de la gouttelette. Les effets de l'humidité du gaz ambiant sont avérés insignifiants. Lenggoro et al. ont étudié la production de poudre par spray pyrolyse en utilisant un réacteur d'aérosol à écoulement laminaire à gradient de température [45]. Ils ont présenté des résultats de calculs concernant le taux d'évaporation et le changement de la concentration du précurseur dans les gouttelettes. Les résultats de la simulation numérique étaient en bon accord avec les résultats

expérimentaux. Les simulations ont indiqué que les particules solides peuvent être formées quand :

- la température du réacteur est basse et constante
- ou distribuée d'une façon non homogène, quand la concentration de la solution du précurseur est élevée et le débit du gaz porteur est bas.

Des particules creuses sont formées quand les gouttelettes sont grandes et la concentration du nombre de gouttelette est faible. De plus, les petites gouttelettes produisent des particules pleines parce que la distance de diffusion du soluté est courte, ce qui mène à une distribution plus uniforme de la concentration dans la gouttelette. L'augmentation du nombre de gouttelettes a pour conséquence une plus grande concentration de la vapeur du solvant dans le gaz porteur. Par conséquent, le taux d'évaporation diminue et la précipitation est retardée. C'est pourquoi, une augmentation du nombre de gouttelettes diminue la probabilité de formation des particules creuses.

Oh et Kim ont étudié le comportement d'une gouttelette évaporée dans un domaine non isotherme [46]. Une solution alcoolique du tetraethoxyde de titane a été pulvérisée par un nébuliseur ultrasonique. L'azote a été employé en tant que gaz porteur. Les profils d'écoulement et de température du gaz porteur ont été calculés ensuite le mouvement et l'évaporation des gouttelettes ont été numériquement simulés. Des mesures du rendement de dépôt et de la distribution d'épaisseur du film ont été comparées aux trajectoires calculées des particules. Les comparaisons ont prouvé que le rendement de dépôt et la surface revêtue augmentent avec la quantité de la solution pulvérisée et le débit du gaz porteur, mais diminuent avec la distance bec - substrat.

I.2.4.2.3 Décomposition du précurseur

Plusieurs processus se produisent simultanément quand une gouttelette frappe la surface du substrat : évaporation du solvant résiduel, diffusion de la gouttelette, et décomposition du sel. Beaucoup de modèles existent pour la décomposition d'un précurseur. La plupart des auteurs

proposent que seulement un procédé du genre CVD donne des films de qualité par spray pyrolyse.

Viguie et Spitz ont proposé les processus suivants qui se produisent avec l'augmentation de la température du substrat [47]. Dans le régime de la plus basse température (processus A) la gouttelette éclabousse sur le substrat et se décompose (fig.I.10). À températures élevées (processus B) le solvant s'évapore complètement pendant le vol de la gouttelette et les précipités secs arrivent sur le substrat, où la décomposition se produit. Encore à températures élevées (processus C) le solvant s'évapore également avant que la gouttelette atteigne le substrat. Alors les précipités fondent et se vaporiser sans décomposition et la vapeur atteint le substrat pour subir un procédé CVD. À température plus élevée (processus D) le précurseur se vaporise avant qu'il atteigne le substrat, et par conséquent les particules solides (pleines) sont formées après la réaction chimique dans la phase vapeur. On le croit que les processus A et D mènent aux films rugueux ou non adhérents. Des films adhérents ont été obtenus par CVD à de basses températures (processus C). Cependant, les processus A ou B permettent la formation des films adhérents de haute qualité aussi. D'ailleurs, le processus C peut rarement se produire dans la plupart des dépôts par spray pyrolyse, parce que soit la température de dépôt est si basse pour la vaporisation d'un précurseur soit le sel de précurseur se décompose sans fusion ni vaporisation.

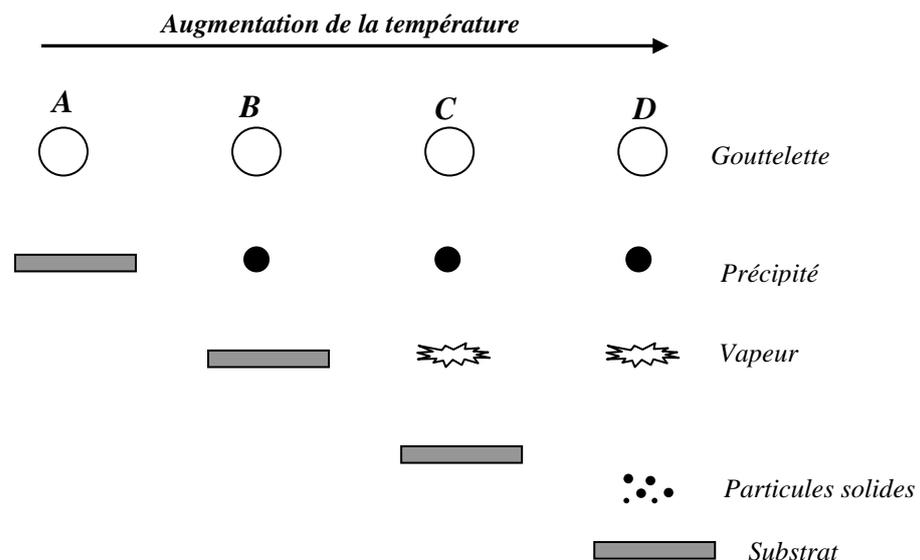


Figure I.10 : Description des processus de dépôt avec l'augmentation de la température du substrat

Chen et al. ont étudié les corrélations entre la morphologie de film et les paramètres de dépôt [21]. Les films ont été déposés en utilisant le procédé de spray à jet conique. Il a été conclu que la morphologie du film déposé par ESD est déterminée par la taille des gouttelettes, la température de dépôt, le taux de gouttelettes qui s'étalent sur le substrat, et la chimie de la solution. La température de substrat a été indiquée comme le paramètre le plus important. La concentration de la solution du précurseur a une faible influence sur la morphologie du film.

Souvent le mécanisme de CVD est assumé pour la formation des films denses. Cependant, la formation des films à partir des nitrates non-volatiles, les basses températures de dépôt, et les taches observées sur la surface de film contredisent un procédé CVD. Matsuzaki et al. ont préparé des films de YSZ (yttria-stabilized zirconia oxide) en utilisant de l'octylates de zirconium et l'octylates de l'yttrium volatiles comme précurseurs à des températures de substrat exceptionnellement élevées de 600 à 750 °C [48]. Deux réactions possibles pour la croissance de films ont été considérées, à savoir l'arrivée des précurseurs à la surface du substrat dans un état liquide ensuite ils se pyrolysent, ou les gouttelettes se transforment en vapeurs et forment le film par procédé CVD. Afin de choisir le mécanisme de croissance, le taux d'yttrium dans le film a été mesuré par la fluorescence X. Le même taux d'yttrium dans la solution de précurseur et dans le film déposé a été mesuré. En outre aucune dépendance de la température du taux d'yttrium dans le film n'a été observée. Ces deux faits sont en contradiction avec un mécanisme CVD. Les pressions de vapeur des octylates d'yttrium et de zirconium sont différentes, et donc des taux différents d'yttrium sont prévus dans le film et dans la solution. Puisque la pression de vapeur change avec la température, également une dépendance de la température du taux d'yttrium dans le film est prévue. Comme ce n'était pas le cas, ils ont proposé un mécanisme de dépôt sans caractère CVD.

Chapitre II

Synthèse bibliographique sur l'oxyde de zinc

II.1 Introduction

Le ZnO pur est sans couleur et se cristallise dans le système hexagonal (wurtzite). La poudre de ZnO, connue sous le nom du "blanc de zinc" a été employée en tant que colorant blanc pendant plus de deux cents années suite à sa réactivité élevée et à sa stabilité chimique. De grandes quantités de ZnO sont employées dans l'industrie de caoutchouc comme activateur de vulcanisation. Dans l'agriculture, le ZnO est employé comme additif pour excenter un manque de zinc dans le sol. Le ZnO est également utilisé pour la préparation de certains produits cosmétiques. Il a fait l'objet d'une recherche intense en raison de ses propriétés remarquables et ses applications multiples dans le domaine de l'électronique transparente, émetteurs de lumière dans l'ultraviolet, dispositifs piézoélectriques, détecteurs chimiques, transistors en couches minces...

II.2 Structure cristalline du ZnO

La majorité des semiconducteurs composés du groupe II - VI se cristallisent sous forme d'une structure cubique de zinc-blende ou hexagonale wurtzite où chaque anion est entouré par quatre cations situés aux coins d'un tétraèdre et vice versa. Cette coordination tétraédrique est type d'une liaison covalente sp^3 . Ces matériaux ont également un caractère ionique substantiel. ZnO est un semiconducteur composé du type II-VI, son caractère ionique (ionicity) se situe à l'interface des semiconducteurs covalents et ioniques. Il se cristallise sous les structures wurtzite (B4), zinc blende (B3) et NaCl (B1), comme il est schématisé sur la figure II.1 Dans les conditions ambiantes la structure la plus stable est la structure wurtzite. La structure zinc blende ne peut être stable que par croissance sur des substrats cubiques, cependant, la

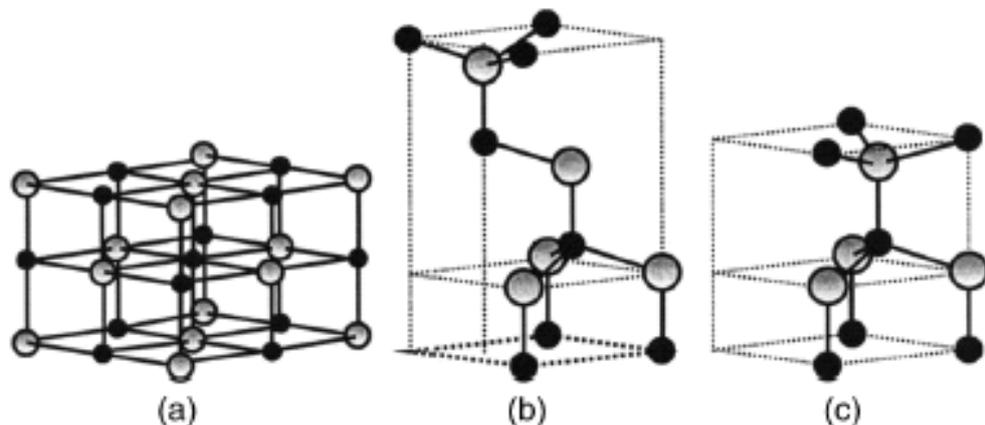


Figure II.1 : Représentation de la structure cristalline du ZnO : structure NaCl (B1), (b) structure Zinc blende (B3) et (c) structure wurtzite (B4)

structure NaCl n'est obtenue qu'à haute pression.

La structure wurtzite possède une maille élémentaire avec deux paramètres a et c dont le rapport $c/a = 1.633$. Elle appartient au groupe de symétrie $P6_3mc$. La structure ZnO wurtzite est schématisée sur la figure II.2. La structure est formée de deux sous réseaux interpénétrés chacun d'eux est composé d'un seul type d'atomes. Le sous-réseau est composé de quatre atomes par maille élémentaire et chaque atome du zinc (groupe II) est entouré de quatre atomes d'oxygène (groupe VI) et vice versa. Dans une structure d'un cristal de ZnO réel, la structure wurtzite dévie de la structure idéale par un changement du rapport c/a .

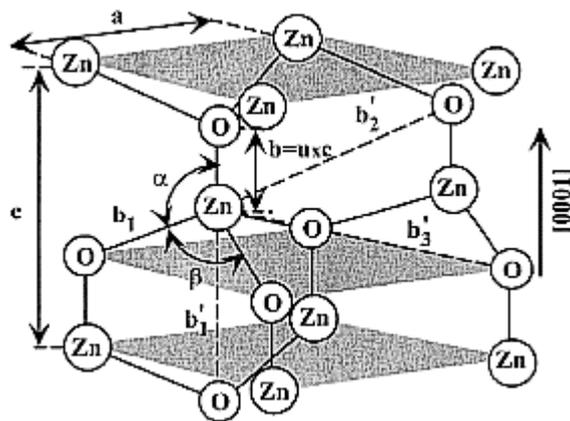


Figure II.2 : Représentation schématique de la structure wurtzite du ZnO avec les paramètres a dans le plan basal et c dans la direction basale, α et β (109.47° dans un cristal idéal) sont les angles de liaisons.

II.2.1 Paramètres de maille

Les paramètres de maille d'un semiconducteur dépendent habituellement des facteurs suivants :

- La concentration des électrons libres
- Concentration des atomes étrangers et défauts et la différence de leurs rayons ioniques par rapport au rayon de l'ion substitué de la matrice.
- Contraintes extérieures (par exemple celles induites par le substrat)
- La température

Les paramètres de maille sont généralement mesurés par la diffraction des rayons X haute résolution (HRXRD) qui donnent des résultats plus précis.

Le tableau II.1 donne les valeurs des paramètres a , c et le rapport c/a rapportés par plusieurs auteurs pour une structure wurtzite.

| a (Å) | c (Å) | c/a | Méthode utilisée | Référence |
|---------|---------|--------|---------------------------------|-----------|
| 3.2496 | 5.2042 | 1.6018 | DRX | 49 |
| 3.2501 | 5.2071 | 1.6021 | DRX | 50 |
| 3.2498 | 5.2066 | 1.6021 | EDXD | 51 |
| 3.2475 | 5.2075 | 1.6035 | DRX | 52 |
| 3.2497 | 5.206 | 1.602 | DRX (poudre) | 53 |
| - | - | 1.593 | First-principles-LCAO | 54 |
| - | - | 1.600 | <i>ab initio-phase de Berry</i> | 55 |
| 3.286 | 5.241 | 1.595 | <i>ab initio-LCAO</i> | 56 |

Tableau II.1 : paramètres de maille de la structure wurtzite du ZnO obtenus par différentes méthodes.

On note une légère différence entre les paramètres de maille a et c déterminés à la température ambiante par plusieurs études expérimentales et ceux calculés théoriquement. Cependant le rapport c/a théorique reste proche de l'expérimental. Le paramètre a varie généralement dans l'intervalle de 3.2475 à 3.2501 Å et le paramètre c varie dans l'intervalle de 5.2042 à 5.2075 Å. Cependant le rapport c/a varie dans un intervalle légèrement plus large de 1.593 à 1.6035. La déviation de la valeur idéale d'une structure wurtzite est probablement due à la stabilité et le caractère ionique du réseau.

II.3 Propriétés électriques du ZnO

L'oxyde de zinc est un semiconducteur à large gap direct. Cette propriété le rend un candidat potentiel pour des applications électroniques et optoélectroniques. Parmi les avantages associés à un gap large on note des hautes tensions de claquage, la possibilité de supporter de fort champ électrique, la génération de faible bruit, le fonctionnement à haute température et à une puissance élevée. Le transport électrique dans le semiconducteur peut être considéré dans deux cas :

- (i) Pour des champs électriques suffisamment faibles l'énergie acquise par les électrons est dominée par l'énergie thermique et par conséquent la distribution d'énergie est

inaffectée par le champ électrique et par conséquent la mobilité des électrons reste indépendante de ce champ et la loi d'ohm reste vérifiée.

- (ii) Dans le cas d'un champ élevé, la distribution des électrons change par comparaison à celle de l'état d'équilibre. Les électrons deviennent chauds et l'apparition des phénomènes transitoires est possible (cas d'un transistor à effet de champ).

II.4 Croissance de l'oxyde de zinc

La croissance des couches ZnO a été étudiée pour des applications dans des dispositifs optiques et acoustiques grâce à leurs excellentes propriétés piézoélectriques et leur tendance de croître suivant une orientation préférentielle sur plusieurs sortes de substrats, y compris le verre [57] le saphir [58] et le diamant [59]. Les premiers travaux ont rapporté le dépôt du ZnO par pulvérisation magnétron [59] et le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [60-62]. Cependant les couches déposées étaient principalement polycristallines. Des travaux postérieurs ont conduit à la croissance de couches ZnO monocristallines déposées par pulvérisation magnétron radiofréquences [63] ainsi que d'autres techniques de croissance permettant un bon control du processus de dépôt telles que épitaxie par jet moléculaire (MBE) [64,65], le dépôt par laser pulsé (PLD) [66] et la MOCVD [67],...etc.

II.4.1 Substrats utilisés

Dans le but de réduire les contraintes et la densité des dislocations dans les couches de ZnO, les substrat qui présentent un accord de maille sont les plus favorisés. Les substrats en saphir sont généralement utilisés pour la croissance du ZnO par épitaxie. En plus les couches de ZnO ont été déposées sur le silicium Si [68], le carbure de silicium SiC [69], l'arséniure de gallium GaAs [70,71], fluorure de calcium CaF [72] et ScAlMgO₄ [73]. Sur le Tableau II.1 on a présenté les paramètres de maille et le désaccord de maille de quelques matériaux utilisés comme substrats pour le dépôt des couches de ZnO.

Des couches de ZnO monocristallins ont été déposées sur du saphir avec un degré élevé de planéité de surface qui est essentiel pour la fabrication des dispositifs. Différentes techniques de croissance ont été utilisées pour le dépôt sur le saphir y compris la MBE [64], PLD [66], MOCVD [74]. Suite au grand désaccord de maille (mismatch) entre le ZnO ($a= 4.754 \text{ \AA}$ et $c= 5.213 \text{ \AA}$) et le saphir ($a= 4.754 \text{ \AA}$ et $c= 12.99 \text{ \AA}$), les couches obtenues présentent généralement

une large concentration de porteurs de charges (10^{17} cm^{-3}) due au centres natifs induits par les défauts et une faible mobilité ($< 100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ à l'ambiante) comparativement à une concentration de porteur de 10^{15} cm^{-3} et une mobilité de Hall de $\sim 200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ associées à un monocristal massif rendant son utilisation en optoélectronique un challenge.

| Matériau | Structure cristalline | Paramètres de maille $a(\text{Å})$ $c(\text{Å})$ | Désaccord de maille (%) | Coefficient de dilatation thermique $\alpha(\text{K}^{-1})$ $\alpha_a(10^{-6})$ $\alpha_c(10^{-6})$ |
|--------------------------------|-----------------------|--|--|---|
| ZnO | Hexagonale | 3,252 5,213 | ... | 2,9 4,75 |
| GaN | Hexagonale | 3,189 5,185 | 1,8 | 5,17 4,55 |
| AlN | Hexagonale | 3,112 4,980 | 4,5 | 5,3 4,2 |
| $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ | Hexagonale | 4,757 12,983 | 18,4% après 30° de rotation dans le plan | 7,3 8,1 |
| 6H-SiC | Hexagonale | 3,080 15,117 | 3,5 | 4,2 4,68 |
| Si | Cubique | 5,430 | 40,1 | 3,59 |
| ScAlMgO ₄ | Hexagonale | 3,246 25,195 | 0,09 | ... |
| GaAs | Cubique | 5,652 | 42,4 | 6,0 |

Tableau II.2: Paramètres de maille de certains matériaux utilisés comme substrats pour le ZnO.

Ohtomo et al [73] ont utilisé des substrats de ScAlMgO₄ (001) de structure hexagonale pour croître du ZnO par la technique MBE assistée par laser. Les paramètres de maille du ScAlMgO₄ sont $a = 3.246 \text{ Å}$ et $c = 25.25.195 \text{ Å}$ ce qui donne un désaccord de maille avec le ZnO inférieur à 0.09 %. Les couches de ZnO ont été déposées à des températures entre 350 et 1000 °C et la qualité cristalline des couches a été énormément améliorée par l'usage de ces substrats. La concentration résiduelle des porteurs de charge et la mobilité obtenues sont de 10^{16} cm^{-3} et de 60 -100 cm^2/Vs respectivement.

Pour des applications de dispositifs à ondes acoustiques de surfaces (SAW) des couches de ZnO monocristallines ont été déposées sur des substrats de LiTaO₃ d'orientation (012) [75] et de LiNbO₃ d'orientation (001) par MBE assistée par ECR (résonance électron-cyclotron).

L'orientation des couches déposées sur LiTaO_3 (012) dépend du rapport O/Zn. Pour des valeurs élevées, les couches de ZnO ont crû suivant la direction (110) avec l'axe c parallèle au substrat. Cependant pour de faibles rapports O/Zn, une croissance suivant la direction (001) a été obtenue avec l'axe c perpendiculaire au substrat. En plus de la croissance hétéroépitaxiale sur les substrats sus-mentionnés, l'homoépitaxie du ZnO a été étudiée par plusieurs groupes de recherche [76, 77]. A cause de la nature de la structure wurtzite suivant la direction (001); alternation des couches O et Zn, les plaquettes du ZnO (001) présentent des surfaces qui peuvent être soit une monocouche de Zn ou de O, c'est-à-dire l'orientation (001) indique une surface avec une monocouche de Zn et l'orientation $(00\bar{1})$ indique une surface avec une monocouche de O. Les liaisons chimiques des atomes de surface dans les deux cas sont différentes. Ceci a un impact sur la préparation de la surface (différence de dureté). Les études menées sur la sublimation de la surface basale ont montré que les atomes de zinc s'évaporent de la surface Zn du substrat à des températures inférieures à 380 °C, cependant, la sublimation de la surface O commence à une température supérieure à 600 °C [76]. Des couches de ZnO ont été déposées sur les deux surfaces polaires par épitaxie. Pour un approvisionnement excessif en Zn, les couches ZnO déposées sur substrat de ZnO($00\bar{1}$) (orientation -c c-à-d surface O) présentent une surface lisse. Par contre les couches déposées sur la surface (001) (orientation +C c-à-d la surface Zn) présentent une surface rugueuse avec de petites collines. Il a été conclu qu'une pression excessive au début de la croissance est nécessaire pour le dépôt suivant la direction -C. Cependant un excès en oxygène conduit à une croissance suivant l'axe +C [77]. La surface O est plus adaptée à la croissance des couches de ZnO à cause des dommages mécaniques qui peuvent apparaître sur la surface Zn [77]. Le recuit thermique à haute température sous air améliore la structure, la morphologie et les propriétés optiques des surfaces O. Par contre, un léger effet est observé sur la surface Zn.

II.4.2 Méthodes de dépôt

II.4.2.1 Pulvérisation magnétron

L'une des méthodes les plus utilisées pour la préparation des couches de ZnO est la pulvérisation (dc, rf et réactive). Les couches minces de ZnO ont été déposées à certaines températures de substrat à partir d'une cible de ZnO de haute pureté. La croissance est toujours effectuée dans une atmosphère d'un mélange gazeux argon -oxygène avec un rapport $\text{O}_2/(\text{O}_2+\text{Ar})$ variant entre 0 et 1 à une pression entre 10^{-3} et 10^{-2} Torr. L'oxygène sert comme un

gaz réactif et l'argon est le gaz de pulvérisation. Le ZnO peut également être déposé par pulvérisation dc à partir d'une cible de zinc dans un mélange gazeux ($\text{Ar}+\text{O}_2$). La puissance est réglée pour obtenir le rendement de pulvérisation souhaité. La cible est généralement prépulvérisée pour 5-15 min avant le dépôt pour enlever toute contamination sur sa surface, faire un système stable et atteindre les conditions optimales.

Bien que les substrats en saphir font le choix le plus populaire suite à leur structure cristalline proche de celle du ZnO, d'autres substrats ont été également utilisés pour différentes applications. Pour des dispositifs SAW et piézoélectriques, le ZnO a été déposé sur des substrats de diamant (111)[59], verre[78], GaAs [70] et Si [79]. La température de substrat utilisée varie entre l'ambiante et 400 °C. Les couches de ZnO obtenues ont montré une croissance préférentielle suivant la direction (001) [80]. Pour les couches déposées sur des substrats de silicium, une couche intermédiaire de MgO a été utilisée pour réduire le désaccord de maille entre le ZnO et le Si. L'effet des paramètres de dépôt (température de substrat, puissance, pression et composition) sur les propriétés structurales, optiques et électriques a fait l'objet d'une recherche intensive.

Kim et al [63] ont rapporté la préparation de couches de ZnO monocristallines sur des substrats de saphir (001) par pulvérisation magnétron rf. Ils ont trouvé qu'une haute température de substrat est essentielle pour améliorer la structure cristalline des couches de ZnO. Les couches minces de ZnO déposées à 120 W à 600 °C ont montré la meilleure taille des grains. De plus, l'analyse par microscopie en transmission montre que les couches préparées avec la combinaison de la température et la puissance optimales présentent la plus grande taille des grains. Dans la croissance des couches d'oxydes, les ions O^- sont responsables du phénomène de repulvérisation. Cet effet a été étudié, dans le cas du ZnO, en appliquant une polarisation de grille pendant le dépôt sur des substrats en saphir (001) [81]. L'amélioration de la qualité des couches pour une polarisation optimale a été attribuée à la réduction du flux d'ions énergétiques de l'oxygène bombardant la surface de la couche et par conséquent la suppression du phénomène de repulvérisation.

Les contraintes résiduelles dans les couches de ZnO préparées par pulvérisation ont été étudiées en fonction de la température de substrat (250 – 450 °C), la pression et le type de substrat (Si et GaAs) [82, 83]. Liu et al [84] ont déposé des couches de ZnO par pulvérisation

avec un mélange gazeux Ar + O₂. Les échantillons recuits à 950 °C et 1000 °C ont montré les pics de DRX les plus fins et la plus faible rugosité de surface (rms). Pendant le recuit les atomes acquièrent de l'énergie et se réarrangent dans le réseau. Le pic (002) était d'une forme gaussienne et ne présentait aucune queue suite à des déformations des régions interfaciales [85]. L'étude par microscopie à force atomique a révélé l'augmentation de la taille des grains avec la température de recuit, avec une distribution entre 100 et 200 nm pour l'échantillon recuit à 1000 °C. Une technique de pulvérisation avancée utilisant la résonance électron cyclotron (ECR) comme source de puissance a été utilisée pour le dépôt des films de ZnO. L'avantage de cette technique est de permettre la production d'un plasma hautement ionisé sous une faible pression. Les couches de ZnO déposées par cette technique montrent une résistivité élevée (> 10¹⁰ Ωcm) avec de bonnes propriétés optiques et piézoélectriques.

II.4.2.2 Epitaxie par jet moléculaire (MBE)

L'avantage principal de l'épitaxie par jet moléculaire est le contrôle précis des paramètres de dépôt et la possibilité d'effectuer des diagnostics in situ. Le dépôt des couches minces de ZnO par MBE se fait en utilisant le zinc et l'oxygène comme sources de matériaux. Le zinc de haute pureté est évaporé à partir d'une cellule d'effusion où la température peut être variée pour examiner l'effet du flux de zinc sur le taux de croissance (fig. II.3) et les propriétés des couches obtenues.

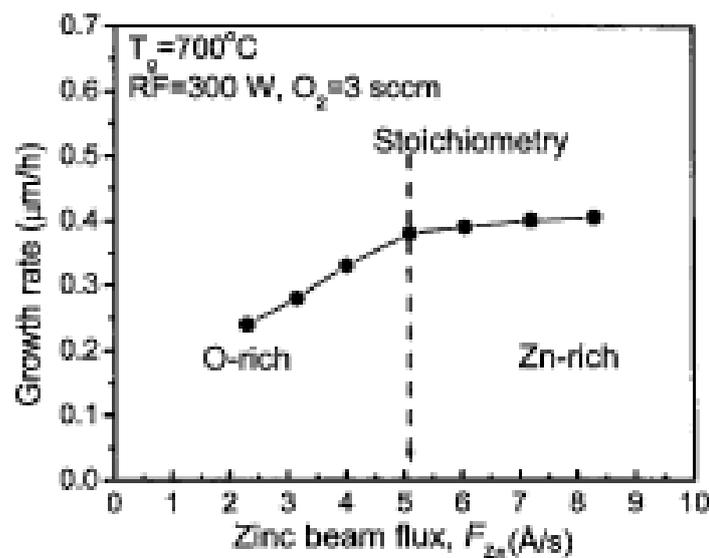


Figure II.3 : taux de croissance des couches ZnO en fonction du flux du faisceau de Zn [86]

Le faisceau du radical de l'oxygène, qui peut être généré par plasma ECR [87] ou RF, est dirigé vers la surface du film pour obtenir un rendement d'oxydation élevé. Dans le cas d'un plasma O, la pression de la chambre pendant la croissance est maintenue à 10^{-5} Torr. Le dioxyde de l'azote NO_2 a été également utilisé pour le dépôt des couches de ZnO par MBE sur des substrats de saphir d'orientation (001) [88], mais la structure cristalline et la morphologie de surface obtenues n'étaient pas satisfaisantes. Izyumskaya et al [89] ont rapporté la croissance des couches de ZnO en utilisant le peroxyde de l'hydrogène (H_2O_2) comme source de l'oxygène. Actuellement des sources rf sont utilisées par la majorité des chercheurs à cause de la haute réactivité des radicaux de l'oxygène produits et les pressions raisonnables utilisées (typiquement $1-8 \cdot 10^{-5}$ torr). Chen et al [65] ont rapporté la croissance épitaxiale des couches de ZnO sur des substrats de saphir (001) en utilisant une source de l'oxygène à plasma micro-ondes. Le processus de l'épitaxie montre une nucléation à deux dimensions (2D) au début de la croissance suivie d'une croissance à trois dimensions (3D). Une préexposition in situ des substrats en saphir à un plasma de l'oxygène a été trouvée critique pour la nucléation (2D). Les substrats ont été exposés à un plasma de l'oxygène pour 30 minutes à 600 °C avant le dépôt. Cette préexposition permet à la première monocouche du ZnO à s'ajuster au sous-réseau de l'oxygène du substrat Al_2O_3 et par conséquent réduire le désaccord de maille. Les couches de ZnO obtenues présentent un pic de diffraction RX (002) fin avec une largeur à mi-hauteur de $\sim 0.005^\circ$. Bien que les couches de ZnO déposées sur saphir ont des propriétés optiques et électriques prometteuses, la qualité cristalline nécessite encore une amélioration puisque une densité de défauts élevée est présente à l'interface et dans la couche et par conséquent un grand désaccord de maille (18 %) est enregistré entre le ZnO et le saphir.

II.4.2.3 Le dépôt par laser pulsé (PLD)

Dans cette technique, des pulsations laser de haute puissance sont utilisées pour évaporer le matériau de la surface de la cible de sorte que la stœchiométrie du matériau soit préservée pendant l'interaction. Un diagramme schématisé de la technique est présenté sur la figure II.4. L'avantage principal de la technique est la possibilité de créer des particules de haute énergie permettant la croissance de couches de bonne qualité à basse température de substrat entre 200 et 800 °C. Le dispositif expérimental est simple et le dépôt se fait sous une pression relativement élevée dans la gamme 10^{-5} - 10^{-1} Torr. Pour le dépôt du ZnO par PLD, les lasers Excimer (KrF, $\lambda = 248$ nm, ArF, $\lambda = 193$ nm) et les lasers pulsés NdYAG ($\lambda = 355$ nm) sont utilisés pour l'ablation

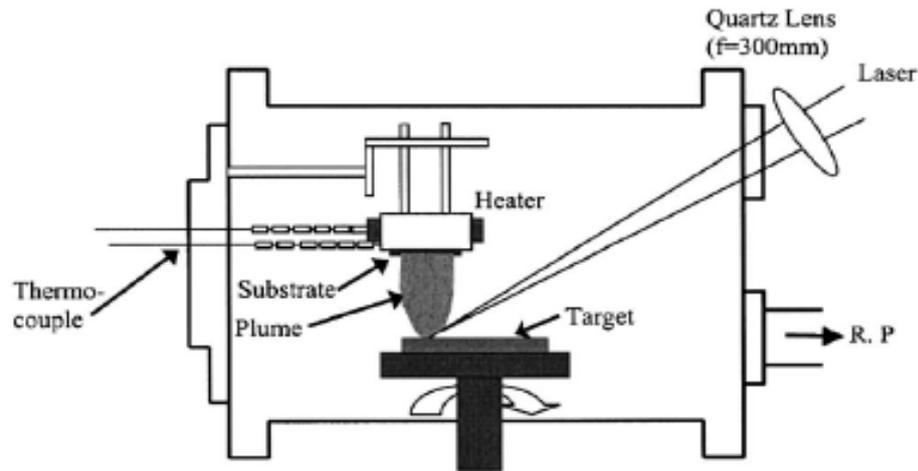


Figure II.4: diagramme schématique du dispositif de dépôt par laser pulsé

de la cible du ZnO dans une atmosphère de l'oxygène. Les propriétés des couches de ZnO déposées dépendent principalement de la température de substrat, la pression de l'oxygène et de l'intensité du laser. Sankur [90] et Nakayama [91] ont rapporté le dépôt de couches de ZnO de bonne qualité par PLD. Cependant, l'étude de l'influence des conditions de dépôt sur les propriétés des couches a été effectuée quelques années après [92]. Choopun et al [92] ont étudié l'influence de la pression de l'oxygène sur la morphologie de la surface et les propriétés optoélectroniques des couches de ZnO déposées par PLD sur des substrats en saphir (001) à une température optimale de 750 °C. La pression de l'oxygène a été variée entre 10^{-5} et 10^{-1} Torr. Toutes les couches obtenues ont présenté une orientation préférentielle suivant l'axe C. Les couches déposées sous le régime de basse pression (10^{-5} – 10^{-4} Torr) avaient un paramètre de maille c supérieur de 0.25 % à celui du matériau massif. Cet effet a été attribué à l'insuffisance de l'oxygène et à la contrainte compressive induite par le substrat du saphir. Cependant, pour les couches déposées à des pressions de l'oxygène élevées (10^{-2} – 10^{-1} Torr), la constante c est proche de celle du matériau massif. La largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (101) était de 0.43° et 0.78° pour les couches déposées à 10^{-4} et 10^{-1} Torr respectivement. L'ordre dans le plan (101) obtenu par DRX a été trouvé fortement influencé par la pression de l'oxygène. La morphologie de surface des couches déposées à des pressions entre 10^{-5} - 10^{-4} Torr est dominée par une structure de la forme du nid d'abeilles avec une croissance à trois dimensions. La croissance d'une couche lisse a été obtenue pour une pression de 10^{-2} Torr. Ce changement de mode de croissance conduit à une réduction considérable de la rugosité (10-20 Å) pour une surface lisse. En augmentant la pression davantage à 10^{-1} Torr, un effet inverse apparaît. Ce

dernier se traduit par une haute densité de nucléation, de grains irréguliers de différentes tailles et une augmentation de la rugosité de surface à 400 Å environ (fig. II.5).

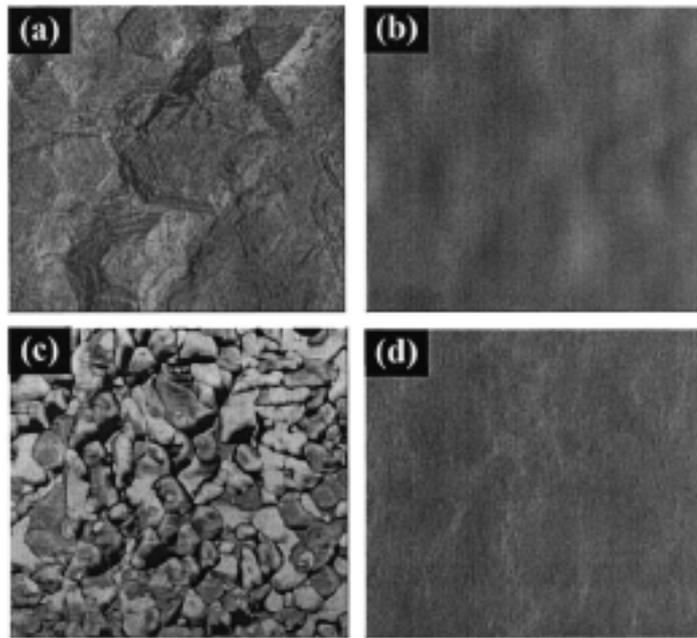


Figure II.5: Images AFM de couches ZnO déposées sous différentes pressions de O₂ [92].

L'effet de la pression de l'oxygène sur les propriétés électriques (mobilité et concentration de porteurs) a été montré sur la figure II.6. La valeur maximale de la mobilité est de 72 cm²/Vs, obtenue pour l'échantillon déposé à une pression de 10⁻⁴ à 10⁻³ Torr. Ce même échantillon présente la concentration des porteurs la plus élevée 7×10¹⁷ cm⁻³. L'augmentation de la pression de l'oxygène réduit la mobilité. Ce résultat a été interprété par la dispersion des électrons par les défauts/impuretés ionisés. La qualité optique des couches de ZnO déposées à une pression de 10⁻⁴ Torr est plus importante que celle des couches déposées à 10⁻¹ Torr démontré par l'importante intensité de la luminescence excitonique. Ceci indique qu'une haute densité de défauts affecte le processus radiatif dans les couches de ZnO.

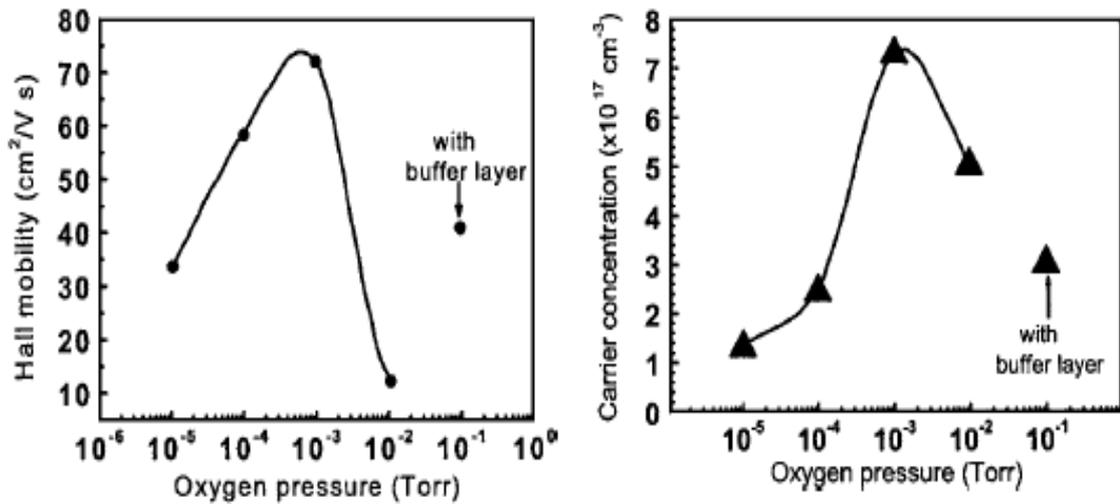


Figure II.6: Variation de la mobilité de Hall et concentration des porteurs de charge en fonction de la pression de l'oxygène.

La croissance des couches de ZnO par la technique PLD avec une surface lisse et les propriétés électriques et optiques souhaitables peut avoir lieu pour différentes pressions optimales de l'oxygène. Pour surmonter ce problème, une procédure de dépôt à deux étapes a été développée [92]. Dans ce processus, la couche de nucléation est déposée à basse pression de l'oxygène (10^{-4} Torr) ce qui permet de produire un modèle de haute qualité pour le dépôt du ZnO à pression élevée (10^{-1} Torr).

Matsubara et al [93] ont utilisé la technique PLD assistée par des radicaux de l'oxygène pour déposer des couches transparentes et conductrices de ZnO dopé Al à la température ambiante. Un laser excimer KrF ($\lambda = 248$ nm, pulsation :30 ns, taux de répétition 10 Hz) a été utilisé pour l'ablation. La pression de l'oxygène pendant le dépôt était de $0,7$ à $1,4 \cdot 10^{-5}$ Torr et la puissance rf utilisée était de 150 W avec une distance cible-substrat de 6 cm approximativement. La résistivité minimale enregistrée était $5 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$ avec une transmittance moyenne dans le visible de 86% pour une couche de $\sim 0,7 \mu\text{m}$ d'épaisseur. Cependant les couches déposées à basse pression dans une atmosphère de l'oxygène moléculaire ($1,4 \cdot 10^{-5}$ Torr) étaient légèrement sombres avec une faible transmittance dans le visible et le proche infrarouge et présentaient

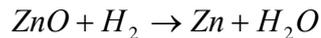
également une faible résistivité. Ces travaux ont conclu qu'une source de radicaux de l'oxygène facilite l'incorporation de l'oxygène et rend la couche transparente.

Craciun et al [94] ont déposé des couches de ZnO de bonne qualité sur des substrats en verre et silicium par la technique PLD en utilisant un laser KrF ($\lambda = 248$ nm). Ils ont étudié l'influence des paramètres de dépôt tels que : la température de substrat la pression de l'oxygène et le flux du laser sur les propriétés des couches déposées. Toutes les couches déposées sous une large gamme de conditions de dépôt étaient transparentes et conductrices avec une orientation suivant l'axe C avec une largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic de diffraction RX (002) souvent inférieure à $0,25^\circ$. Leur investigation sur l'influence de la pression partielle de l'oxygène a montré que les couches de meilleure qualité peuvent être obtenues pour les hautes pressions entre 1×10^{-3} et 4×10^{-3} Torr. Ce résultat est tout à fait différent de ceux trouvés par autres groupes de recherche. Cette différence a été interprété en terme de la différence des distances cible-substrat utilisées. La résistivité des couches était fortement influencée par la pression de l'oxygène, elle augmentait d'une valeur de $(7-9) \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ pour une pression de 2×10^{-5} Torr à $(5-8) \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$ pour les couches déposées à une pression de 2×10^{-3} Torr. Ce comportement peut être facilement compris en tenant compte du fait que la conductivité dans le ZnO est contrôlée par les atomes de zinc en sites interstitiels et les lacunes de l'oxygène. Il a été conclu de ces résultats que les meilleures conditions pour le dépôt du ZnO par PLD sont: une température de substrat entre 300 et 350 °C, une pression partielle de l'oxygène entre 1×10^{-3} et 2×10^{-3} Torr et un flux laser de 2 J/cm^2 . Dans cette gamme de conditions, la FWHM du pic (002) est toujours inférieure à $0,18^\circ$ et la transmittance est supérieure à 85% dans le visible.

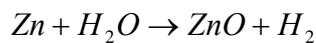
II.4.2.4 Dépôt chimique en phase vapeur

Parmi les techniques de dépôt, le dépôt chimique en phase vapeur CVD est particulièrement intéressant non seulement parce qu'il conduit à des couches de bonne qualité mais aussi il permet d'avoir des dépôts à large surface. Cette technique est largement utilisée pour le dépôt des couches minces à base du GaN destinées pour des applications optoélectroniques. Il existe plusieurs variétés de cette technique selon la nature du précurseur utilisé. Dans le cas des précurseurs organométalliques la technique est dite MOCVD (Organometallic Vapor Phase Epitaxy) . Dans le cas des précurseurs hydrides ou halogénures, la technique est appelée "hydride ou halide CVD ou VPE". Les couches de ZnO obtenues par cette

techniques résultent des réactions des précurseurs en phase vapeur sur le substrat. Ces vapeurs sont véhiculées à la zone de croissance par le gaz porteur. Pour la technique VPE utilisant des hydrures, l'hydrogène a été utilisé comme gaz porteur [95-97]. Dans ce cas particulier, la pression est inférieure ou égale à 1 Torr et le débit est de 40 ml/min. Une cible de ZnO est placée dans la zone d'évaporation où la température est au alentour de 770 °C. La réaction chimique entre le ZnO et l'hydrogène (gaz porteur) dans la zone d'évaporation s'écrit :



Sur le substrat (zone de réaction) où la température est maintenue entre 590 et 610 °C, la réaction inverse apparaît :



Les couches de ZnO préparées par cette technique présentent des propriétés cristallines, électriques et optiques assez bonnes [98,99].

Les couches de ZnO ont été aussi déposées par VPE en utilisant des halogénures et de l'oxygène. Le ZnCl₂ [100] ou le ZnI₂ [101] ont été utilisées comme source de zinc. Il a été montré que les iodures permettent la croissance de couches de ZnO de bonne qualité structurale et optique. L'avantage principal de cette technique est son taux de croissance élevé. Takashi et al [102] ont rapportés le dépôt de couches de ZnO d'une épaisseur de 100 µm ont montré une photoluminescence dans l'ultraviolet avec une largeur à mi-hauteur de 10 meV.

Les couches de ZnO déposées par MOCVD/MOVPE entraînent l'utilisation des alkyles de métaux, généralement le diméthyle de zinc [(CH₃)₂Zn] (DMZn) ou le diéthyl de zinc [(C₂H₅)₂Zn] (DEZn) en présence d'une autre source de l'oxygène et de l'argon ou de l'azote comme gaz porteur. Des anciennes études ont utilisé l'oxygène et le H₂O comme précurseur de l'oxygène [103,104]. Cependant le DMZn et le DEZn sont fortement réactifs avec l'oxygène et la vapeur d'eau ce qui conduit à des sévères réactions prématurées dans la phase gazeuse dans la zone froide du réacteur et par conséquent la formation d'une poudre blanche qui dégrade la qualité des couches déposées, néanmoins, un grand progrès a été atteint dans le dépôt du ZnO par MOCVD. L'amélioration de la qualité du matériau déposé est liée à l'amélioration de la conception du réacteur de dépôt [105] et/ou l'utilisation de précurseurs moins réactifs qui permettent de minimiser les pré-réactions parasites dans la phase gazeuse. Une source métalorganique stable de l'acétylacétonate de zinc et l'oxygène ont été utilisés avec succès pour

le dépôt des couches de ZnO de bonne qualité sur des substrat en saphir par MOCVD à pression atmosphérique.

Des couches homoépitaxiales de ZnO de bonne qualité ont été déposées sur des substrats de ZnO massif en utilisant le N₂O et le DEZn [106]. Deux conditions, à savoir, un traitement thermique des substrats avant le dépôt pour obtenir une surface plane et un rapport des flux des matériaux sources élevé ont été trouvées importantes pour aboutir à des films de qualité. Une rugosité de surface inférieure à 1 nm et une émission intense des excitons libres à 15 K ont été rapportées pour des couches déposées sous conditions optimales. L'amélioration de la technologie MOCVD a donné lieu à un grand progrès dans le dépôt du ZnO en utilisant le DEZn et l'oxygène. La pression utilisée au cours du dépôt était comprise entre 5 et 250 Torr [107]. L'effet de la faible pression a été étudié et les résultats obtenus ont montré que la qualité cristalline est meilleure pour les films déposés à 6 Torr que celle des films déposés à 0,05 Torr [108].

L'effet de la pression partielle de l'oxygène sur la qualité cristalline et les propriétés optiques et électriques des couches de ZnO déposées à 600 °C sur des substrats de Al₂O₃ (001) a été étudié par Ma et al [109]. Leur résultats ont montré que le type de la conduction dans le ZnO intrinsèque peut être contrôlé par l'ajustement de la pression partielle de l'oxygène pendant le dépôt. Les couches déposées à une pression de l'oxygène inférieure à 45 Pa ont montré une conductivité de type n. Avec l'augmentation de l'oxygène, la cristallinité se dégrade et les couches deviennent polycristallines avec une orientation supplémentaire (102) et une conduction de type p (qui doit être traité avec une certaine prudence) a été enregistrée pour une pression supérieure à 55 Pa. La mobilité et la concentration des porteurs de charge obtenues étaient de 9,23 cm²/Vs et 1,59 10¹⁶ cm⁻³ respectivement. Les couches ont présenté une résistivité de 42,7 Ωcm. La photoluminescence à la température ambiante a été fortement influencée par la pression partielle de l'oxygène.

Ogata et al [110] ont démontré la possibilité de contrôler le mode de croissance par la variation des paramètres de dépôt. A basse température et/ou un faible rapport VI/II, une croissance à trois dimensions peut avoir lieu et des nanobaguettes (nanorod) peuvent croître sur les substrats en saphir. A haute température, une croissance à deux dimensions a été obtenue et

des couches planes et uniformes peuvent être déposées sur des substrats en saphir ou de ZnO massif.

Les techniques de dépôt MOCVD/MOVPE ont été utilisées avec succès pour le dépôt de nanofils de ZnO sur différents substrats : Si, GaN/saphir et GaAs(001) sans avoir recours à des catalyseurs.

II. 5 Propriétés optiques du ZnO

La connaissance de la dispersion des indices de réfraction des matériaux semiconducteurs est nécessaires pour la modélisation et la conception des dispositifs. La structure wurtzite du ZnO est caractérisée par l'absence de la symétrie cubique, c'est pourquoi elle a des propriétés optiques anisotropes. Cette anisotropie donne une biréfringence uniaxiale au ZnO et par conséquent deux indices de réfraction peuvent être obtenus : n_0 (ordinaire) pour la polarisation parallèle à l'axe c et n_e (extraordinaire) pour une polarisation normale.

Mollow et Bond [111,112] ont étudié l'indice de réfraction de monocristaux de ZnO en utilisant la méthode du minimum de déviation à la température ambiante pour le spectre visible et proche infrarouge, à l'aide de prismes en ZnO obtenus par la technique de transport de la vapeur. Park et Schneider [113] ont étendu le spectre de mesure à des températures proches de celle de l'hélium liquide. Les indices de réfraction obtenues à 4,2 K sont montrés sur le tableau II.3.

Hu et al [114] ont utilisé la transmittance optique pour mesurer les fonctions optiques des couches minces de ZnO préparées par PLD sur des substrats α -SiO₂. Les indices de réfraction ordinaires déduits des oscillations de la transmittance étaient inférieurs de 0,02 à 0,03 par rapport à ceux du ZnO massif trouvés par Bond [112]. Les joints de grain dans les films ont été considérée comme la source de ces différences. De plus, la technique de mesure introduit des erreurs conduisant à une large variation des données. Le meilleur ajustement de l'indice massif ordinaire est donné par l'équation de Cauchy :

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad (\text{II.1})$$

Avec $A=1,9281$, $B=1,1157 \mu\text{m}^2$ et $C=5,9696 \times 10^{-3} \mu\text{m}^4$.

| $E \perp c$ | | $E \parallel c$ | |
|----------------|-------|-----------------|-------|
| λ (nm) | n | λ (nm) | n |
| 366.43 | 9.843 | 363.71 | 3.525 |
| 366.72 | 6.734 | 365.67 | 2.917 |
| 367.01 | 9.414 | 367.54 | 2.722 |
| 369.04 | 3.089 | 369.79 | 2.598 |
| 371.19 | 2.747 | 371.52 | 2.539 |
| 373.51 | 2.595 | 373.85 | 2.478 |
| 375.65 | 2.513 | 375.68 | 2.441 |
| 377.84 | 2.454 | 377.90 | 2.407 |
| 379.69 | 2.417 | 380.49 | 2.374 |
| 381.87 | 2.382 | 381.90 | 2.358 |
| 385.86 | 2.332 | 383.44 | 2.343 |
| 387.43 | 2.316 | 385.08 | 2.328 |
| 390.92 | 2.286 | 388.70 | 2.300 |
| 392.85 | 2.272 | 392.83 | 2.273 |
| 394.89 | 2.258 | 395.02 | 2.260 |
| 397.04 | 2.245 | 399.92 | 2.237 |
| 399.39 | 2.232 | 405.31 | 2.215 |
| 401.89 | 2.220 | 408.19 | 2.204 |
| | | 411.27 | 2.194 |

Tableau II.3: Valeurs des indices de réfraction du ZnO au voisinage du bord d'absorption à 4.2 K [113].

Des mesures plus récentes des fonctions diélectriques complexes ont été rapportées par Yoshikawa et Adachi [115] en utilisant l'ellipsométrie spectroscopique dans la gamme d'énergie 1,5 – 5,0 eV à la température ambiante sur des échantillons de ZnO (préparés par la technique de la phase vapeur) avec des surfaces perpendiculaires à l'axe c. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure II.7

Sur la même figure on a montré le résultat de l'ajustement par l'équation de Sellmeier du premier degré :

$$n(\lambda)^2 = A + \frac{B\lambda^2}{\lambda^2 - C^2} \quad (\text{II.2})$$

Le meilleur ajustement a été obtenu pour $A=2,84$, $B=0,84$ et $C=0,319 \mu\text{m}$ pour $E \perp C$ et $A=2,85$, $B=0,87$ et $C=0,310 \mu\text{m}$ pour $E \parallel C$.

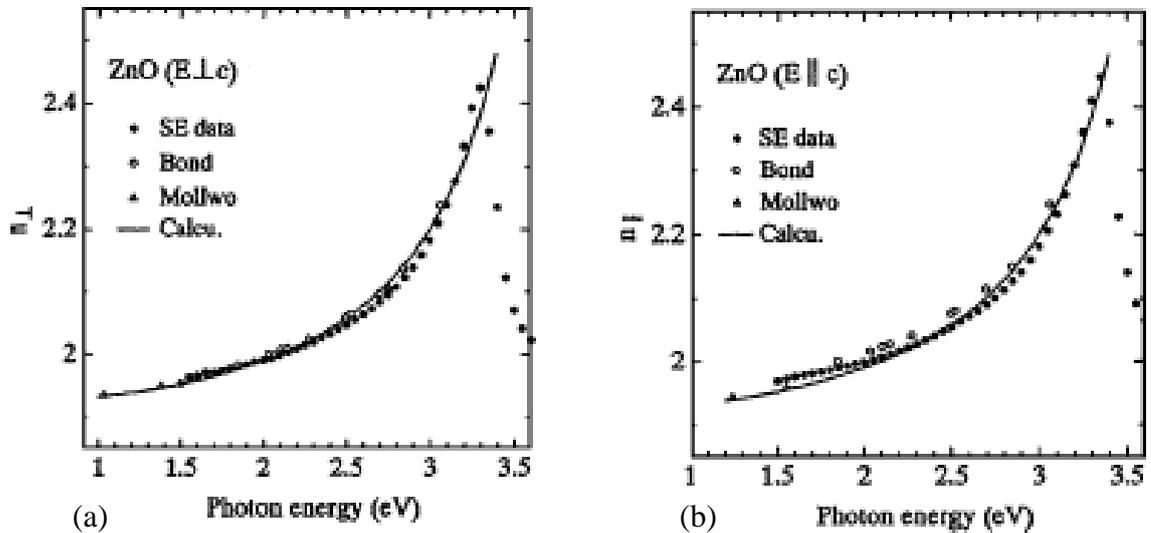


Figure II.7: Dispersion de l'indice de réfraction du ZnO (a) $E \perp C$ (b) $E \parallel C$ [115]

II. 6 Emission stimulée dans le ZnO

Bien que le dopage de type n et p a été rapporté dans les couches minces de ZnO, aucune démonstration du laser électriquement pompé n'a été rapporté dans les structures à base du ZnO. Cependant, l'émission laser par pompage optique a été observée par plusieurs chercheurs dans des couches de ZnO déposées par différentes techniques. La fabrication de structures à basses dimensions telles que les puits et les points quantiques a fait l'objet de recherche des lasers à semiconducteurs pour diminuer le seuil de l'émission laser. L'émission excitonique peut être utilisée pour obtenir un bon rendement d'émission laser. Ceci peut être réalisé par le ZnO à cause de son énergie de liaison excitonique de l'ordre de 60 meV comparativement à d'autres semiconducteurs à large gap optique.

Özgür et al [116] ont montré que les couches de ZnO déposé sur le plan c des substrats de saphir par pulvérisation magnétron rf sont caractérisées par une qualité optique suffisante pour

l'émission laser excitonique. Bagnall et al [117] ont obtenu une émission laser qui persiste à des températures jusqu'à 550 K dans des couches de ZnO déposées par PE-MBE sur des substrats en saphir. Yu et al [118] ont aussi observé des émissions laser par pompage optique sur des échantillons de 60 nm d'épaisseur déposés par MBE assistée par laser sur des substrats en saphir (plan c).

II.7 Défauts dans le ZnO

Comme dans tout semiconducteur, les défauts influencent les propriétés optiques et électriques du ZnO. Kohan et al [119] et Van de walle [120] ont récemment calculé l'énergie de formation et la structure électronique des défauts ponctuels natifs et l'hydrogène dans le ZnO en utilisant la méthode du pseudo-potential ab initio avec l'approche du super-réseau. Dans cette théorie la concentration d'un type de défauts dans un cristal dépend de son énergie de formation E^f selon l'expression :

$$C = N_{sites} \exp\left(-\frac{E^f}{k_B T}\right) \quad (\text{II.3})$$

ou N_{sites} est la concentration des sites dans le cristal où le défaut peut avoir lieu. Une faible énergie de formation implique une haute concentration de défauts à l'équilibre et une haute énergie de formation indique que la formation de défauts est peu probable. L'énergie de formation d'un défaut ponctuel dans l'état de charge q est donnée par [121]

$$E^f(q) = E^{tot}(q) - n_{Zn}\mu_{Zn} - n_O\mu_O - qE_F \quad (\text{II.4})$$

avec $E^{tot}(q)$ est l'énergie totale d'un système contenant n_{Zn} atomes de zinc et n_O atome d'oxygène μ_{Zn} et μ_O sont les potentiels chimiques du zinc et de l'oxygène respectivement et E_F est l'énergie de Fermi. L'énergie totale peut être déterminée par un calcul de premier – principe qui ne demande aucun paramètre d'ajustement ou donnée expérimentale. Les potentiels chimique quant à eux, dépendent des conditions de croissance. Dans le cas des couches riches en zinc $\mu_{Zn} = \mu_{Zn}(massif)$ et dans le cas des couches riches en oxygène $\mu_O = \mu_{O_2}$. Pour des rapports II-IV

intermédiaire : $\mu_{\text{O}} < \mu_{\text{O}_2}$ et $\mu_{\text{Zn}} < \mu_{\text{Zn}}(\text{massif})$. Cependant, les potentiels chimiques du Zn et de l'oxygène ne sont pas indépendants puisque les deux espèces sont en équilibre avec le ZnO :

$$\mu_{\text{Zn}} + \mu_{\text{O}} < \mu_{\text{ZnO}} \quad (\text{II.5})$$

Les résultats de calcul des lacunes, interstitiels et antisites de zinc et de l'oxygène sont montrés sur la figure II.8 pour les deux valeurs limites du potentiel chimique du zinc

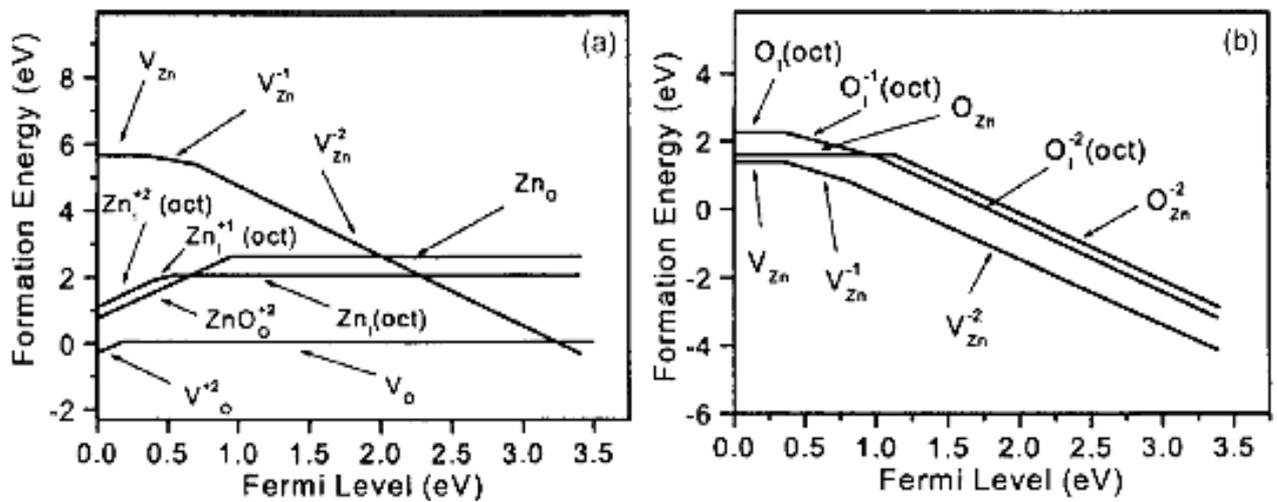


Figure II.8: Energie de formation de défauts (calculée) pour les principaux défauts natifs en fonction de l'énergie de Fermi (a) riche en zinc (b) riche en oxygène [119, 120].

Il a été conclu que selon la pression partielle du zinc, les deux défauts les plus courants dans le ZnO sont les lacunes de l'oxygène et celles du zinc. En particulier, les lacunes d'oxygène (V_{O}) ont une faible énergie de formation par rapport aux interstitiels du zinc (Zn_{i}) et donc doivent être plus abondantes dans les couches riches en zinc. Dans les couches riches en oxygène, les lacunes de zinc (V_{Zn}) prédominent. Les lacunes de l'oxygène ont été identifiées comme défauts négatifs. Cependant, les lacunes de zinc peuvent avoir une charge de -2 dans le ZnO de type n dans lequel leur formation est favorable.

La présence de l'hydrogène dans le ZnO a été étudiée par la même méthode de calcul des premiers-principes. A la différence des autres semiconducteur (ou l'hydrogène apparaît comme H^+ dans le matériau de type p et H^- dans le matériau type n), l'hydrogène dans le ZnO est toujours positif c'est-à-dire, il agit toujours en tant que donneur [120]. L'hydrogène est étroitement lié à l'oxygène dans le ZnO pour former une liaison OH d'une longueur d'environ 1,0 Å. Dans le ZnO de type n, l'énergie de formation de l'hydrogène est de 1,56 eV. Cependant, l'incorporation de l'hydrogène est plus favorable dans le ZnO de type p. Ceci peut être bénéfique pour l'obtention du ZnO de type p. En réalité l'incorporation de l'hydrogène pendant la croissance peut augmenter la solubilité des accepteurs et empêche la formation des défauts de compensation. Ce comportement est similaire a celui de l'hydrogène durant le dopage du GaN avec Mg (accepteur).

II. 8 Dopage du ZnO

L'oxyde de zinc présente un potentiel majeur pour des applications de dispositifs optoélectroniques à courtes longueurs d'onde. Pour atteindre le potentiel offert par le ZnO les dopages de type n et p semblent indispensables. Cependant, la difficulté du dopage bipolaire est un obstacle majeur pour les semiconducteurs à large gap tels que le GaN et les semiconducteurs composés II-VI : ZnO, ZnS, ZnSe et ZnTe [122-127]. Le ZnO, GaN, ZnS et ZnSe sont facilement dopés n, tandis que le dopage p est difficile. Au contraire, le ZnTe est facilement dopé p et difficilement dopé n.

II.8.1 Dopage de type n

Le ZnO avec sa structure wurtzite est naturellement un semiconducteur de type n suite à une déviation à la stœchiométrie due à la présence de défauts intrinsèques tels que les lacunes de l'oxygène (V_o) et le Zn en sites interstitiels (Zn_i). Bien qu'il est expérimentalement connu que le ZnO involontairement dopé est de type n, la nature du donneur (Zn_i ou V_o) reste controversée. Une étude de premier-principe suggère qu'aucun des deux défauts natifs ne montre les caractéristiques d'un donneur superficiel de haute concentration [119]. Cependant, Look et al [128] ont rapporté que le zinc en sites interstitiels (Zn_i) est un donneur superficiel

dominant avec une énergie d'ionisation entre 30 et 50 meV. Il a été également suggéré que le dopage involontaire du ZnO est uniquement due à l'hydrogène (H) qui agit en tant que donneur superficiel avec une énergie d'ionisation de l'ordre de 30 meV [119-120]. Cette hypothèse est valide, puisque l'hydrogène est toujours présent dans toutes les techniques de croissance et il peut facilement diffuser dans le ZnO en grande quantité à cause de sa grande mobilité.

L'oxyde de zinc dopé n est relativement facile à déposer comparativement au type p. Les éléments du groupe III tels que Al, Ga et In peuvent être utilisés comme éléments de substitution pour le Zn. Cependant les éléments du groupe VII tels que Cl et I jouent le rôle d'éléments de substitution pour l'oxygène [129]. Ataev et al [130] ont rapporté des résistivités de l'ordre de $1,2 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ pour des couches de ZnO dopées au Ga déposées par CVD. Ko et al [131] ont réussi aussi à déposer du ZnO dopé Ga sur des substrats de GaN par MBE. Myong et al [132] ont déposé des films de ZnO dopé Al par MOCVD photo-assistée. Ces films présentent une résistivité de $6,2 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$

II.8.2 Dopage de type p

Comme il a été déjà mentionné, il est difficile d'aboutir à un dopage de type p pour les semiconducteurs à large gap. Cette difficulté peut être le résultat de plusieurs facteurs. Les dopants peuvent être compensés par les Zn_i ou les lacunes V_o [133] ou les impuretés de l'hydrogène (H). la faible solubilité du dopant dans la matrice du matériau peut être une autre possibilité. Les niveaux profonds des impuretés peuvent être aussi une autre source du problème de dopage en causant une résistance significative à la formation de niveaux accepteurs superficiels.

Les dopants accepteurs connus pour le ZnO sont les éléments du groupe I tels que Li, Na, K, Cu, Ag, lacunes de Zn et les éléments du groupe V tels que N, P et As. Cependant, un grand nombre de ces éléments forment des niveaux accepteurs profonds et par conséquent ne contribuent pas d'une manière significative à la conduction p du ZnO. Les éléments les plus prometteurs pour le dopage p du ZnO sont les éléments du groupe V, bien que la théorie prévoit certaines difficultés pour aboutir à des niveaux accepteurs superficiels. Il a été montré que les éléments du groupe I semblent mieux adaptés pour le dopage p du ZnO que les éléments du groupe V du point de vue de la superficialité de leur niveaux accepteurs (tableau II.4).

| | Elément | Longueur de la liaison (Å) | E_i (eV) | ΔE |
|----------|---------|----------------------------|------------|------------|
| Groupe I | Li | 2,03 | 0,09 | 0,21 |
| | Na | 2,10 | 0,17 | 1,04 |
| | K | 2,42 | 0,32 | 1,38 |
| Groupe V | N | 1,88 | 0,40 | 0,13 |
| | P | 2,18 | 0,93 | -0,46 |
| | As | 2,23 | 1,15 | -0,18 |

Tableau II.4: Longueurs de liaison calculées des proches voisins, niveaux d'énergie des impuretés substitutionnelles négativement chargées et l'énergie ΔE nécessaire pour la formation du centre AX positivement chargé à partir des accepteurs substitutionnels [134].

Cependant, les éléments du groupe I tendent à occuper des sites interstitiels et non substitutionnels suite à leur faible rayons atomique et par conséquent agissent principalement comme donneurs et non comme accepteurs [135]. En plus, le sodium Na et le potassium K présentent des longueurs de liaisons plus grandes (tableau II.4) que celle Zn-O (1,93 Å) ce qui induit une contrainte qui engendre à son tour la formation de défauts natifs tels que les lacunes qui compensent les dopants. Ceux sont parmi les causes conduisant à la difficulté de préparation du ZnO dopé p. Un comportement similaire est observé pour les éléments du groupe V à l'exception de l'azote. Le phosphore P et l'arsenic As présentent des liaisons plus longues et par conséquent, il est fort probable qu'ils forment des antisites pour éviter l'apparition de contraintes. Les antisites A_{Zn} se comportent comme des donneurs et donnent lieu ainsi à un autre mécanisme de compensation des accepteurs. Il paraît que l'azote est le meilleur candidat pour le dopage de type p du ZnO parce qu'il est caractérisé par la plus faible énergie d'ionisation, en plus, il ne forme pas les antisites N_{Zn} [134].

II.8.2.1 Le dopage en azote

L'azote a été exploré par plusieurs groupes de recherche en tant que dopant de type p pour les semiconducteurs II-VI. Plusieurs travaux ont été entrepris pour la préparation du ZnO de type p en utilisant l'azote (N) comme un dopant accepteur superficiel. Plusieurs sources de l'azote ont été utilisées, citant par exemple : N_2 , NO, N_2O , NH_3 et le Zn_3N_2 et ce selon la

technique de croissance utilisée. Iwata et al [136] ont tenté de doper le ZnO en type p par la technique MBE en introduisant l'oxygène et l'azote simultanément en présence d'une source de plasma rf. Bien qu'une concentration élevée de l'azote (10^{19} cm^{-3}) a été obtenu, aucune conversion de la conduction du type n au type p n'a été apparue. Cependant quelques résultats prometteurs ont été rapportés par Look et al [137] qui ont pu obtenir du ZnO de type p par la technique MBE en utilisant l'azote N_2 comme source de dopage. Les couches ont été déposées sur des substrats semi-isolants de ZnO. Une concentration d'azote à la surface de 10^{19} cm^{-3} a été mesurée par SIMS (Secondary Ion-Mass Spectroscopy). Cette valeur est supérieure de deux décades à celle du ZnO non dopé impliquant ainsi la présence d'un dopage élevé. Les couches de ZnO dopé N présentent un comportement de type p avec une concentration des trous de $9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ et une mobilité μ_H de $2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

Ashrafi et al [138] ont aussi utilisé l'azote pour déposer du ZnO de type p en utilisant la vapeur H_2O comme source de l'oxygène par la technique MO-MBE. Ils ont observé une conductivité de type p malgré une haute concentration de l'hydrogène (H) supérieure à celle de l'azote (N), suggérant ainsi que l'hydrogène puisse être corrélé à une conductivité de type p plutôt d'être un donneur superficiel ou entraînant une passivation comme le suggère la théorie. Minigishi et al [139] ont obtenu du ZnO de type p par CVD en utilisant l'ammoniac NH_3 comme source de l'azote. Les couches obtenues présentent une résistivité élevée ($100 \text{ } \Omega\text{cm}$). Ces auteurs ont suggéré que le dopage a créé des niveaux accepteurs relativement profonds avec une faible concentration de trous.

Lu et al [140] ont étudié la croissance des couches de ZnO dopé p en fonction de la concentration de l'ammoniac dans le mélange $\text{NH}_3\text{-O}_2$ sous un plasma dc. Le ZnO dopé p a été obtenu pour une concentration de NH_3 entre 25% et 75%, cependant, une concentration de 0 ou de 100% conduit à la formation du ZnO intrinsèque ou du zinc polycristallin respectivement. En fait, il est à signaler qu'en dépit des rapports publiés sur la conductivité de type p, la question reste controversée. Le problème majeure est du aux faibles mobilités de Hall. La référence à la conduction de type p ici reflète simplement ce que a été publié est rien de plus.

Certains chercheurs ont utilisé le protoxyde d'azote N_2O comme source de N. Ce gaz est connu comme un oxydant doux (plus fort que l'oxygène et moins fort que le NO_2). Il est intéressant de noter ici que l'énergie de dissociation (N-N : 5,16 eV et N-O : 6,37 eV) et le

potentiel d'ionisation du protoxyde d'azote (N_2O : 12,9 eV) sont inférieurs à ceux d'azote N_2 (N-N : 9,76 eV et N_2 : 15,65 eV). Dans ce contexte Guo et al [141] ont utilisé un plasma N_2O pour le dopage en azote par la technique PLD. Ils ont trouvé que le dopage a été amélioré en utilisant le N actif issu du N_2O . Les couches déposées ont présenté une conductivité de type p avec une concentration de trous de l'ordre de 3×10^{18} - $6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, une résistivité de 2-5 Ωcm et une mobilité des trous de 0,1 - 0,4 cm^2/Vs .

Sur la base des calculs de premiers-principes, Yan et al [142] ont proposé que le monoxyde d'azote NO est une source de N plus efficace que le N_2O ou le N_2 . Le modèle indique que l'énergie de formation des défauts N_O de N sur les sites de l'oxygène à partir du NO doit être inférieure à celle nécessaire dans le cas du N_2O . La figure II.9 montre que l'énergie de formation de N_O est négative pour les couches riches en zinc ce qui indique qu'aucune énergie supplémentaire n'est requise pour la formation de N_O . Cependant, l'énergie de formation de N_O dans le cas de N_2 est positive, ce qui montre qu'une énergie additionnelle est nécessaire (plasma ou haute température). Bien que l'énergie de formation de N_O à partir de N_2O est négative, elle est beaucoup plus grande que celle dans le cas de NO. Donc, il a été suggéré que les molécules NO peuvent être incorporées spontanément dans le ZnO pour former les défauts N_O .

Une approche différente pour la croissance du ZnO dopé en azote a été rapportée par Ma et al [144]. Des films d'oxynitride de zinc ZnON préparés par pulvérisation réactive ($T_S = 200$ °C) ont subi un recuit thermique à 600 °C qui a conduit à la transformation du ZnON en ZnO de type p. Une augmentation de la température de recuit jusqu'à 1000 °C dans une atmosphère de l'oxygène provoque l'élimination du dopant N et son remplacement par l'oxygène, bien que la qualité cristalline du matériau a été améliorée. Ces résultats montrent qu'il y a un compromis entre l'efficacité de dopage avec l'azote et la qualité cristalline des couches.

Une autre tentative de préparer le ZnO de type p avec de l'azote comme dopant a été entreprise par l'oxydation des couches Zn_3N_2 [145]. Un comportement de type p a été observé sur un échantillon oxydé à 500 °C, avec une concentration des trous de $5,8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Néanmoins, une oxydation à 550 °C produit une conductivité de type n qui a été interprétée par l'insuffisance du nombre d'atomes N pour former des accepteurs N.

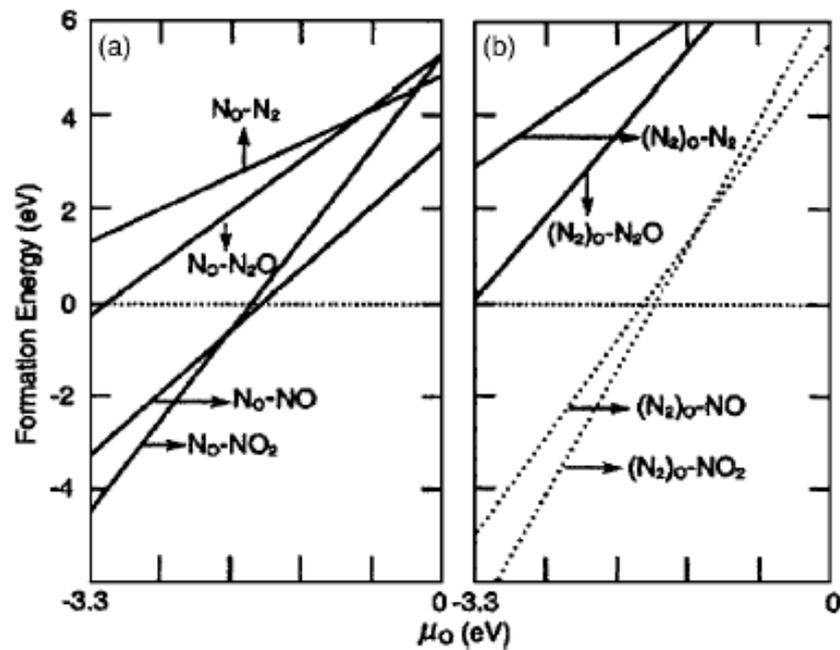


Figure II.9: (a) Energies de formation calculées de N_o en fonction du potentiel chimique de O (b) Energie de formation calculée de $(N_2)_o$ en fonction du potentiel chimique de O [142].

Malgré les rapports sur la réussite de la préparation du ZnO de type p avec l'azote comme un élément dopant, nombreux sont les rapports dans lesquels les auteurs ont indiqué qu'ils étaient incapables de reproduire les films dopés p bien que les mêmes conditions opératoires étaient réunies [141, 146, 147]. Par conséquent, même si on suppose que les résultats rapportés représentent vraiment le ZnO de type p, la reproductibilité demeure un problème important et ceci doit être résolu avant que le ZnO puisse être employé dans des applications optoélectroniques telles que l'homojonction LED et les diodes laser LDs. En conclusion, jusqu'à ce que les jonctions PN à base de ZnO avec de bon rendement soient préparées, les questions restent soulevées.

II.8.2 La méthode du codopage

Bien que l'azote a été considéré comme le meilleur candidat pour le dopage de type p du ZnO, il est bien connu que l'azote présente une faible solubilité dans le ZnO. Par conséquent, il est nécessaire de trouver des méthodes qui peuvent augmenter la limite de solubilité de l'azote dans le ZnO. Dans ce but, une méthode de codopage donneur-accepteur a été proposée pour préparer des couches de ZnO conducteur de type p. Yamamoto et Katayama-Yoshida [147] ont proposé la méthode de codopage pour résoudre l'unipolarité du ZnO en se basant sur les calculs ab-initio de la structure de bandes électroniques. L'augmentation de la limite de solubilité a été expliquée par la formation de paires d'ions entre donneurs et accepteurs et la réduction de l'énergie de Madelung. Cette énergie diminue avec le dopage n par les éléments du groupe III (Al, Ga et In). Cependant, elle augmente avec le dopage p par l'élément N du groupe V indiquant la localisation des états N.

La figure II.10 montre la structure cristalline du ZnO:(Ga,2N) et la formation de paires III-N qui occupent les sites des premier et second proches voisins selon les calculs ab-initio de l'énergie totale. Il a été aussi indiqué qu'il n'y a aucune configuration stable pour ZnO :2N avec la même concentration de N montrant ainsi la possibilité d'améliorer l'incorporation de N par la présence des éléments du groupe III. Il a été aussi rapporté que le codopage avec l'azote abaisse les niveaux accepteurs dans la bande interdite suite à l'interaction forte entre N et le donneur codopant. Yamamoto et Katayama-Yoshida ont également proposé le codopage avec le lithium Li comme élément accepteur et le fluor F comme un donneur codopant pour la croissance de couches de ZnO de type p de faible résistivité.

Ohshima et al [149] ont tenté de synthétiser du ZnO de type p par la technique PLD en utilisant des méthodes de codopage parmi lesquelles l'ablation d'une cible de ZnO:Ga dans une atmosphère de NO et le codopage par Al et N. Bien qu'ils ont pu identifier la présence de liaisons Ga-N dans le ZnO, aucune conductivité de type p n'a été obtenue. Il a été également rapporté que le type de conductivité et la concentration des porteurs dans le ZnO dopé au Ga et N dépendent de la pression partielle de l'oxygène O₂ dans le mélange de gaz de pulvérisation. Singh et al [150] ont observé une conductivité de type n pour les couches déposées avec une pression de O₂ entre 0 et 40%. Le type de conduction entre 40 et 50% de O₂ n'était pas clairement identifiable à cause de leur résistivité. Par contre les couches déposées sous une

pression partielle de l'oxygène supérieure à 50% ont montré une conductivité de type p. Supposant que cette conductivité de type p est réelle, la dépendance du type de la conductivité de la pression partielle de l'oxygène montre l'importance du rôle des lacunes de l'oxygène dans le type de la conductivité atteint. L'augmentation de la pression de O₂ supprime les lacunes de

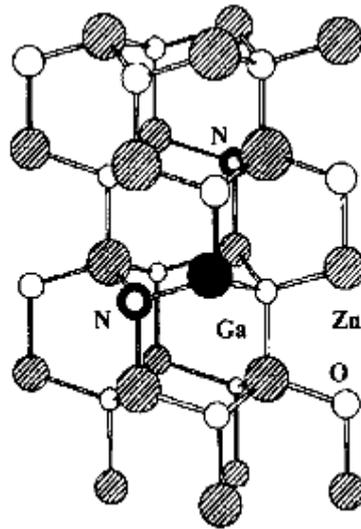


Figure II.10: structure cristalline d'un super-réseau de ZnO:(Ga,2N)[148]

l'oxygène V_o et les interstitiels de zinc Zn_i ou la concentration des donneurs est insuffisante pour compenser les accepteurs issus de la substitution de N dans le ZnO. L'augmentation de la pression de O₂ de 50 à 60% a diminué la mobilité et la résistivité et augmenté la concentration des trous. Une augmentation au-delà de 60% de la pression partielle de O₂ provoque une diminution de la mobilité et une augmentation de la résistivité probablement à cause de la dégradation de la qualité cristalline suite aux défauts induits par l'oxygène.

Il y avait également d'autres rapports [151,152] sur le codopage avec de l'aluminium et l'indium comme dopants du groupe III. Pour le codopage avec l'indium, la technique de spray pyrolyse ultrasonique a été utilisée avec les solutions aqueuses suivantes: Zn(CH₃OO)₂H₂O (0,5 mol/l), (CH₃OONH₄)₂ (2,5 mol/l) et In(NO₃) (0,5 mol/l) comme sources de Zn, N et In respectivement. Les couches de ZnO de type p obtenues présentent une résistivité de 1,7×10⁻² Ωcm, une concentration de trous élevée de 2,44 ×10¹⁸ cm⁻³ et une mobilité incroyablement élevée de 155 cm²/Vs. Cette valeur de la mobilité met en question la validité de ces résultats. Dans d'autres expériences [154, 155, 156] de codopage, aucune conductivité de type p n'a été observée bien qu'une concentration de trous de 2×10²⁰ cm⁻³ a été obtenue dans les couches déposées.

Cependant ces couches codopées présentent une augmentation dramatique de la résistivité (de 8 à 9 décades) et la formation des centres accepteurs N-Ga-N a été suggérée comme explication de cette variation.

II.8.3 Autres dopants du groupe V

Tandis que la majorité des efforts pour le dopage p du ZnO ont été concentrés sur l'azote avec ou sans codopant, peu d'études ont considéré d'autres éléments du groupe V pour un dopage substitutionnel sur les sites de l'oxygène. Mais seulement dans certaines de ces études une inversion du type de conductivité a été observé.

Kim et al [156] ont rapporté que des couches de ZnO de type n dopé au phosphore à partir d'une source de P_2O_5 par pulvérisation rf ont converti en type p après un recuit thermique au-delà de $800\text{ }^\circ\text{C}$ sous une atmosphère de N_2 . Ces couches ont montré une concentration de trous entre $1,0 \times 10^{17}$ et $1,7 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$, une mobilité de $0,53 - 3,51\text{ cm}^2/\text{Vs}$ et une résistivité entre $0,59$ et $4,4\ \Omega\text{cm}$.

Pour conclure cette section, il faut mentionner que malgré les nombreux rapports sur le dopage p du ZnO par différentes méthodes, aucune couche de ZnO de type p avec de bonne qualité reproductible n'est disponible actuellement. D'autres efforts s'avèrent nécessaires pour résoudre ce problème. En particulier l'analyse soignée des données expérimentales et surtout l'interprétation des données de l'effet Hall dans le cas des faibles mobilités, une bonne compréhension des propriétés physiques des défauts ponctuels dans le ZnO et finalement le développement de nouvelles méthodes de préparation serait utile.

II.9 Ingénierie de la bande interdite

Une étape cruciale dans la conception des dispositifs optoélectroniques est la modulation de la bande interdite pour créer des couches barrières et des puits quantiques. Afin de réaliser ces dispositifs, deux conditions importantes devraient être satisfaites : l'une est le dopage p du ZnO et la deuxième est la modulation du gap optique. Cette dernière a été démontrée par le

développement de $Mg_xZn_{1-x}O$ [157] et $Cd_yZn_{1-y}O$ [158] permettant ainsi la modulation du gap optique dans une large intervalle.

Le gap optique $E_g(x)$ du semiconducteur ternaire $A_xZn_{1-x}O$ ($A=Mg$ ou Cd) est déterminé par l'équation suivante :

$$E_g(x) = (1-x)E_{gZnO} + xE_{gAO} - bx(1-x) \quad (II.6)$$

avec b est le paramètre de courbure (Bowling parameter) qui dépend de la différence des électronégativités du ZnO et AO . Le gap optique peut être élargi ou rétréci par l'incorporation du Mg ou du Cd dans le ZnO . La figure II.11 représente la variation du paramètre de maille en fonction de l'énergie du gap à la température ambiante dans les semiconducteurs composés $Cd_yZn_{1-y}O$ et $Mg_xZn_{1-x}O$.

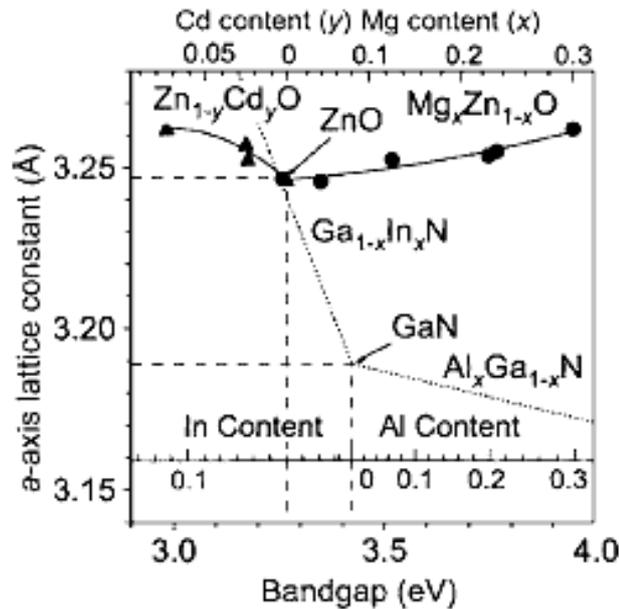


Figure II.11: Propriétés optiques et structurales des couches $Cd_yZn_{1-y}O$ et $Mg_xZn_{1-x}O$, les mêmes courbes pour les couches $(In, Ga)N$ et $(Al, Ga)N$ sont aussi représentées [159].

II.10 Hétérostructures à base du ZnO

La croissance de couches de ZnO de type p reproductibles n'est pas encore développée et donc la fabrication des homojonctions PN à base du ZnO n'est pas possible. Pour cette raison, la croissance du ZnO sur d'autres matériaux de type p disponibles a pu fournir une alternative pour démontrer au moins les avantages du ZnO. Ce sujet a suscité beaucoup d'attention récemment et des hétérojonctions de bonne qualité ont été réalisées en utilisant de divers matériaux de type p tels que le Si et le GaN. Alivov et al [160] ont rapporté la préparation de dispositifs LED à hétérojonction n-ZnO/p-GaN avec une couche de ZnO de 1 μ m d'épaisseur dopé au Ga déposée par CVD et une couche de GaN dopé au Mg préparée par MBE avec une concentration des porteurs de $4\text{-}5\times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ et $3\times 10^{17}\text{ cm}^{-3}$ respectivement.

Chapitre III

Techniques de préparation et de caractérisation

III.1 Introduction

Ce chapitre décrit les conditions expérimentales selon lesquelles ce travail de thèse s'est déroulé.

La première partie de ce chapitre aborde les conditions de dépôt utilisé pour la préparation des couches de ZnO dopées en aluminium ZnO:Al.

La seconde partie de ce chapitre aborde les méthodes de caractérisation utilisées pour mesurer les différentes propriétés des couches de ZnO:Al.

III.1 Préparation des échantillons

Dans ce travail, on a étudié des échantillons de ZnO dopés en aluminium. Ils sont divisés en plusieurs séries selon les paramètres de dépôt utilisés.

III.1.2 Couches de ZnO dopées Al déposées par pulvérisation magnétron DC

Les couches minces de ZnO dopées en Al (ZnO:Al) sont déposées par pulvérisation cathodique magnétron DC. Dans une enceinte à vide contenant de l'argon à une pression P_{Tot} , une différence de potentiel V est appliquée entre un substrat et une cible constituée du matériau à déposer (ZnO-2 wt.% Al_2O_3). Pour une tension V suffisamment élevée et une pression d'argon bien ajustée, un plasma d'argon, formé d'ions positifs et d'électrons, se crée. Lorsque la polarisation de la cible est négative, les ions Ar^+ sont accélérés vers la cible et la pulvérisent en arrachant un ou plusieurs atomes. Ces atomes éjectés se déposent sur le substrat et permettent ainsi la croissance de la couche mince. Une fraction des particules pulvérisées peut aussi se déposer sur les parois de l'enceinte.

III.1.2.1 Substrats utilisés

Les couches minces de ZnO :Al ont été déposées sur différents types de substrats et ce selon la caractérisation à laquelle elles sont destinées. Les substrats utilisés dans ce travail sont des :

- lames de verre et silicium polies deux face destinées pour la caractérisation optiques,

- wafers de Si monocristallin oxydés destinées pour les mesure électriques (quatre pointes et effet Hall)
- wafers de Si de type n et p pour une éventuelle caractérisation des structures ZnO:Al/Si.

La qualité des couches déposées dépend de l'état de surface et de la propreté du substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante par conséquent il faut éliminer toute trace de poussière de et de graisse et s'assurer que la surface du substrat ne comporte pas de défauts (planéité, rayures). Ces conditions sont indispensables pour avoir de bonnes adhérence et uniformité du dépôt sur le substrat.

Ces substrats sont nettoyés suivant les étapes suivantes :

- Nettoyage avec trichloréthylène pendant 15 min.
- Nettoyage dans l'eau distillée dans un bain ultrason pendant 15 min.
- Nettoyage avec l'acétone pendant 15 min.
- Rinçage avec l'eau distillée.
- Nettoyage avec le méthanol pendant 15 min
- Rinçage avec l'eau distillée.
- Séchage avec un papier optique.

Une fois nettoyés, les substrats sont placés dans l'enceinte de dépôt (on a utilisé une machine de type Alcatel) et le pompage est lancé.

III.1.2.2 La cible utilisée

Les couches ZnO:Al ont été déposées à partir d'une cible de (ZnO, 2wt.% Al₂O₃), fabriquée par CERAC Inc., d'un diamètre de 100 mm, et de 6 mm d'épaisseur est composée de poudres compressées d'oxyde de zinc et d'alumine dans les proportions massiques 98: 2.

III.1.2.3 Les paramètres modulables

III.1.2.3.1 La pression de base

La pression de base (vide) atteinte dans la chambre de pulvérisation par le système de pompage formé d'une pompe primaire et une pompe secondaire à diffusion d'huile est de 1.10^{-5} mbar. Cette pression est maintenue pour le dépôt de toutes les échantillons.

III.1.2.3.2 Les gaz de pulvérisation

Deux gaz peuvent être introduits dans la chambre de pulvérisation, l'argon et l'azote. Leurs flux sont régulés par des microvannes. La pression totale est maintenue fixe à $4,00 \cdot 10^{-3}$ mbar dans toute les séries de couches ZnO:Al. La pression du gaz de pulvérisation Ar est variée entre $3,70 \cdot 10^{-3}$ et $4,00 \cdot 10^{-3}$ mbar. Cependant la pression d'azote est variée entre 0 et $3 \cdot 10^{-4}$ mbar ce qui permet d'avoir des taux d'azote allant de 1,0 à 7,5 % dans le mélange gazeux dans l'enceinte de dépôt.

III.1.2.3.3 La puissance de pulvérisation

La puissance de pulvérisation est variée entre 50 et 130 W. Le système de dépôt utilisé maintient la puissance choisie fixe tout au long du dépôt et ceci est assuré par la fixation du courant à une valeur choisie en variant la tension si nécessaire.

III.1.2.3.4 La température du substrat

La théorie de la pulvérisation cathodique indique que la morphologie des films déposés dépend essentiellement du rapport de la température du substrat avec la température de fusion du matériau déposé. Dans notre travail la température du substrat a été variée entre 150 et 370 °C.

III.1.2.3.5 Temps de dépôt

Pour arriver à l'épaisseur désirée le temps de dépôt est varié entre 15 et 35 min.

III.2 Les méthodes de caractérisation du ZnO

III.2.1 Mesure de l'épaisseur

Pour mesurer l'épaisseur des couches déposées une partie du substrat a été masquée pendant le dépôt. Un profilomètre de surface de type alpha-step 500 KLA Tencor a été utilisé pour mesurer la hauteur entre le substrat et la surface de la couche.

III.2.2 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique de détermination de structure cristallographique d'un matériau. La DRX examine la diffusion des rayons x après leur interaction avec les plans cristallographiques du matériau en question. Les RX incidents collisionnent avec les électrons causant ainsi des diffusions élastiques ou inélastiques. Aucune énergie n'est perdue au cours d'une collision élastique et par conséquent la longueur d'onde des RX diffusés est la même que celle des RX incidents et il ne se produit qu'un transfert de la quantité de mouvement.

Les ondes diffractées à partir de différents plans d'atomes s'interfèrent entre elles et donnent un diagramme de diffraction. Les atomes qui sont arrangés d'une manière périodique donnent des figures de diffraction avec de maxima d'interférence fins dits pic de diffraction. Les pics de diffraction sont reliés aux dimensions de la maille élémentaire. La condition pour qu'un pic de diffraction apparaît est donnée par la loi de Bragg :

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (\text{III.1})$$

avec d : la distance interréticulaire, θ : l'angle de diffraction, λ : la longueur d'onde des RX et n est un entier qui représente l'ordre de diffraction.

Dans ce travail nous avons utilisé trois diffractomètres : Brucker AXS D8 advance, Rigaku et Siemens D501. Les rayons-X ont été produits à partir d'une source de radiation $\text{CuK}\alpha$, ayant une longueur d'onde de 1.5418 \AA , avec une tension d'accélération de 30kV et un courant de 40 mA. Pour l'identification, les données de référence sont tirées du fichier JCPDS N° 36-1451

Le spectre de diffraction des rayons-X (XRD) d'une poudre de ZnO stœchiométrique standard, est présentée à la figure III.1. C'est sur ce spectre de diffraction, propre au ZnO, que nous nous

sommes basés pour identifier les différents pics de diffraction mesurés sur nos échantillons de ZnO.

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

- la ou les phases cristallines (position des pics);
- la taille des cristallites et/ou les contraintes internes (largeur des pics à mi-hauteur);
- les défauts d'empilement (forme des pics);
- l'orientation des cristallites (absence ou présence de réflexions).

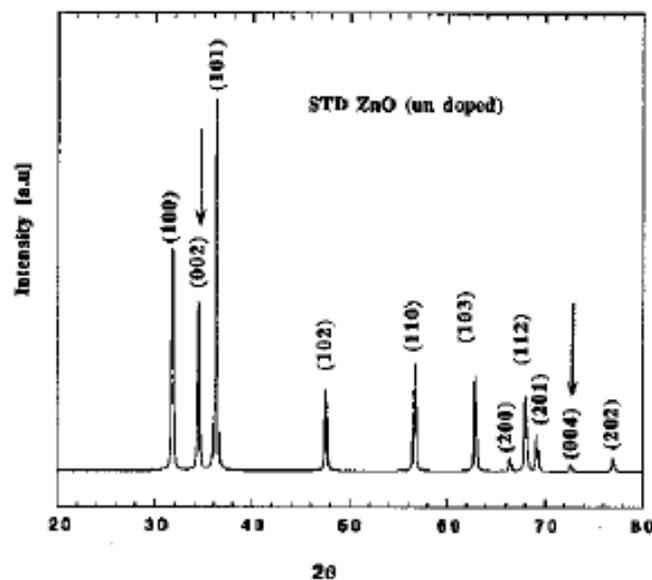


Figure III.1 : Spectre de diffraction des rayons-X (XRD) par une poudre de ZnO stœchiométrique (JCPDS 36-1451).

III.2.3 Mesure des contraintes

La méthode la plus simple pour la détermination des contraintes résiduelles σ_{res} est la technique de déflexion. Elle consiste à mesurer le rayon de courbure de l'échantillon avant (r_b) et après le dépôt (r_a). la contrainte est ensuite calculée en utilisant la formule de Stoney

$$\sigma_{res} = \frac{E_S}{1-\nu_S} \times \frac{t_S}{6t_f} \times \left(\frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} \right) \quad (\text{III.2})$$

où $E_S/(1-\nu_S)$ est le module biaxial du substrat, t_S et t_f sont les épaisseurs du substrat et du film respectivement. Dans notre travail les contraintes ont été mesurées sur des couches déposées sur des substrat en silicium en utilisant un faisceau laser (KLA TENCOR FLX-2320). La mesure du rayon de courbure des substrat a révélé que le rayon avant dépôt r_b est de l'ordre de 100 m et celui après dépôt est de l'ordre de 1m, donc :

$$\frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} \approx \frac{1}{r_a} \quad (\text{III.3})$$

Ce qui rend non nécessaire la mesure, a chaque fois, du rayon de courbure du substrat.

III.2.4 Mesure des propriétés électriques

Les propriétés électriques des couches de ZnO mesurées sont:

- La résistivité (ρ), exprimée en Ωcm : cette grandeur est une caractéristique intrinsèque au matériau (le ZnO). C'est-à-dire que pour un matériau ayant une structure isotrope (ce qui n'est pas le cas du ZnO), ρ est indépendante de l'épaisseur de la couche de l'échantillon.

- La concentration (N) et la mobilité (μ) des porteurs de charge (les électrons dans notre cas, car

le ZnO est de type n), exprimées en cm^{-3} et cm^2/Vs respectivement: ces deux grandeurs sont les composants de ρ , avec laquelle ils sont liés par l'équation :

$$\rho = \frac{1}{e \cdot \mu \cdot N} \quad (\text{III.4})$$

ρ peut être abaissée en augmentant μ ou N. Mais augmenter N signifie également augmenter l'absorption optique des porteurs de charge qui se situe dans le proche infrarouge (IR) et donc, diminuer la transparence des couches de ZnO dans cette zone spectrale. C'est pourquoi on

cherchera plutôt à augmenter μ , afin de ne pas dégrader les propriétés optiques des couches de ZnO, en cherchant à améliorer leurs propriétés électriques.

III.2.5.1 La mesure des 4 pointes

Cette mesure permet de connaître la résistance carrée R_{sq} très rapidement. Une sonde composée de 4 contacts métalliques, alignés ou croisés, est appliquée sur la surface de l'échantillon. Un faible courant (I) est appliqué entre deux contacts, et la tension (U) est mesurée entre les deux autres contacts. La résistance carrée est donnée par U/I multiplié par un facteur de correction qui permet de prendre en compte les dimensions finies de l'échantillon. L'équation (III.5) permet ensuite de déduire ρ à partir de R_{sq} et d .

$$\rho = R_{sq} \cdot d \quad (III.5)$$

III.2.5.1.1 Appareillage expérimental

Une source de courant Keithley K424 et un électromètre Keithley K6517 sont utilisés comme source de courant et lecteur de tension à haute impédance. Un scanner Keithley K705 permet d'appliquer le courant et de lire les tensions dans les différentes configurations de la mesure van der Pauw. Des contacts ohmiques sont préparés par évaporation d'or (100 nm d'épaisseur). Un cryostat à circuit d'Hélium fermé (Cryodine 22C de CTI-Cryogenics), réglé par un contrôleur PID Lakeshore 2000 permet la mesure de la résistivité à des températures comprises entre 10 et 320°K.

III.2.5.2 La mesure de la fréquence plasma

Cette méthode de mesure permet d'évaluer N par une méthode optique, et d'en déduire μ , par l'équation (III.4). Les oscillations plasma des électrons libres ont une fréquence de résonance qui se situe dans le domaine du proche IR pour les semi-conducteurs. Pour des fréquences plus petites que cette fréquence de résonance (appelée fréquence plasma ω_p), c'est-à-dire lorsque l'on s'éloigne encore plus vers l'IR, la partie imaginaire de l'indice de réfraction

de la couche de ZnO n'est plus nul et augmente avec la longueur d'onde (λ). Cette variation de l'indice de réfraction entraîne une brusque augmentation de la réflexion (R) de la couche de ZnO. La valeur de la fréquence plasma à laquelle se produit cette variation de l'indice de réfraction, dépend de la concentration d'électrons libres dans la couche de ZnO, c'est-à-dire N. Juste avant cette brusque augmentation qui se passe à ω_p , R passe par un minimum qui a lieu à une fréquence (ω_{\min}) légèrement décalée par rapport à ω_p , mais qui dépend aussi de N, et est décrit par l'équation (III.6):

$$\omega_{\min} = \left(\frac{Ne^2}{\epsilon_0 (\epsilon_{\infty} - 1) m^*} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.6})$$

ϵ_0 : permittivité du vide, ϵ_{∞} : constante diélectrique du ZnO, m^* : masse effective de l'électron dans la couche de ZnO et e : charge de l'électron.

D'après la littérature, nous avons fixé ϵ_{∞} à 4.5 et m^* à $0.35m_e$ (m_e étant la masse de l'électron au repos). Plus N est élevée, plus ω_{\min} se rapproche du visible. Cette brusque augmentation de R provoque la diminution de la transmission (T) des couches de ZnO. Cela signifie que plus ω_{\min} se rapproche du visible, plus cette diminution de T va se commencer "tôt", c'est-à-dire qu'à partir d'une certaine concentration d'électrons, la diminution de T a lieu dans le spectre visible, c'est-à-dire dans le spectre de fréquences pour lequel on désire une couche de ZnO la plus transparente possible. On comprend alors l'importance de ne pas trop augmenter N. En mesurant R à l'aide du spectromètre, et en déterminant la fréquence pour laquelle R atteint son minimum, on peut en déduire N à l'aide de l'équation (III.6). Cependant, si la valeur de N est trop basse, on ne peut plus la mesurer avec cette méthode, car ω_{\min} se situe alors en dehors du spectre balayé par le spectromètre.

Cette méthode de mesure est une méthode indirecte qui permet de déduire N à partir de la mesure de R. Par la suite, on a remarqué que les valeurs de N obtenues par cette méthode de mesure étaient légèrement plus élevées, d'un facteur environ égal à 1.5, que les valeurs obtenues par la mesure par effet Hall, qui est une mesure "directe" de N et de μ , et qui est décrite au paragraphe suivant. Avec la méthode optique, μ est déduit de N par l'équation (III.4), ce qui veut dire que la valeur de μ sera plus basse d'un facteur ~ 1.5 par rapport à celle mesurée avec la

méthode par effet Hall. L'origine de cette différence entre ces deux mesures n'est pas clairement définie. Quoiqu'il en soit, la mesure par effet Hall étant une mesure directe de N et μ , ce sont les résultats qu'elle produit qui sont considérés comme les plus représentatifs de la "réalité", c'est-à-dire des propriétés électriques d'une couche de ZnO qui vont influencer de manière directe les performances du dispositif (cellule solaire par exemple) dans lequel cette couche sera intégrée. La mesure optique est, en général, plutôt utilisée pour déterminer des grandeurs comme la masse effective ou la constante diélectrique, connaissant N qui aura été mesurée à l'aide de la méthode par effet Hall.

III.2.5.3 Mesure effet Hall

Cette mesure permet de déduire directement la concentration des porteurs de charge (N_H), contrairement à la mesure optique décrite dans le paragraphe précédent, qui est une mesure indirecte.

Le principe physique de base sur lequel repose l'effet Hall est la force de Lorentz. Quand un électron se déplace, sous l'effet d'un champ électrique, dans une direction perpendiculaire à un champ magnétique (\vec{B}) appliqué, il subit une force perpendiculaire au plan formé par sa trajectoire et \vec{B} . Pour un semiconducteur de type n, les porteurs de charge sont principalement des électrons qui ont une densité N_H . Prenons un semiconducteur de forme rectangulaire, comme illustré sur la figure (III.2).

Un courant I circule le long de l'axe x de droite à gauche, en la présence d'un champ magnétique orienté selon la direction z . Les électrons, subissant la force de Lorentz, s'écartent de la ligne de courant, selon la direction y . Cette dérive des électrons provoque un excès de charges sur le côté de l'échantillon, induisant une chute de potentiel entre les deux côtés de l'échantillon. Cette chute de potentiel est appelée la tension de Hall (V_H), et son amplitude est donnée par l'équation (III.5):

$$V_H = \frac{IB}{eN_H d} \quad (\text{III.7})$$

e : charge de l'électron

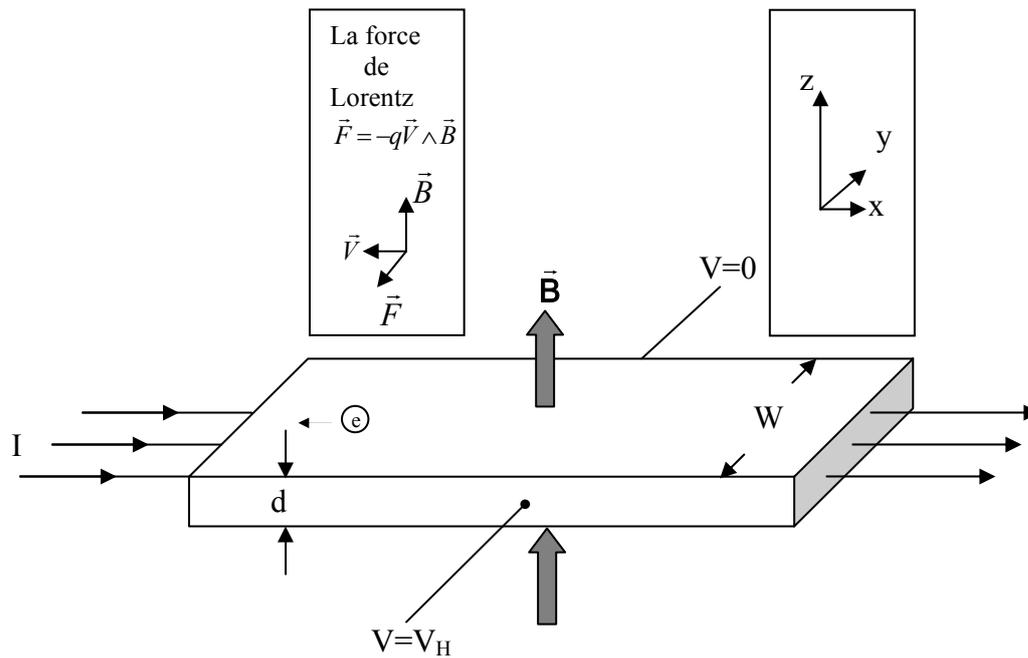


Figure III.2 : Principe de l'effet Hall

En mesurant V_H et en connaissant les valeurs de I et B , on peut ainsi déterminer N_H . Ensuite, connaissant ρ , on peut déduire μ_H , à l'aide de l'équation (III.4). Les mesures par effet Hall effectuées lors de ce travail de thèse ont été mené sur un montage utilisant des appareils de type Keithley . Ce système est basé sur la méthode de van der Pauw, qui définit comment déterminer ρ et V_H sur un échantillon à la périphérie duquel 4 contacts métalliques (laque d'argent + fils d'or dans notre cas) ont été disposés. En faisant passer un courant entre 2 contacts et en mesurant la tension entre les 2 autres contacts, selon les 3 configurations représentées à la figure, on mesure R_A , R_B , et V_H .

On peut déduire la résistance carrée (R_{sq}) de R_A et R_B , à l'aide de l'équation (III.8), qui se résous numériquement:

$$\exp(-\pi R_A / R_{sq}) + \exp(-\pi R_B / R_{sq}) = 1 \quad (\text{III.8})$$

Connaissant l'épaisseur (d) de l'échantillon, on déduit ρ de l'équation (III.5), N_H de l'équation (III.7) et μ_H de l'équation (III.4).

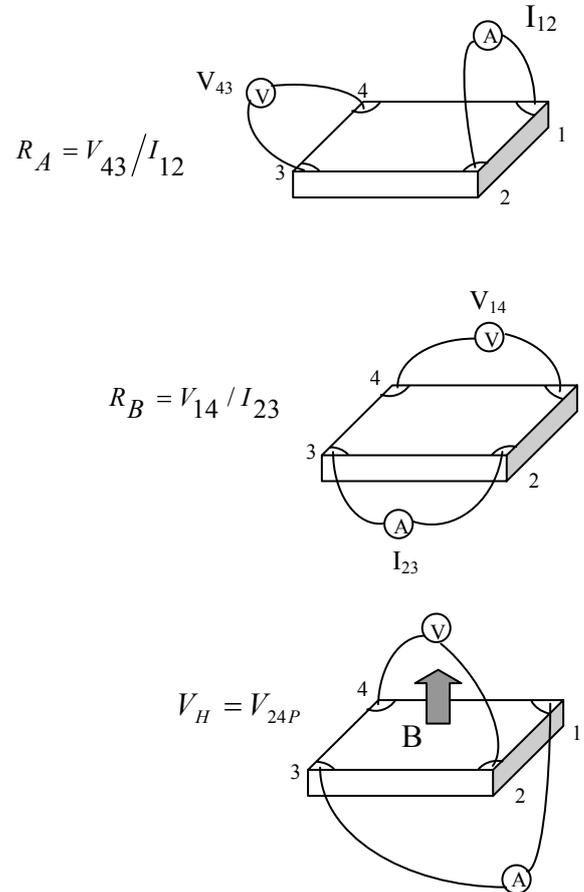


Figure III.3 : Différentes configurations pour la mesure de l'effet Hall

III.2.5.3.1 Appareillage expérimental

Le signal de Hall est mesuré dans un champ magnétique de 1 Tesla. Différentes configurations ont été utilisées afin de minimiser les erreurs. Le champ magnétique \mathbf{B} et le signe du courant appliqué dans l'échantillon sont inversés et les mesures sont répétées en appliquant le

courant soit entre B et D, soit entre A et C. L'invariance du coefficient de Hall R_H en fonction du champ et du courant appliqué est également vérifiée.

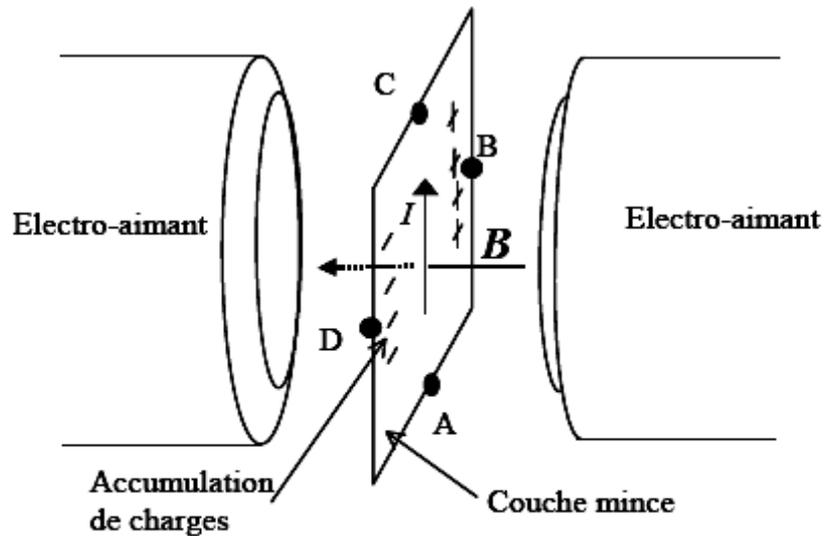


Figure III.4 : Géométrie pour les mesures d'effet Hall

III.2.6 Mesure des propriétés optiques

III.2.6.1 Mesure de la transmittance et de la réflectivité

Les propriétés optiques mesurées dans ce travail sont la transmittance, la réflectivité et le gap optique des couches de ZnO intrinsèques et dopées.

La transmittance et la réflectivité ont été mesurées en utilisant le spectrophotomètre UV-VIS-IR de type CARY 500, VARIAN et un spectrophotomètre UV-VIS-NIR de type Shimadzu pc 1101.

La réflectivité spéculaire a été mesurée à une incidence presque normale (7°) dans le mode double faisceau avec la configuration W.

III.2.6.2 Mesure du gap optique

Le gap optique a été déterminé en appliquant le modèle de Tauc dans la région de la haute absorption :

$$\alpha h\nu = D(h\nu - E_g)^n \quad (\text{III.9})$$

avec $h\nu$ est l'énergie photonique, E_g est le gap optique, D est une constante. Pour un matériau à gap direct $n = 1/2$ ou $2/3$. la première valeur a été trouvée la mieux appropriée pour les couches minces de ZnO vu qu'elle donne la meilleure courbe linéaire à la région du bord d'absorption maximale (band-edge).

Le gap optique est déduit de la courbe du carré du produit du coefficient d'absorption et de l'énergie photonique $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du photon $h\nu$ en extrapolant la courbe à l'axe des énergies. Le coefficient d'absorption quant à lui peut être évalué à partir du spectre de la transmittance en utilisant la formule :

$$\alpha = - (1/d) \ln (T / (1-R)^2) \quad (\text{III.10})$$

où T est la transmittance.

III.2.7 Microscopie à force atomique :

Lorsqu'une pointe montée sur un bras de levier est approchée de la surface, le bras de levier se plie sous l'effet des forces répulsives entre la pointe et l'échantillon. Dans un AFM conventionnel, un faisceau laser incident sur le bras de levier est réfléchi vers un cadran de photodiode (Figure III.5) et la déflexion du bras de levier induit une variation du signal sur les photodiodes. Le signal de contrôle de la hauteur, S , est la différence entre les signaux des photodiodes supérieures et inférieures du quadrant (i.e $S \sim (A+C) - (B+D)$). S est transmis à l'électronique qui instantanément corrige la hauteur z du piézo pour que S retourne à sa valeur de consigne S_0 . Lors de l'acquisition d'une image, il est également possible d'acquérir le signal de force latérale (LFM, Lateral Force Mode) qui est donné par la différence des signaux entre les photodiodes gauche et droite du quadrant (i.e $S_{\text{LFM}} = (A+B) - (C+D)$). Le signal LFM est

particulièrement sensible aux marches sur une surface, qui induisent une légère torsion de la pointe AFM.

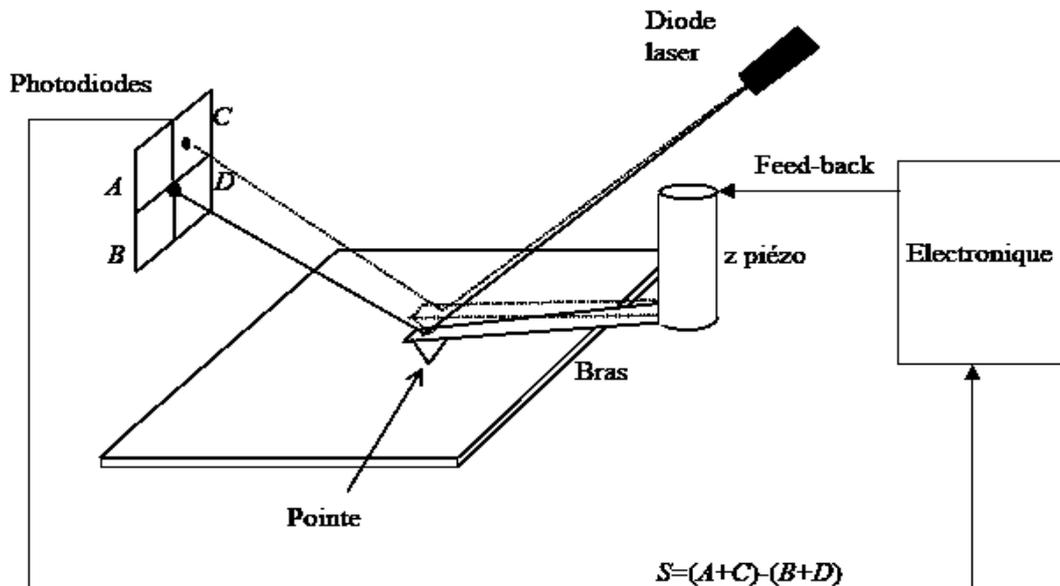


Figure III.5 : Schéma de principe du fonctionnement du microscope à force atomique.

L'utilisation de l'AFM en mode contact signifie qu'une force constante F est appliquée avec la pointe sur l'échantillon lors du balayage. Cette force de l'ordre de 1 à 100 nN est due à l'interaction répulsive entre les électrons de la pointe et ceux de l'échantillon. Contrairement au STM (Microscope à effet tunnel) sensible à la densité électronique proche du niveau de Fermi, la force répulsive F est sensible à la densité électronique totale de l'échantillon à la position r de la pointe. Une image AFM à force appliquée constante est donc une carte des variations nécessaires selon z pour que la densité électronique soit toujours la même au niveau de la pointe.

Il est également possible d'appliquer une tension oscillante sur le piézo z . Si la fréquence oscillatoire f_0 imposée est proche d'une fréquence de résonance de la pointe, celle-ci se met

également à vibrer avec une amplitude A . Lorsque la pointe est approchée de l'échantillon, sous l'effet des interactions entre la pointe et l'échantillon, l'amplitude A de l'oscillation est réduite, de même que la phase est modifiée. Il est alors possible de contrôler la hauteur z du piézo en demandant une atténuation d'amplitude ou de phase constante. Ce mode d'opération est qualifié de mode non contact. Le terme "*tapping mode*" souvent aperçu dans la littérature indique que l'amplitude de l'oscillation de la pointe est suffisante pour pouvoir pénétrer la couche d'absorbat (vapeur) à la surface de l'échantillon, être en contact avec la surface pendant quelques instants, et ressortir totalement à chaque oscillation. Dans la pratique, les paramètres d'acquisitions (atténuation de l'amplitude, tension appliquée au piézo) sont optimisés afin d'obtenir la meilleure résolution sur un échantillon donné. Il est difficile de définir clairement le passage d'un mode véritablement non-contact à un mode tapping. Dans ce travail, seul le terme non-contact sera utilisé.

III.2.7.1 Appareillage expérimental

Un microscope Topometrix Explorer opérant à l'air est utilisé pour l'acquisition des images AFM en mode non-contact.

Chapitre IV
Résultats et discussions

Dans ce chapitre, nous décrivons en détails l'influence des conditions de pulvérisation sur les caractéristiques structurales, optiques et électriques des couches de ZnO:Al. L'effort porte essentiellement sur l'influence de paramètres comme température du substrat, puissance de dépôt, pression partielle de l'azote et de l'épaisseur en détaillant systématiquement les caractéristiques de la couche ZnO:Al correspondante.

IV.1 Influence de la température du substrat

IV.1.1 Propriétés structurales

Les couches minces de ZnO présentent généralement une structure de type wurtzite. Sur la figure IV.1, nous avons présenté les diffractogrammes des couches ZnO:Al de 370 nm d'épaisseur déposées à des températures de substrats allant de 150 à 370 °C. Deux pics de diffraction ont été enregistrés pour des angles de diffraction 2θ de 34,4 et 72,3° qui correspondent aux pics (002) et (004) de la structure hexagonal wurtzite. Comme il a été trouvé par d'autres chercheurs [161, 162], nos couches ZnO:Al présentent une croissance préférentielle suivant l'axe c. On remarque également que l'intensité du pic (002) augmente avec la température du substrat. Ceci indique l'amélioration de la qualité cristalline des couches ZnO:Al. De plus, aucun pic relié à Al ou Al₂O₃ n'a été observé. A partir de ces diagrammes de diffraction nous pouvons conclure que l'incorporation de l'aluminium comme élément dopant n'affecte pas le réseau du ZnO (dans le cas d'une cible avec 2 % Al₂O₃ en masse). Ce résultat est en bon accord avec les travaux de Tang et al [163]. L'orientation préférentielle suivant l'axe (002) est due à l'énergie de surface minimale avec laquelle le plan c de la structure hexagonal des cristallites de ZnO correspond au plan le plus dense [164, 165]. De plus, nous observons que les pics (002) et (004) présentent un décalage par rapport aux positions des mêmes pics de la poudre ZnO: $2\theta = 34.421$ et 72.560° respectivement, présentés sur la fiche JCDS N° 36-1451. ces décalages indiquent la présence de contraintes dans les couches déposées.

Sur la figure IV.2, nous avons représenté la variation de la largeur à mi-hauteur du pic (002) et la taille des grains en fonction de la température du substrat. A partir de cette figure, nous pouvons constater une diminution de la largeur à mi-hauteur avec l'augmentation de la température du substrat jusqu'à $T_s = 330$ °C. Lorsque la température du substrat augmente davantage, la largeur à mi-hauteur augmente à son tour. Des résultats similaires ont été rapporté

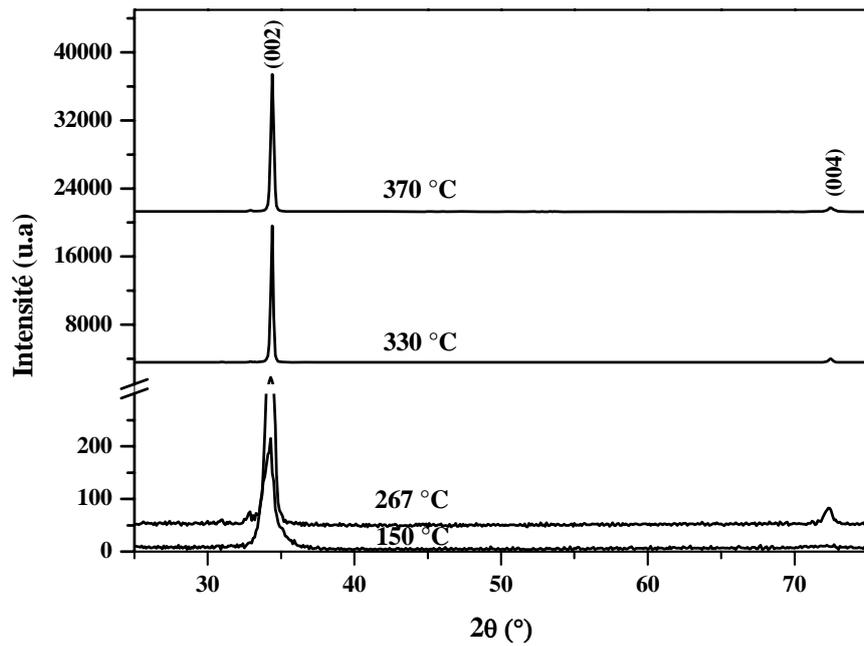


Figure IV.1: diffractogrammes de couches ZnO:Al déposées à différentes températures de substrat de 150 à 370 °C

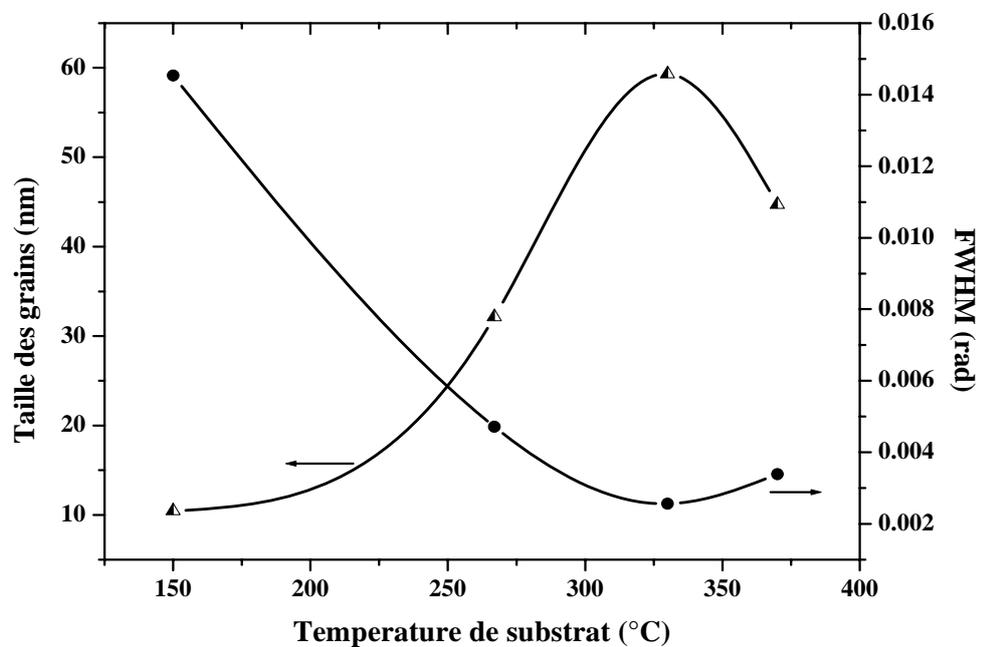


Figure IV.2 : "Variation de la largeur à mi-hauteur du pic (002) et de la taille des grains des couches ZnO:Al déposées à différentes températures de substrat allant de 150 à 370 °C".

par Fu et al [166] pour des couches de ZnO dopées en Al déposées à des températures de substrat allant de 50 à 350 °C. Fu et al [166] ont constaté une augmentation de la largeur à mi-hauteur du pic (002) à partir d'une température de substrat de 250 °C. La différence principale entre le résultat du présent travail et celui de Fu et al réside dans la température ou le changement du sens de variation de la FWHM s'effectue, c.à.d. 250 °C pour Fu et al [166] et 330 °C pour le présent travail.

La taille moyenne des grains des couches ZnO:Al a été calculé à partir de la largeur à mi-hauteur du pic (002) en utilisant la formule de Scherrer [167] :

$$G_s = K\lambda / \Delta(2\theta)\cos\theta \quad (\text{IV.1})$$

avec λ , θ et $\Delta(2\theta)$ sont respectivement, la longueur d'onde des RX, angle de diffraction de Bragg et FWHM en radian. K est une constante qui dépend de la forme des cristallites (la valeur de K utilisé dans ce travail est de 0,9).

Bien que cette méthode ne prend pas en considération la contribution des contraintes dans la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction utilisé pour le calcul, elle donne une bonne estimation de la taille des cristallites et plus particulièrement pour les cristallites de petite taille [168].

La variation de la taille des grains en fonction de la température du substrat est représentée sur la figure VI.2. on remarque que la taille des grains augmente avec la température du substrat jusqu'à une température de substrat de 330 °C de 10 nm à 59 nm. Ensuite elle décroît à 45 nm pour une température de substrat de 370 °C. Un comportement similaire a été observé par Ma et al [169] dans les couches minces de ZnO dopées en Ga et déposées par pulvérisation DC à des températures de substrat allant de 150 à 400 °C.

L'augmentation de la taille des grains avec la température du substrat est attribuée à l'amélioration de la cristallinité des couches ZnO:Al par la coalescence des cristallites de petites taille [170].

Van de Pol et al [171] ont rapporté que le point de fusion (T_f) de l'oxyde de zinc doit être approximativement 1400 K au lieu de 2250 K, en conséquence, le modèle de structure de Thornton [172] établi initialement pour les couches métalliques peut être appliqué pour le cas des couches de l'oxyde de zinc. Ce modèle suggère que la microstructure des couches dépend de la puissance, la pression et la température du substrat. Généralement, l'augmentation de la température du substrat améliore la structure cristalline des couches minces; cependant, ce n'est

pas le cas pour les couches de ZnO:Al déposées à haute températures. En supposant que le point de fusion est similaire à celui du ZnO, Kim et al [173] ont rapporté que la diminution de la taille des grains des couches ZnO:Al déposées à haute température est attribuée à la région de transition du modèle de zones de structure de Thornton où les grains colonnaire changent leur structure.

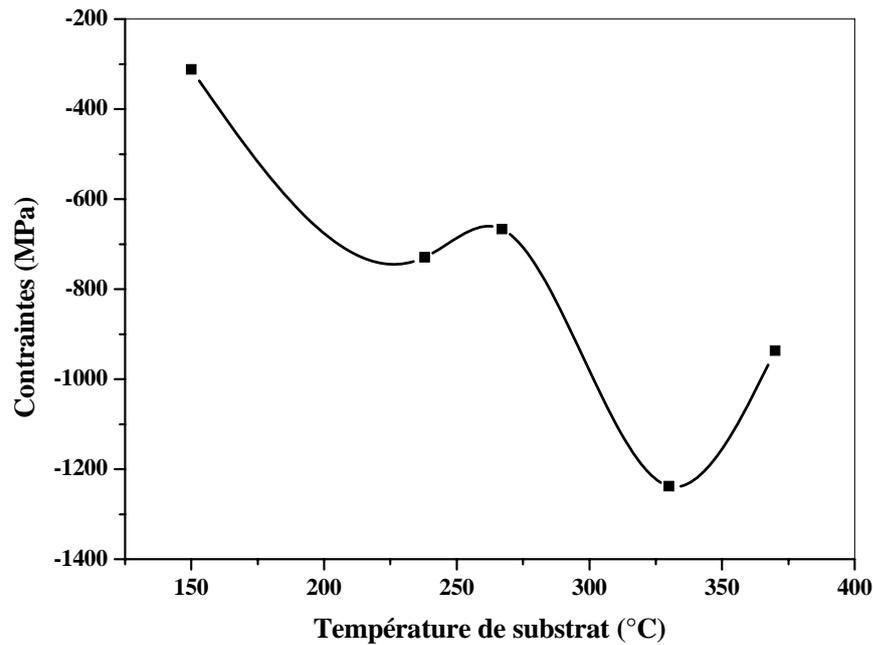


Figure IV.3 : Variation des contraintes dans les films ZnO:Al en fonction de la température du substrat.

La figure IV.3 présente la variation des contraintes mesurées dans les films ZnO:Al. On constate deux gammes de températures. La première entre 150 et 330 °C où le matériau subit une contrainte compressive (signe -) qui peut être due à la dynamique des atomes sous l'effet de la température. Les atomes sont mobiles sans atteindre l'équilibre stable. Au-delà de 330 °C, le matériau commence à se relaxer. D'une manière générale, les contraintes mesurées sont relativement faibles par rapport aux résultats généralement publiés.

IV.1.2 Morphologie

En général, la rugosité de surface est une propriété inévitable dans la plus part des solides et joue un rôle très important dans la physique des couches minces. Il a été constaté que la température du substrat influence l'état de surface des couches minces. Dans ce travail de thèse l'état de surface des couches ZnO:Al a été révélé par microscopie à force atomique AFM.

La figure IV.4 présente des images AFM des couches ZnO:Al déposées à différentes températures de substrat. La morphologie des couches montre des structures denses et compactes ce qui les rend très effectives pour le piégeage de la lumière dans les cellules solaires en couches minces à base de silicium [174].

La rugosité de surface des différents échantillons a été calculé à partir des images AFM en utilisant le logiciel "Scanning Probe Image Processor" les valeurs obtenues sont présentées sur le tableau IV.1.

| Température du substrat (°C) | Rugosité de surface RMS (nm) |
|------------------------------|------------------------------|
| 150 °C | 20.90 |
| 267 °C | 8.81 |
| 330 °C | 7.47 |
| 370 °C | 4.09 |

Tableau IV.1 : Valeurs de la rugosité de surface des couches ZnO:Al déposées à des températures de substrat allant de 150 à 370 °C.

Ces valeurs montrent que la rugosité RMS des couches ZnO:Al diminue avec l'augmentation de la température du substrat. A basses températures, les atomes pulvérisés avec une faible énergie et donc leur mobilité est limitée et par conséquent ils ne peuvent pas atteindre les sites appropriés. Ceci explique la rugosité des couches ZnO:Al déposées à basses températures. Avec l'augmentation de la température du substrat, les atomes gagnent assez d'énergie et leur mobilité se trouve améliorée [175].

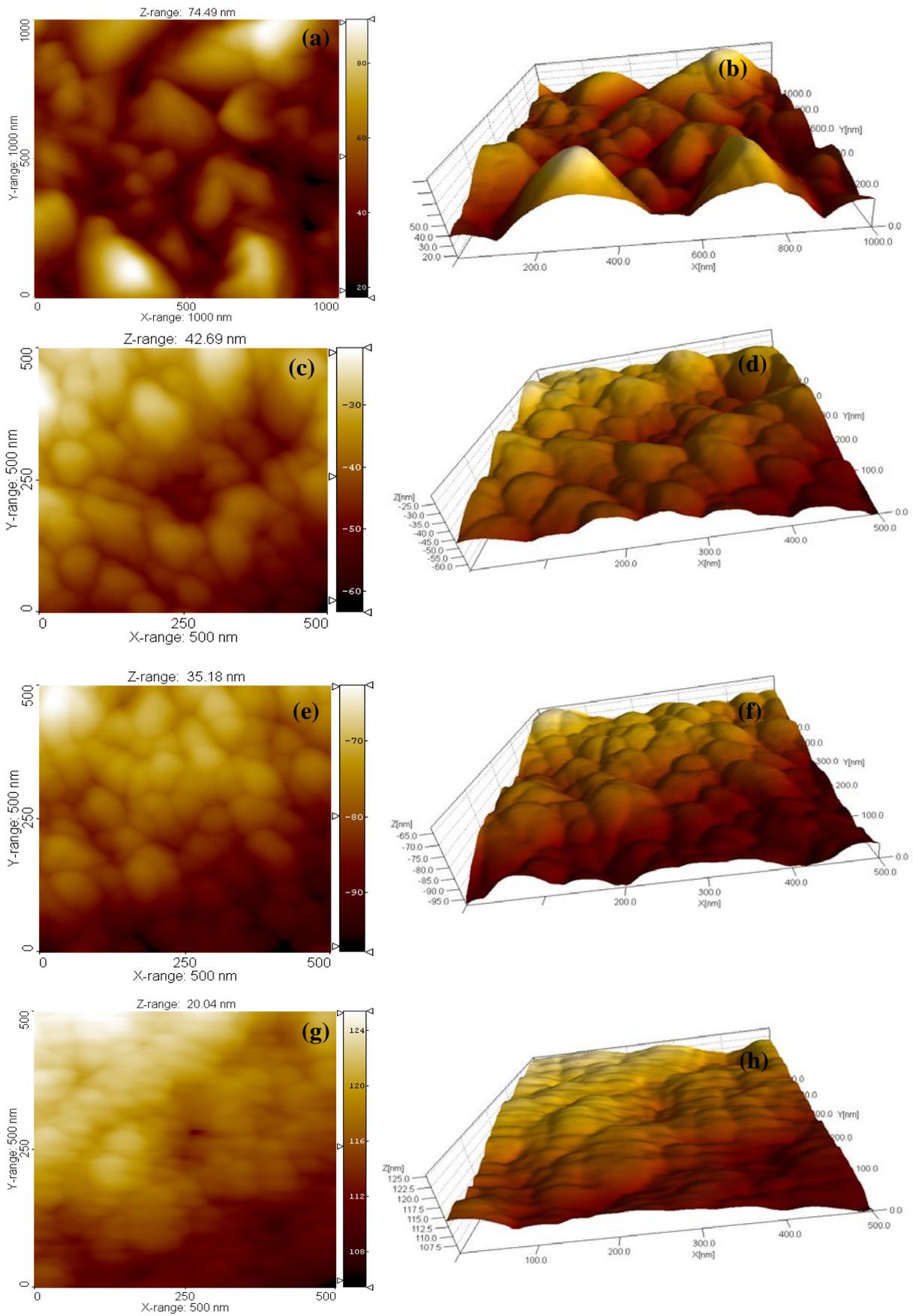


Figure IV.4 : Images AFM 2D et 3D des couches ZnO:Al déposées à différentes températures de substrat (a) et (b) $T_S = 150\text{ }^\circ\text{C}$, (c) et (d) $T_S = 267\text{ }^\circ\text{C}$, (e) et (f) $T_S = 330\text{ }^\circ\text{C}$, (g) et (h) $T_S = 370\text{ }^\circ\text{C}$.

Par conséquent, les atomes peuvent atteindre des sites meilleurs ce qui conduit à des structures plus denses et plus lisses avec moins de défauts et une qualité cristalline améliorée. Des résultats comparables à ceux de ce travail ont été rapportés par Ma et al [169] pour des couches de ZnO dopées en Ga étudiées dans l'intervalle de températures de 150 à 400 °C.

Dans ce qui suit nous allons présenter l'influence de la température du substrat sur les propriétés électriques et optiques des couches ZnO:Al.

IV.1.3 Propriétés électriques

La résistivité des couches ZnO:Al a été mesurée par la méthode des quatre pointes. La concentration des porteurs de charge et la mobilité ont été déterminées par combinaison des mesures de la résistivité électriques et les mesures de l'effet Hall.

La variation de la résistivité des couches ZnO:Al déposées à différentes températures de substrat est schématisée sur la figure IV.5. Comme on peut le constater, les couches ZnO:Al présentent une faible résistivité. La valeur minimale enregistrée est de $3.0 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ pour l'échantillon préparé à une température de substrat de 370 °C. De plus, la résistivité diminue avec l'augmentation de la température du substrat.

La conduction électrique dans le ZnO est dominée par les électrons générés des lacunes O^{2-} et les atomes de Zn en sites interstitiels. Cependant, la conductivité dans les couches ZnO:Al est meilleure que celle du ZnO suite à la présence des ions Al^{3+} en sites substitutionnels de Zn^{2+} [176]. La diminution de la résistivité avec l'augmentation de la température du substrat est due à l'amélioration de la cristallinité, la concentration et la mobilité des porteurs de charge comme nous le verrons plus tard. Plus l'orientation cristalline est élevée plus faible est la résistivité électrique. Ceci est due à la réduction de la dispersion des porteurs de charges aux joints de grains et les défauts cristallins, ce qui fait augmenter la mobilité des porteurs comme il est montré sur la figure IV.5 [177, 178].

De plus, la rugosité de surface augmente le nombre des pièges de l'oxygène en augmentant la surface effective. Ceci favorise l'adsorption de l'oxygène et fait diminuer la conductivité ce qui explique les valeurs de la résistivité enregistrées pour les couches ZnO:Al déposées à basse température de substrat. Quand la température du substrat augmente, la rugosité de surface diminue et les pièges à oxygène deviennent moins nombreux provoquant ainsi la diminution de la résistivité.

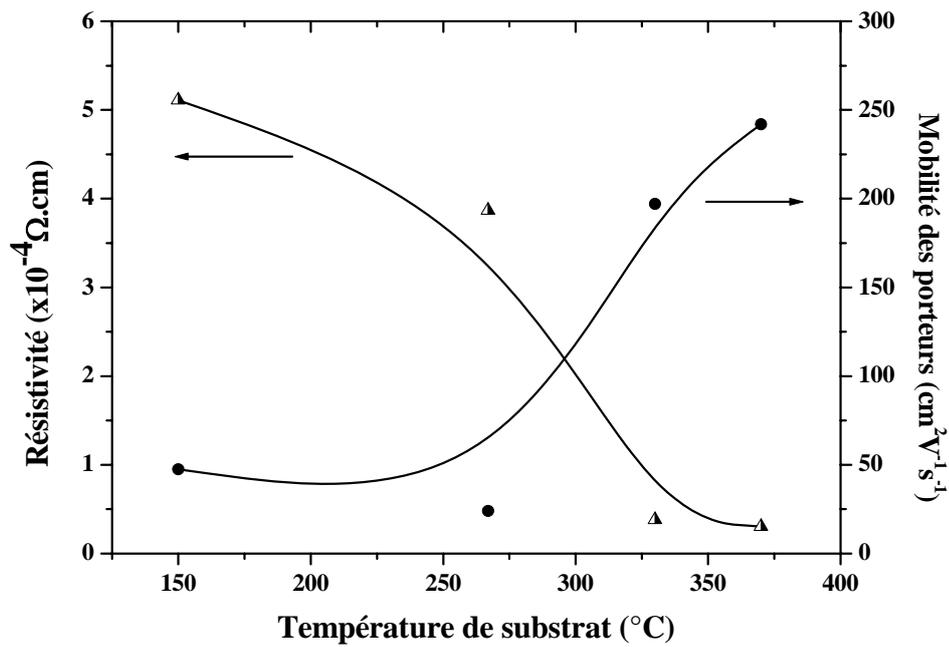


Figure IV.5 : Variation de la résistivité et de la mobilité des porteurs de charges de couches ZnO:Al déposées à différentes températures de substrat comprises entre 150 et 370 °C.

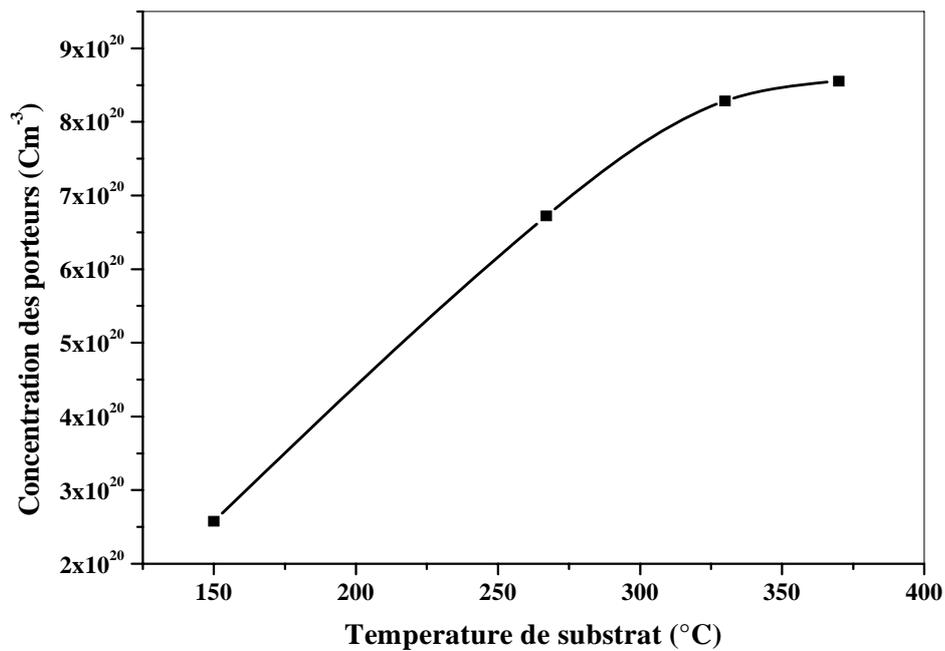


Figure IV.6 : Variation de la concentration des porteurs de charges de couches ZnO:Al déposées à différentes températures de substrat comprises entre 150 et 370 °C.

Nous avons également observé une augmentation de la concentration des porteurs de charge pour tous les échantillons(Fig. IV.6). Il est clair que les propriétés électriques de la couche ZnO:Al déposée à une température de substrat de 370 °C n'étaient pas affectées par la diminution de la taille des grains. Ce comportement peut être expliqué par le fait que l'augmentation de la température du substrat favorise la substitution des atomes de Al et par conséquent donne naissance à d'autres états donneurs. La même explication a été donnée par Ma et al pour interpréter l'augmentation de la concentration des porteurs dans les couches ZnO:Ga [169].

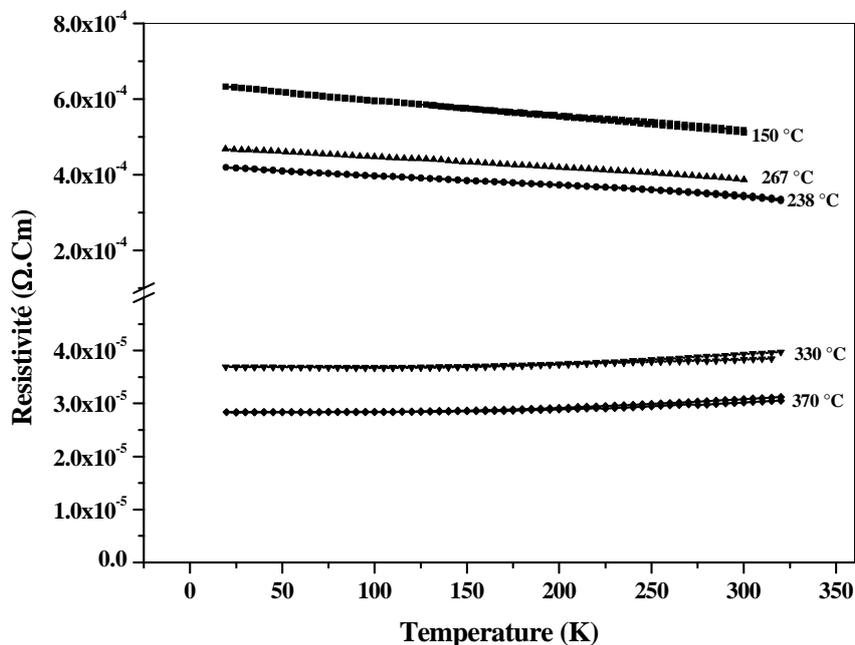


Figure IV.7 : Variation de la résistivité à basses températures pour des couches ZnO:Al déposées à différentes températures de substrat comprises entre 150 et 370 °C.

Les mesures électriques à basses températures dans la gamme 20-330 K montrent que les couches ZnO:Al étudiées dans le présent travail ne sont pas activées thermiquement, ce qui se traduit par l'absence des états dans la bande interdite qui sont responsables de l'activité thermique de la conductivité à basses températures et/ou à l'activation du dopage qui fait rapproché le niveau de Fermi de la bande de conduction ($E_a = E_c - E_F$). Cependant, on note avec

l'augmentation de la température du substrat, une réduction de la résistivité électrique. Ceci est dû à l'activité électrique du dopant (Al), ce qui est conforme avec l'augmentation de la concentration des électrons libres (Fig. IV.7)

IV.1.4 Propriétés optiques

Les spectres de transmittance des couches ZnO:Al sont représentés sur la figure IV.8. Toutes les couches sont fortement transparentes avec une transmittance qui atteint les 90 % dans le domaine visible. Ce résultat est très important car notre but est de préparer des couches conductrices et transparentes qui servent comme électrodes pour des applications de dispositifs

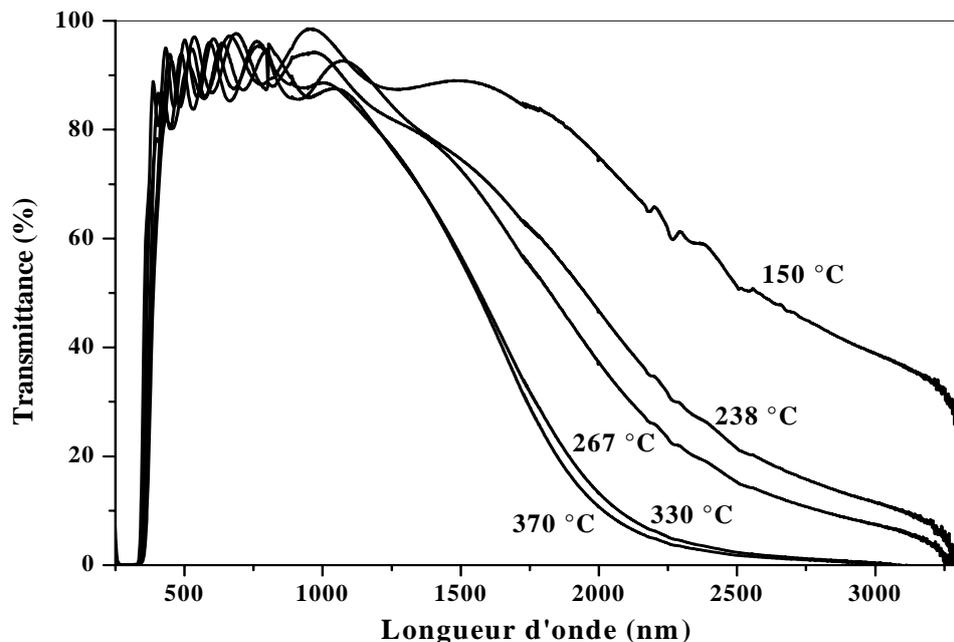


Figure IV.8 : Variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde pour des couches de ZnO:Al déposées à des températures de substrat allant de 150 à 370 °C.

optoélectroniques. De plus, le niveau de transmittance est insensible à la température du substrat sous laquelle la couche ZnO:Al a été déposée, bien qu'un déplacement vers les énergies élevées a été observé.

Les spectres de réflectivité R présentés sur la figure IV.9 confirment la faible réflexion optique des couches ZnO:Al. La réflectivité est de l'ordre de 10% dans le domaine visible. Cependant, les couches ZnO:Al présentent une augmentation de la réflectivité pour les longueurs d'onde supérieures à 1600 nm lorsque la température du substrat augmente dans la gamme de 150 à 330 °C, ensuite elle décroît légèrement pour une température de substrat de 370 °C. Ce résultat est probablement dû à la diminution de la taille des grains et/ou à la variation de l'indice de réfraction avec la longueur d'onde selon l'équation IV.2 :

$$R = \left(\frac{n_f - n_0}{n_f + n_0} \right)^2 \quad (\text{IV.2})$$

Le même comportement de la réflectivité en fonction de la température du substrat a été rapporté par Fu et al [161]. La diminution de la réflectivité IR à haute température de substrat a été expliquée en terme de la variation de la mobilité des porteurs de charge.

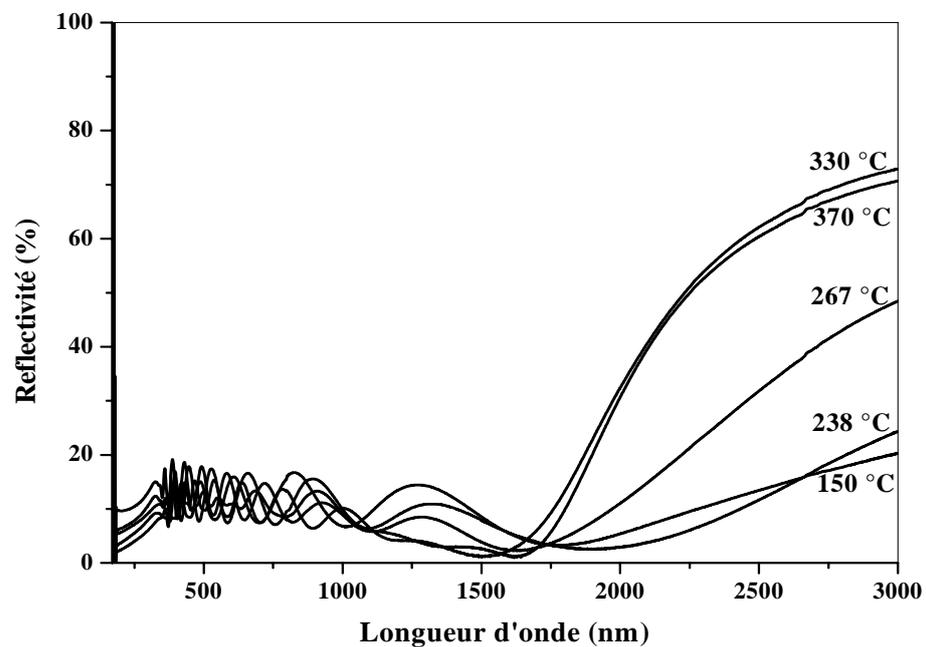


Figure IV.9 : Variation de la réflectivité en fonction de la longueur d'onde pour des couches de ZnO:Al déposées à des températures de substrat allant de 150 à 370 °C.

Le modèle classique de Drude [179] fait une corrélation entre la réflectivité R et la concentration des porteurs de charge N :

$$R = 1 - 4 \left(\frac{\varepsilon_0 C}{ed} \right) \times \frac{1}{N\mu} \quad (\text{IV.3})$$

avec ε_0 , C , e , d et μ sont la permittivité du vide, la vitesse de la lumière, la charge de l'électron, l'épaisseur de la couche mince et la mobilité des porteurs respectivement. Selon cette équation la réflectivité IR augmente lorsque le produit $N\mu$ augmente et comme il a été montré ci-dessus, la concentration des porteurs et la mobilité augmentent avec la température du substrat. Ainsi, nous pouvons expliquer l'augmentation de la réflectivité IR avec l'augmentation de la température du substrat dans la gamme 150-330 °C en terme de l'augmentation du produit $N\mu$.

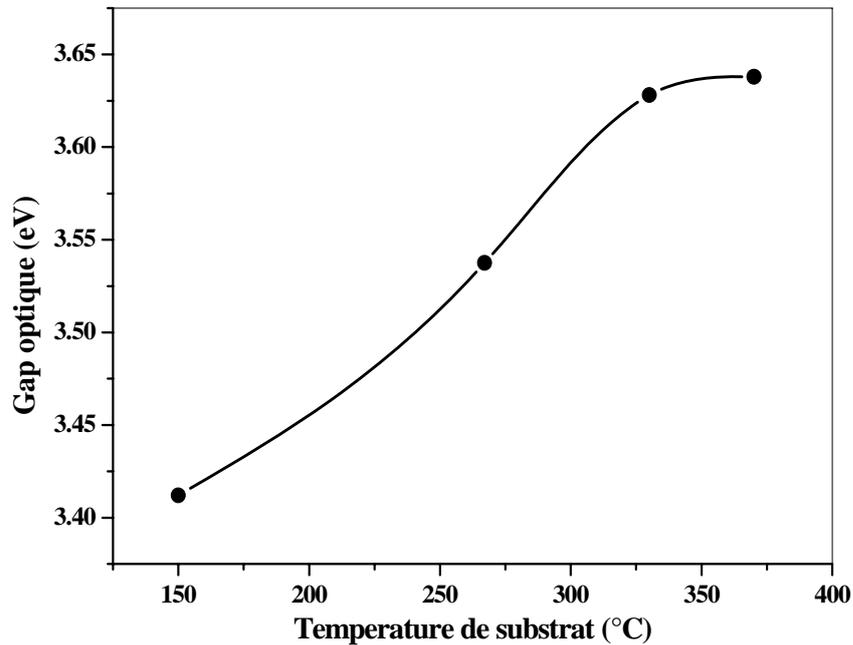


Figure IV.10 : Variation du gap optique en fonction de la température du substrat pour des couches de ZnO:Al déposées à des températures de substrat allant de 150 à 370 °C.

La figure IV.10 montre la variation du gap optique des couches ZnO:Al en fonction de la température du substrat. A partir de cette figure, nous pouvons constater une augmentation du gap optique de 3.41 à 3.64 eV quand la température du substrat augmente de 150 à 370 °C. L'augmentation du gap optique avec la température du substrat est principalement provoqué par l'effet de Burstein-Moss [180, 181]. En général, le décalage vers le bleu du début d'absorption des couches nanocristallines dopées en aluminium est lié à l'augmentation de la concentration des porteurs de charge bloquant les états les plus bas de la bande de conduction (effet Burstein-Moss). Cette théorie prévoit que l'élargissement du gap optique est proportionnel à $N^{2/3}$. Ceci est en bon accord avec les mesures électriques qui montrent que la concentration des porteurs de charge dans les couches ZnO:Al déposées augmentent avec la température du substrat.

IV.2 Influence de la puissance de dépôt

IV.2.1 Propriétés structurales

La figure IV.11 montre la variation du taux de croissance des couches ZnO:Al en fonction de la puissance de dépôt. Il est clair que le taux de croissance augmente avec la puissance appliquée. Cet effet peut être expliqué par l'augmentation du nombre des ions d'argon dans le plasma lorsque la puissance augmente et par conséquent il va y avoir un accroissement du bombardement de la cible. Il en résulte un nombre plus élevé des atomes arrachés à la cible. De même que pour les couches déposées à différentes températures, Les couches ZnO:Al déposées à différentes puissances présentent également une structure de type wurtzite. Sur la figure IV.12, nous avons présenté les diffractogrammes des couches ZnO:Al de 400 nm d'épaisseur déposées à des puissances allant de 50 à 130 W. Deux pics de diffraction ont été enregistrés pour des angles de diffraction 2θ de 34,4 et 72,4° qui correspondent aux pics (002) et (004) de la structure hexagonal wurtzite. Les couches ZnO:Al présentent une croissance préférentielle suivant l'axe c. On remarque également que l'intensité du pic (002) augmente avec la puissance de dépôt de 3199 à 35759 u.a. (tableau IV.2) quand la puissance augmente de 50 à 130 W. Ceci indique l'amélioration de l'orientation préférentielle et de la qualité cristalline des couches ZnO:Al. De plus, nous constatons l'absence de tout pic relié à Al ou Al₂O₃. par conséquent, l'incorporation de l'aluminium (pour le taux de dopage utilisé) comme élément dopant n'affecte pas le réseau du ZnO.

| <i>Puissance de dépôt (W)</i> | 50 | 90 | 120 | 130 |
|-------------------------------|------|-------|-------|-------|
| <i>Intensité du pic (002)</i> | 3199 | 12026 | 26920 | 35759 |

Tableau IV.2 : variation de l'intensité du pic (002) en fonction de la puissance de dépôt

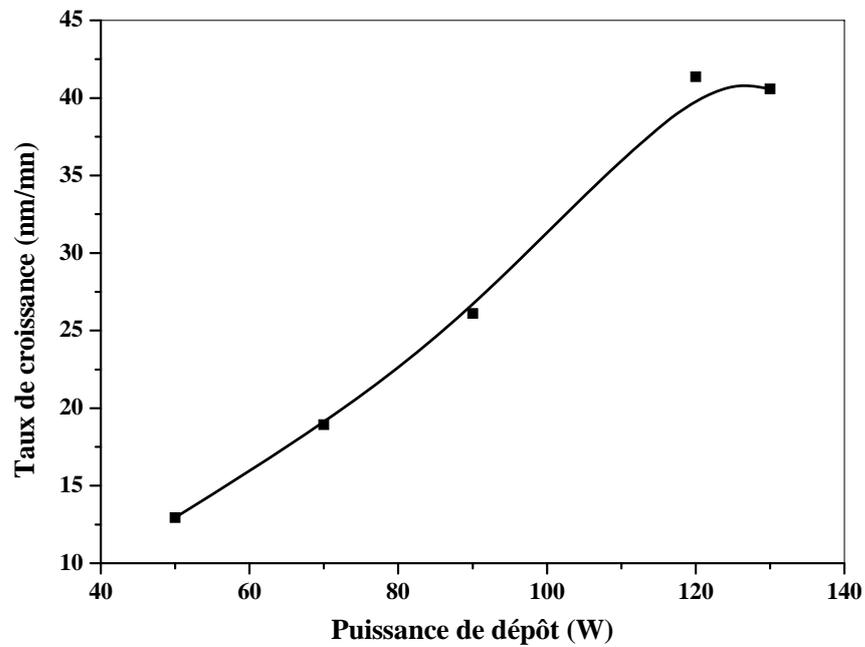


Figure IV.11 : Variation du taux de croissance en fonction de la puissance de dépôt.

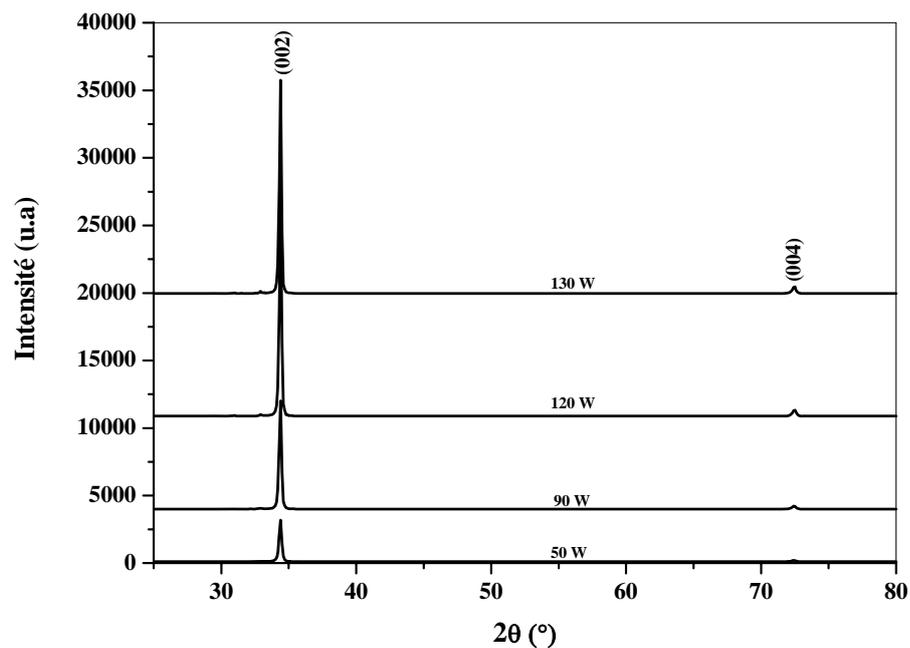


Figure IV.12: diffractogrammes de couches ZnO:Al déposées à différentes puissances allant de 50 à 130 W.

Sur la figure IV.13(a) nous avons représenté la variation de la taille des grains en fonction de la puissance de dépôt. Nous constatons une augmentation de la taille des grains des couches ZnO:Al de 46 nm à 65 nm lorsque la puissance passe de 50 à 130 W. Ce résultat peut être expliqué en terme de l'augmentation de l'énergie des atomes pulvérisés et par conséquent ils auront suffisamment d'énergie pour atteindre des sites appropriés, ce qui permet la croissance de grains plus grands avec l'augmentation de la puissance de dépôt [182]. L'effet de la puissance de dépôt peut être également expliqué par le chauffage du substrat suite au bombardement intensif de cette dernière par les espèces pulvérisées (fig. IV.14(b)).

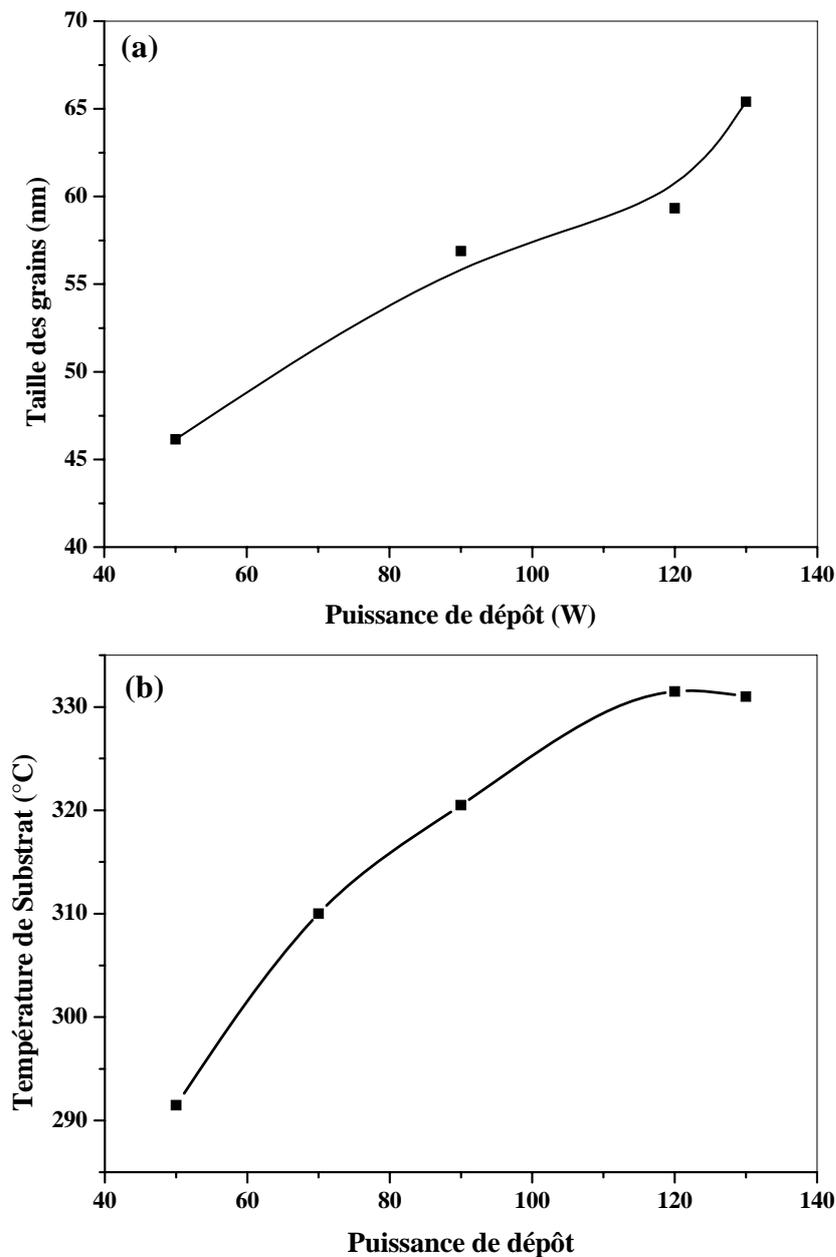


Figure IV.13 : (a) Variation de la taille des grains en fonction de la puissance de dépôt des couches ZnO:Al, (b) variation de la température de substrat en fonction de la puissance

Il est bien admis que lors du dépôt de couches minces par pulvérisation, la couche en croissance est soumise à un bombardement intense de la part des ions d'argon provenant du plasma. Ces ions sont accélérés par le champ électrique au niveau de la gaine près du substrat. Le profil du potentiel dans la région cible- substrat est représenté sur la figure IV.14)

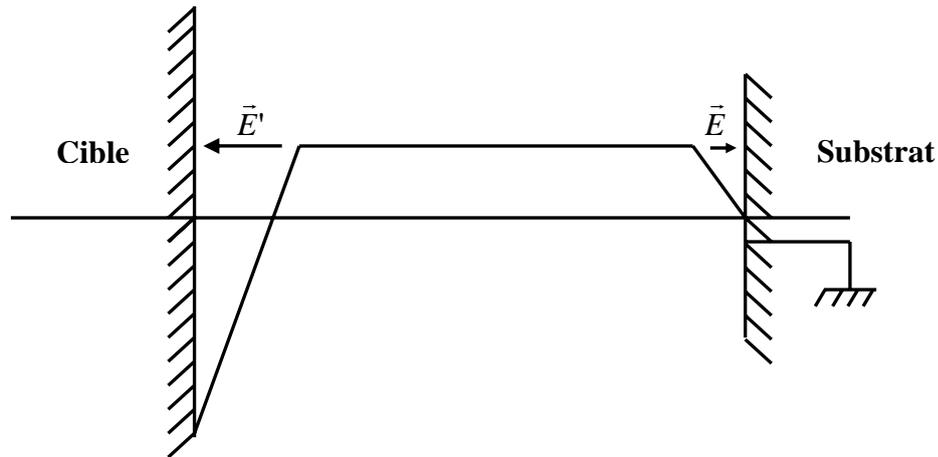


Figure IV.14 : Variation du potentiel dans la région cible - substrat

Le nombre des ions d'argon Ar^+ bombardant le substrat augmente avec la puissance DC. Ce bombardement est à l'origine de la variation des contraintes dans nos films (Fig. IV.15). Pour les puissances de 50 à 90 W, ce bombardement permet la relaxation du réseau. Cependant au-delà de 90 W ce bombardement fait apparaître des tensions compressives dans le réseau. On peut conclure que le bombardement a tendance à augmenter la mobilité des atomes et les faire rapprocher. Ce comportement est un peu semblable à celui de la température du substrat.

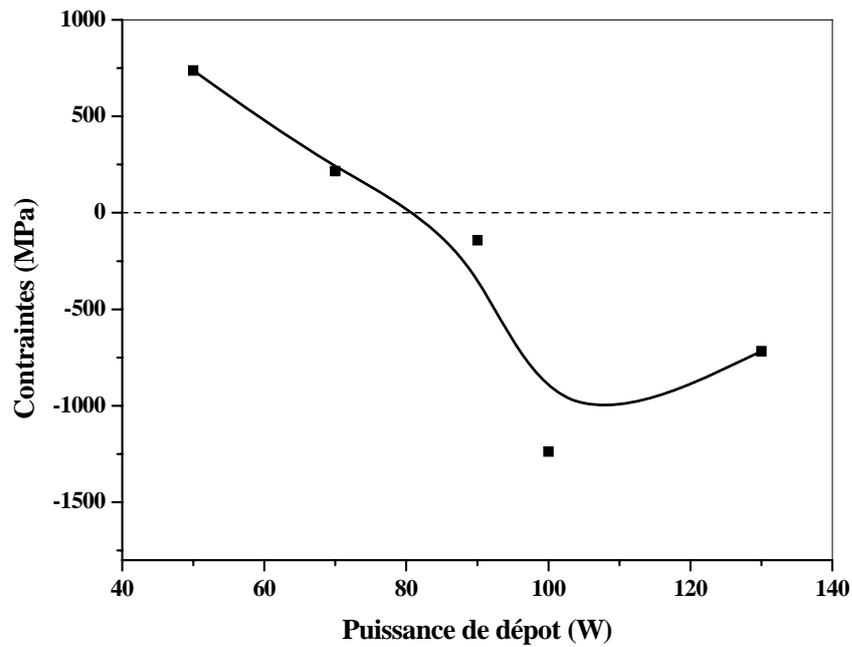


Figure IV.15 : Variation des contraintes dans les couches ZnO:Al en fonction de la puissance de dépôt.

IV.2.2 Propriétés morphologiques

Sur la figure IV.16 nous avons représenté des images AFM en 2D et 3D d'un échantillon déposé à une puissance de 120 W. Il est clair que les films ZnO:Al présentent une structure continue et dense avec une rugosité de surface de 7,47 nm. L'augmentation de la puissance de dépôt, permet aux particules du plasma d'acquérir une énergie cinétique élevée et le phénomène de repulvérisation va avoir lieu par conséquent la surface des couches déposées à puissance élevée va être plus rugueuse que celle des couches déposées à faible puissance.

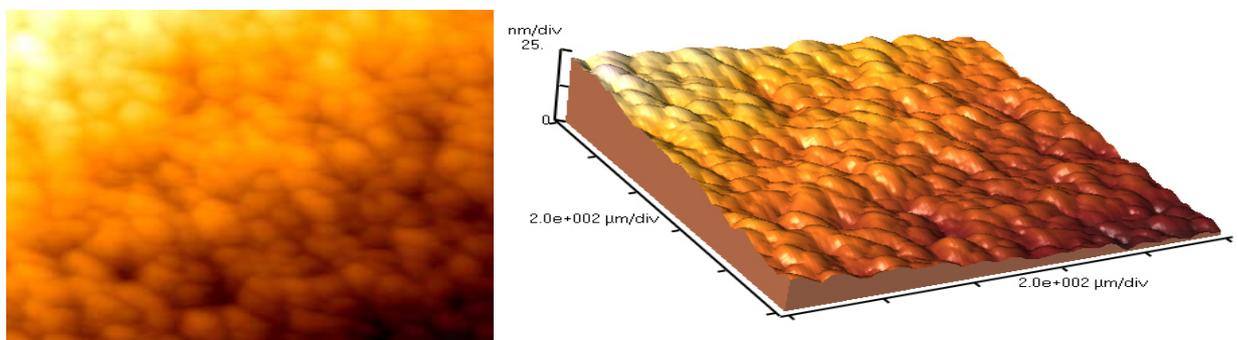


Figure IV.16 : Images AFM 2D et 3D de l'échantillon préparé à une puissance de

IV.2.3 Propriétés optiques

la figure IV.17 présente la variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde pour des échantillons préparés à différentes puissances de dépôt. Les couches obtenues sont fortement transparentes avec une transmittance autour de 90 %. Nous constatons également que la transmittance maximale n'est pas influencé par la puissance de dépôt

Les spectres de réflectivité R présentés sur la figure IV.18 confirment la faible réflexion optique des couches ZnO:Al déposées à différentes puissances. La moyenne de la réflectivité est un peu plus de 10% dans le domaine visible. Cependant, la réflectivité des couches ZnO:Al présente une augmentation pour les longueurs d'onde supérieures à 1500 nm quand la puissance de dépôt s'élève de 50 à 130 W.

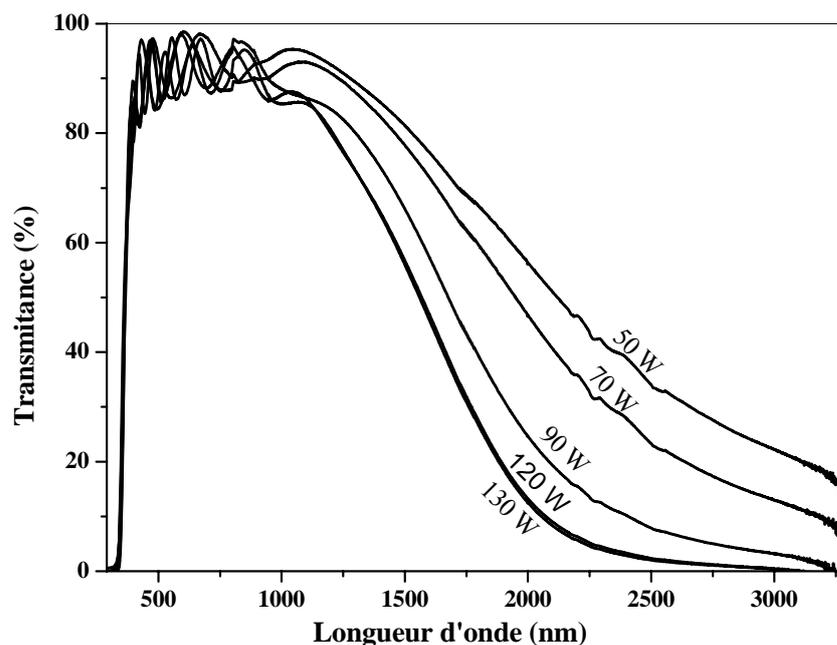


Figure IV.17 : Variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde des échantillons déposés à différentes puissances de dépôt allant de 50 à 130 W.

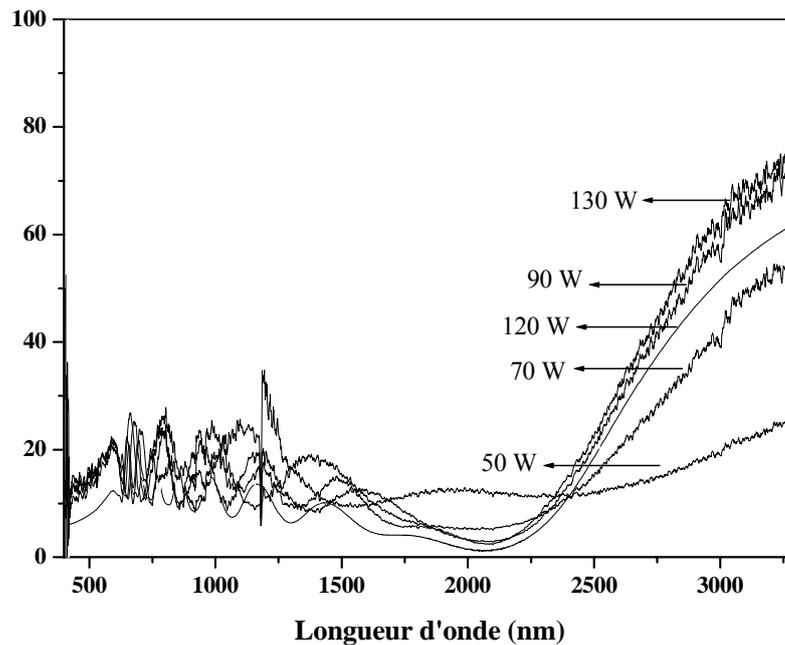


Figure IV.18 : Variation de la réflectivité en fonction de la longueur d'onde des échantillons déposés à différentes puissances de dépôt allant de 50 à 130 W.

Le gap optique a été calculé à partir des résultats de la transmittance optique. La figure IV.19 représente la variation du gap optique en fonction de la puissance de dépôt pour des couches ZnO:Al déposées à des puissances allant de 50 à 130 W.

Le gap optique varie de 3,17 à 3,30 avec l'augmentation de la puissance de 50 à 130 W. L'augmentation du gap optique pour les couches ZnO dopées est principalement due à deux phénomènes compétitifs. Le premier phénomène est l'effet de remplissage de bandes connu sous le nom de l'effet Burstein-Moss [180,181] qui fait augmenter le gap optique (décalage vers le bleu) avec l'augmentation de la concentration des porteurs de charge. Ceci est causé par le remplissage des états de la bande de conduction par les porteurs en excès issus des impuretés due à la faible densité d'états du ZnO au voisinage du minimum de la bande de conduction. Dans ce cas, E_g mesuré est la somme de E_{g0} (gap optique du semiconducteur légèrement dopé) et l'élargissement ΔE^{BM} due au remplissage de la bande de conduction. Burstein et Moss ont donné l'expression de l'élargissement pour un semiconducteur de type n :

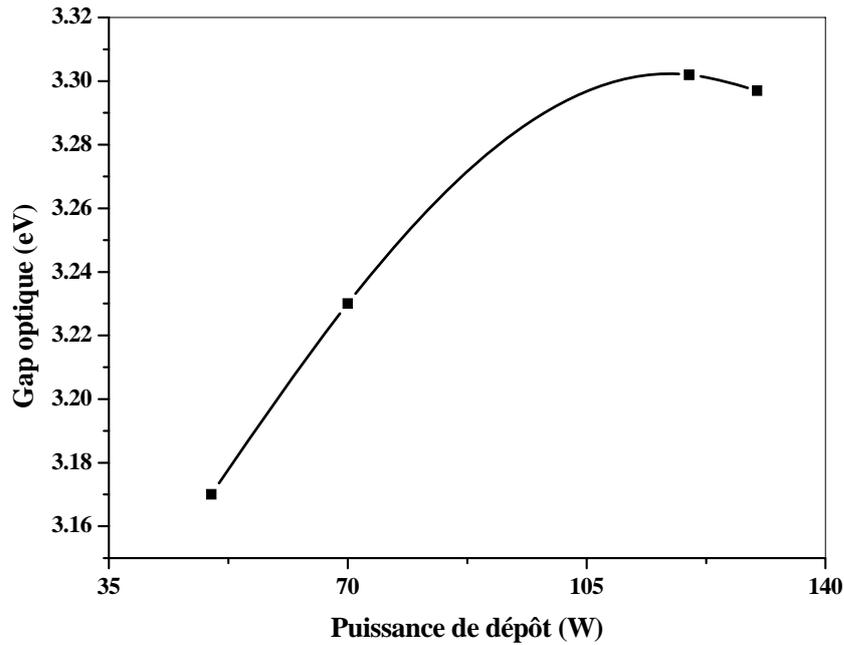


Figure IV.19 : Variation du gap optique en fonction de la puissance de dépôt pour des couches de ZnO:Al déposées à des puissances allant de 50 à 130 W.

$$\Delta E^{BM} = \frac{\hbar^2}{2m^*e} (3\pi^2 N_e)^{2/3} \quad (\text{IV.4})$$

avec :

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}$$

N_e concentration des électrons, m^* est la masse réduite effective, m_e^* est la masse effective de l'électron, m_h^* est la masse effective du trou et e est la charge électronique.

Cependant, lorsque la densité des donneurs dépasse une certaine valeur, le rétrécissement du gap optique devient significatif [183]. Ce phénomène qui affecte le bord d'absorption optique avec l'augmentation de la densité des donneurs est dû aux effets multi-corps tels que l'énergie d'échange des interactions électron-électron et électron-impureté. Ces effets provoquent un rétrécissement (décalage vers le rouge) du gap optique. Dans ce cas, le gap optique sera donné par l'expression :

$$E_g = E_{g0} + \Delta E^{BM} - \Delta E^{EX} \quad (IV.5)$$

avec ΔE^{EX} est la contraction du gap optique. Wolff [183] a donné une expression pour calculer ce rétrécissement dans les semiconducteurs fortement dopés :

$$\Delta E^{EX} = -\frac{e}{2\pi\epsilon_s}(3\pi)^{1/3}(N_e)^{1/3} \quad (eV) \quad (IV.6)$$

ϵ_s est la constante diélectrique du semiconducteur. En tenant compte de la combinaison des deux effets cités en haut, nous pouvons expliquer la variation du gap optique en fonction de la puissance comme un résultat de concurrence entre l'effet d'élargissement et l'effet de rétrécissement.

IV.2.4 Propriétés électriques

La figure IV.20 montre l'influence de la puissance de dépôt sur la résistivité électrique des couches ZnO:Al. Il est clair que l'augmentation de la puissance de dépôt de 50 à 120 W provoque une diminution importante de la résistivité de $1,66 \cdot 10^{-4}$ à $3,83 \cdot 10^{-5} \Omega \text{ cm}$ ensuite elle augmente légèrement pour atteindre la valeur de $5,94 \cdot 10^{-5} \Omega \text{ cm}$ pour une puissance de dépôt de 130 W. Pour l'analyse du mécanisme de conduction, nous avons mesuré la mobilité de Hall et la concentration des porteurs de charge (électrons). Les résultats obtenus sont montrés sur la figure IV.21. La mobilité des électrons augmente de 67,17 à la valeur maximale de $197,03 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ lorsque la puissance de dépôt augmente de 50 à 120 W puis elle diminue à $157,43 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ pour une puissance de 130 W. La même tendance a été observé sur la figure IV.21 pour la mobilité et la concentration des porteurs de charge. Dans le cas des couches ZnO:Al, la variation de la taille des grains pour différentes puissance de dépôt est considérée comme l'une des causes qui affecte le mécanisme de conduction [184] Dans le cas du présent travail, et comme il a été mentionné précédemment sur la figure IV.13, la taille des grains augmente avec la puissance et par suite les joints de grain diminuent. Par conséquent l'augmentation de la mobilité des porteurs de charge (fig.VI.21) est attribuée à la diminution des centres de diffusion, ce qui engendre une diminution de la résistivité électrique (fig.VI.20).

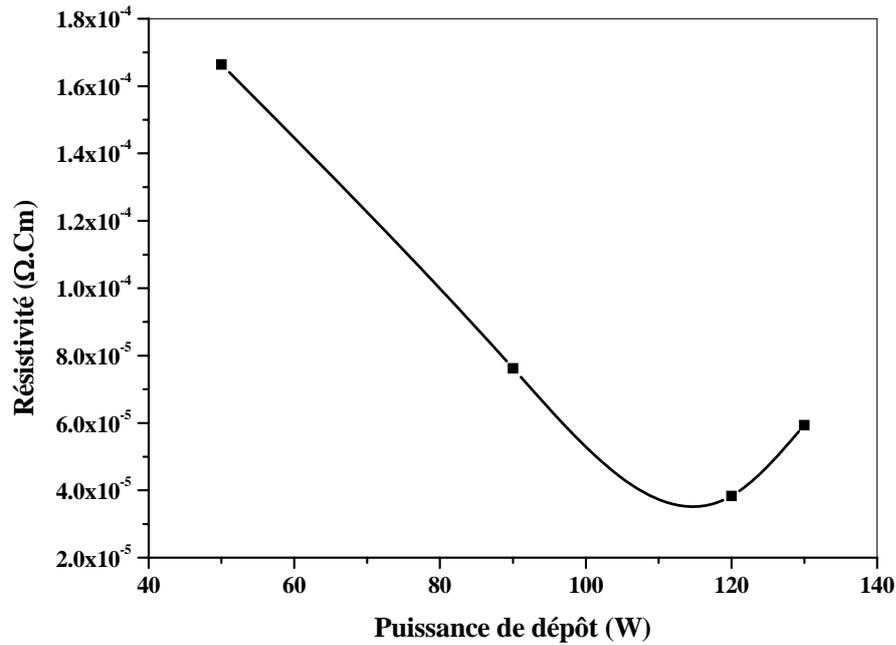


Figure IV.20 : Variation de la résistivité en fonction de la puissance de dépôt pour des couches de ZnO:Al déposées à des puissances allant de 50 à 130 W.

Il peut être également considéré que l'amélioration de la conductivité et la mobilité des porteurs avec l'augmentation de la puissance de dépôt est attribuée à la génération d'imperfections cristallines dans le réseau suite à l'augmentation du taux de croissance, ce qui génère des donneurs de porteurs de charge. Nous pouvons conclure que l'augmentation appropriée de la puissance de dépôt améliore la mobilité des porteurs de charge et leurs concentration et par conséquent les propriétés électriques des couches se trouvent améliorées. Cependant, une augmentation excessive de la puissance de dépôt au delà de 120 W, conduit à une légère dégradation de l'orientation préférentielle (002) (qui se traduit par la diminution de l'intensité du pic (002) pour les couches déposées à 130 W) et par la suite la dégradation des propriétés électriques par la diminution de la mobilité électronique et la concentration des porteurs de charge et en conséquence l'augmentation de la résistivité électrique. Nous concluons d'après ces résultats que la valeur de 120 W est la puissance optimale de dépôt dans notre travail. [185]

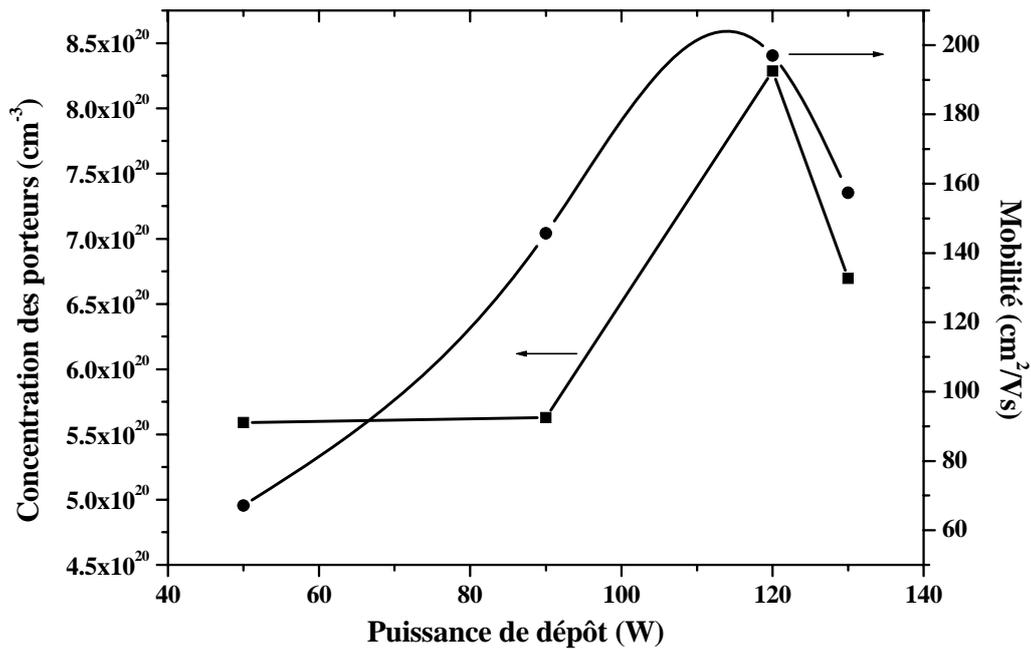


Figure IV.21 : Variation de la concentration et de la mobilité des porteurs de charge en fonction de la puissance de dépôt pour des couches de ZnO:Al déposées à des puissances allant de 50 à 130 W.

La variation de la résistivité électrique à basses températures dans la gamme 20-330 K est représenté sur la figure IV.22 . Il est bien clair que les couches déposées ne sont pas activées thermiquement. Un tel comportement est du à l'absence des états dans la bande interdite qui sont responsables de l'activité thermique de la conductivité à basses températures et/ou au déplacement du niveau de Fermi vers le bas de E_c ce qui explique donc l'augmentation de la concentration des porteurs et la diminution de la réflectivité. D'autre part on remarque, une réduction de la résistivité électrique avec l'augmentation de la puissance DC. Cet effet est du à l'amélioration de l'incorporation du dopant comme le confirme l'augmentation des porteurs libres (Fig. IV.21)

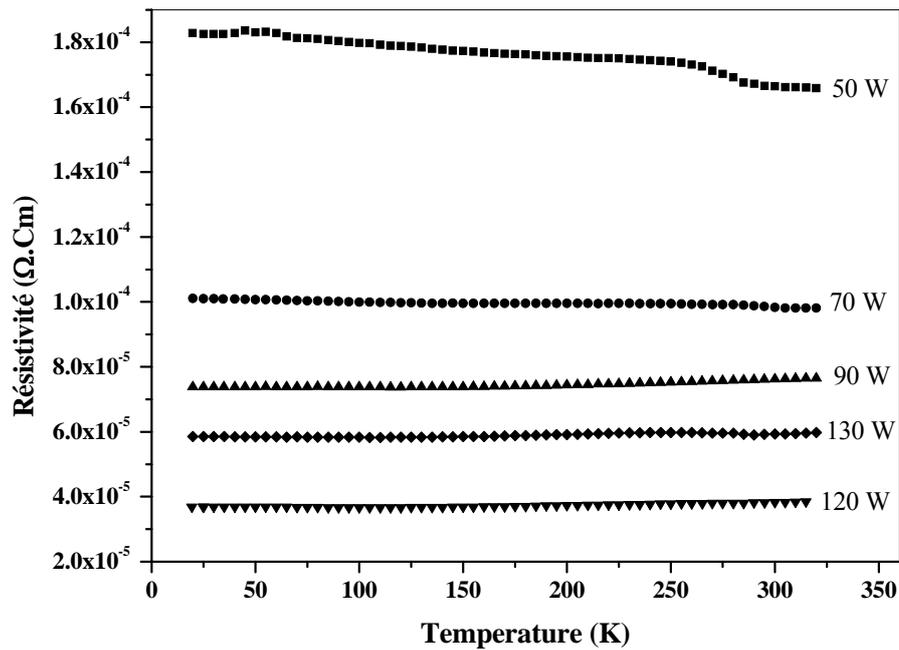


Figure IV.22: Variation de la résistivité à basses températures pour des couches ZnO:Al déposées à différentes puissances de dépôt comprises entre 50 et 130 W.

IV.3 Influence de l'épaisseur de la couche

IV.3.1 Propriétés structurales

La figure IV.23 montre les diffractogrammes des couches ZnO:Al déposées pour différents temps de dépôt et ayant des épaisseurs entre 414 et 1148 nm (la température du substrat et la puissance ont été fixées aux valeurs 330 °C et 120 W respectivement). Deux pics de diffraction ont été enregistrés pour des angles de diffraction 2θ de 34,4° et 72,5° qui correspondent aux pics (002) et (004) de la structure hexagonal wurtzite.

Il est clair que la cristallinité des couches ZnO:Al est améliorée avec l'augmentation de l'épaisseur comme il est indiqué par l'augmentation de l'intensité du pic (002) (tableau IV.3).

| <i>Temps de dépôt /mn</i> | 15 | 20 | 25 | 35 |
|------------------------------------|----------|----------|----------|----------|
| <i>Épaisseur /nm</i> | 413.7 | 753 | 931.8 | 1147.7 |
| <i>Intensité du pic (002) /u.a</i> | 13773.36 | 19028.11 | 25198.10 | 46784.99 |

Tableau IV.3 : variation de l'intensité du pic (002) en fonction de l'épaisseur.

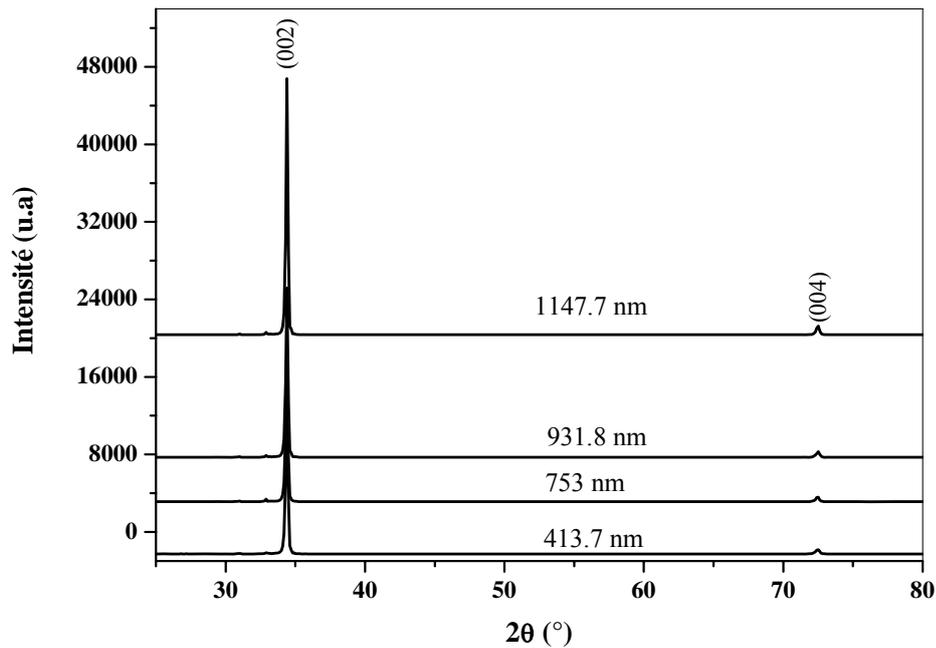


Figure IV.23: diffractogrammes de couches ZnO:Al de différentes épaisseurs.

Sur la figure IV.24 nous avons montré la variation de la taille des grains des couches ZnO:Al de différentes épaisseurs. La taille des grains augmente légèrement lorsque l'épaisseur de la couche passe de 413,7, à 753 nm puis elle diminue légèrement aussi pour la couche de 932 nm d'épaisseur.

Il a été montré qu'au début du processus de dépôt la cristallinité est faible, mais elle augmente rapidement avec l'augmentation de l'épaisseur des couches. Gardeniers et al. [186] et Knuyt et al.[187] ont rapporté que les couches ont tendance à minimiser leur énergie de surface durant le dépôt par la diffusion d'atomes, dans une fine couche superficielle, d'une cristallite particulière à une autre ayant une énergie de surface inférieure. En conséquence de ce processus, le grain avec la plus faible énergie de surface devient plus grand avec l'augmentation de l'épaisseur, alors que

la distribution de l'orientation à la surface évolue vers la direction correspondant à la direction cristallographique de l'énergie de surface la plus faible.

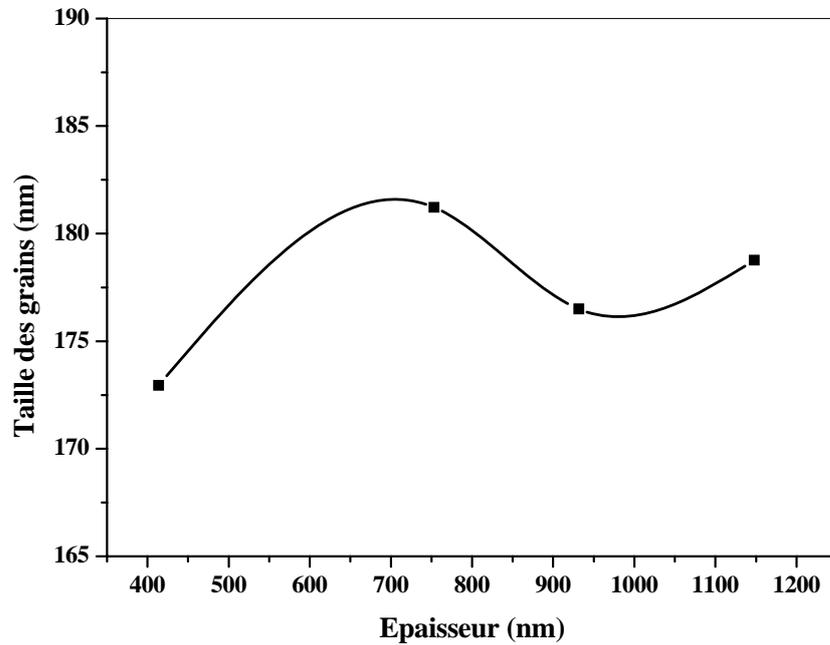


Figure IV.24 : Variation de la taille des grains en fonction de la puissance de dépôt pour des couches ZnO:Al de différentes épaisseurs allant de 413.7 à 1147.7 nm

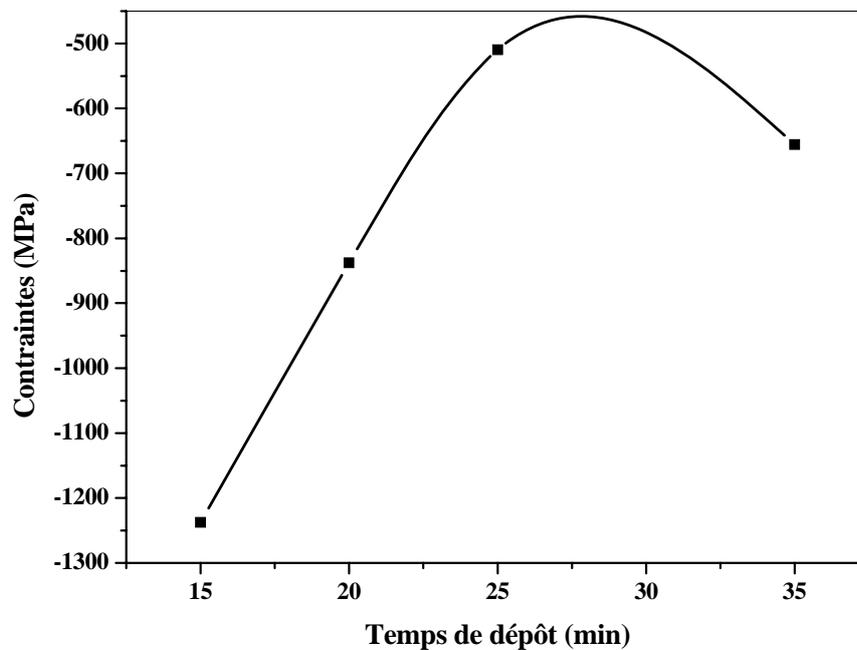


Figure IV.25 : Variation des contraintes dans les couches ZnO:Al en fonction du temps de dépôt.

Les premières couches sont toujours désordonnées et renferment un fort taux de contraintes donc le matériau déposé sera désordonné quelque soit la nature de la technique de dépôt adoptée.

Avec l'augmentation de l'épaisseur, le matériau commence à s'organiser. Lors de la croissance les adatoms retrouvent des atomes parents, ce qui facilite la croissance. Cette étape est souvent accompagnée par une augmentation de la taille des grains. Avec l'élargissement des grains ces derniers deviennent de plus en plus jointifs ce qui provoque l'apparition de contrainte. Avec l'augmentation de l'épaisseur les atomes occupent des sites plus appropriés et le matériau connaîtra une relaxation qui se traduit par la diminution de la contrainte compressive (Fig. IV.25).

IV.3.2 Propriétés morphologiques

L'effet de l'épaisseur sur l'état de surface des couches déposées est révélé par microscopie à force atomique. Les images AFM obtenues sont représentées sur la figure IV.26. Il est tout à fait clair que l'état de surface des couches est influencée par l'augmentation de l'épaisseur. Toutes les couches présentent des surfaces irrégulières. Les mesures de la rugosité (tableau IV.4) montrent que la couche ZnO:Al de 413.7 nm d'épaisseur est plus rugueuse que celle possédant la plus grande épaisseur (1147.7 nm). Ces morphologies de surface ont une application potentielle dans l'amélioration du piégeage de la lumière et particulièrement dans le domaine du photovoltaïque.

| Temps de dépôt (mn) | Epaisseur (nm) | Rugosité de surface (RMS) Sq (nm) |
|------------------------|-------------------|--------------------------------------|
| 15 | 413.7 | 7.51 |
| 30 | 946.3 | 5.41 |
| 35 | 1147.7 | 5.37 |

Tableau IV.4 : Variation de la rugosité de surface (RMS) avec l'épaisseur des couches

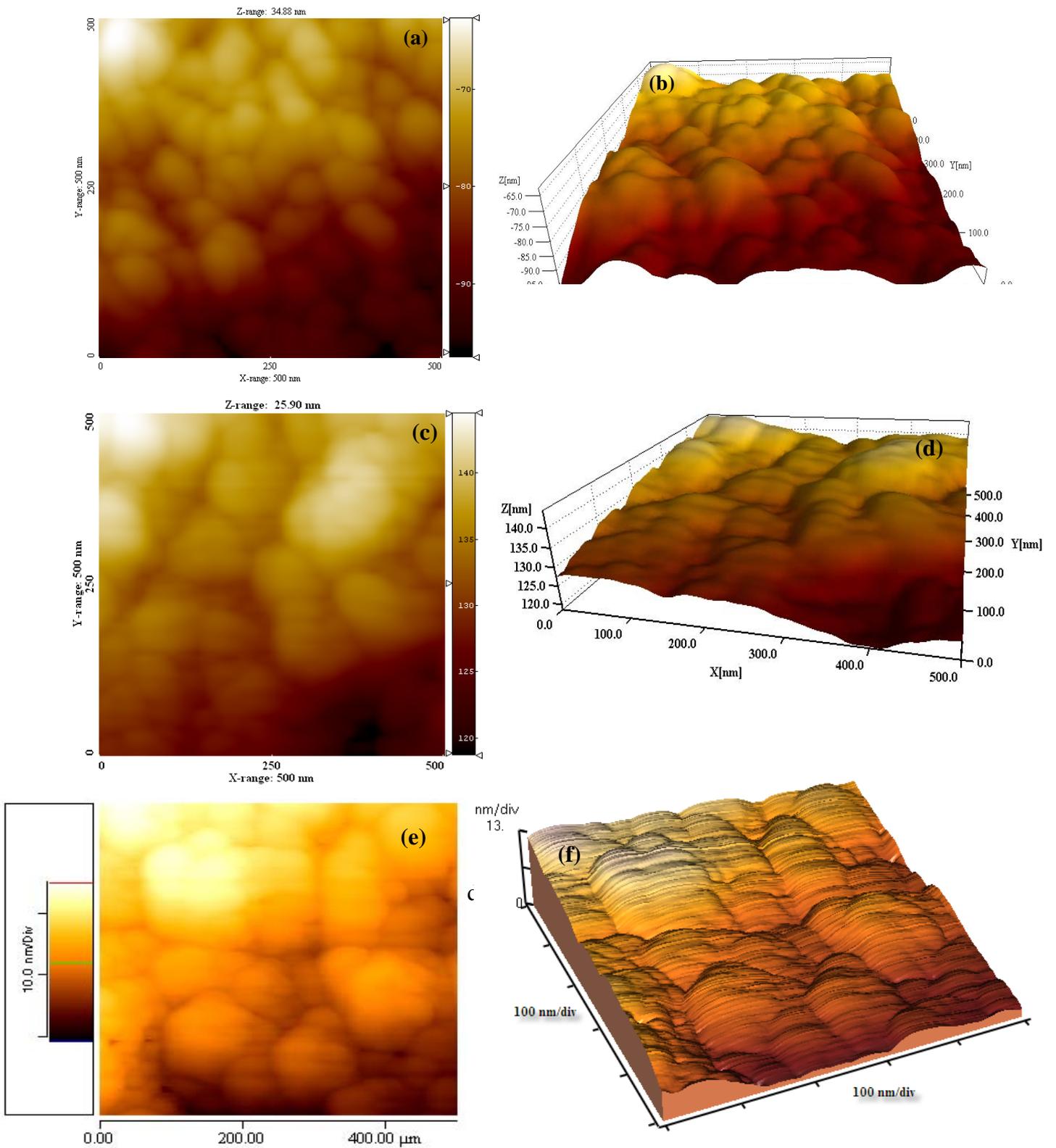


Figure IV.26 Images AFM 2D et 3D des couches ZnO:Al de différentes épaisseurs (a) et (b) 413.7 nm, (c) et (d) 946.3 nm, (e) et (f) 1147.7 nm.

IV.3.3 Propriétés optiques

La transmittance optique des couches ZnO:Al pour différentes épaisseurs est représentée sur la figure IV.27. La transmission s'annule en-dessous d'environ 336 nm. Cette coupure correspond au gap optique pour ce type de couches de ZnO dopé. Tous les photons d'énergie supérieure au gap (et donc tous les photons ayant une longueur d'onde inférieure à 336 nm) sont absorbés au lieu d'être transmis. En ce qui concerne les énergies inférieures au gap, et donc les longueurs d'onde (λ) supérieures à 336 nm, la transmission est à 90% jusqu'à environ 800 nm. Elle diminue ensuite pour $\lambda > 800$ nm. Cette diminution est due à l'absorption par les porteurs libres (les électrons dans le cas du ZnO:Al qui est de type n), qui a lieu à la fréquence plasma. La transmittance diminue d'une manière plus rapide pour les couches épaisses que pour les couches moins épaisses. Ceci est en bon accord avec la variation de la concentration des porteurs en fonction de l'épaisseur sauf pour l'échantillon le moins épais qui possède la plus grande concentration des porteurs. Par comparaison, le bord d'absorption est observé relativement à faible énergie pour les couches épaisses (figure insérée dans fig. IV.27).

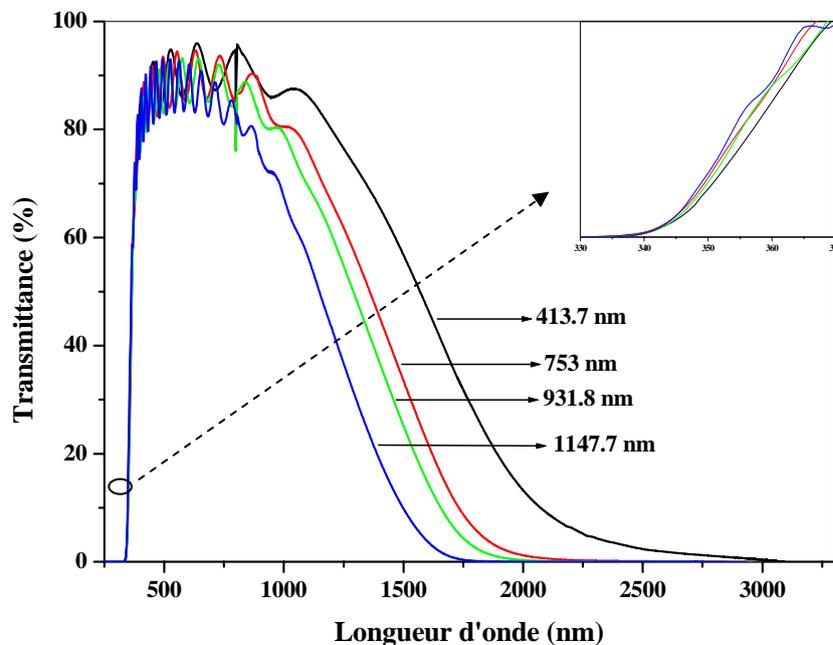


Figure IV.27 : Variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde de couches ZnO:Al de différentes épaisseurs.

Les spectres de réflectivité R présentés sur la figure IV.28 confirment la faible réflexion optique des couches ZnO:Al. La réflectivité est de l'ordre de 10 % dans le domaine visible. Elle diminue avec l'augmentation de la longueur d'onde dans la gamme 175 à 1500 nm. Cependant, les couches ZnO:Al présentent une augmentation de la réflectivité pour les longueurs d'onde supérieures à 1500 nm. L'augmentation de la réflectivité IR avec l'épaisseur peut être expliquée en terme de la variation du produit de l'épaisseur, la concentration des porteurs et la mobilité selon le modèle classique de Drude (équation IV.2).

Comme nous l'avons déjà vu, selon ce modèle, la réflectivité IR augmente lorsque le produit $d.N.\mu$ augmente. Sur la même figure nous avons représenté la variation de ce produit en fonction de l'épaisseur. Cette variation du produit explique le comportement de la réflectivité infrarouge en fonction de l'épaisseur.

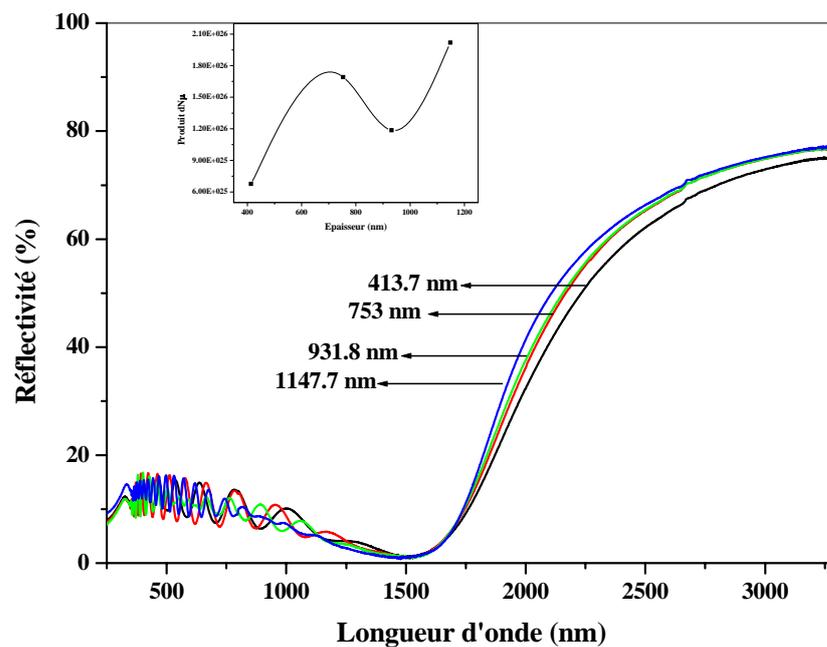


Figure IV.28 : Variation de la réflectivité en fonction de la longueur d'onde de couches ZnO:Al de différentes épaisseurs.

La figure IV.29 montre la variation du gap optique des couches ZnO:Al en fonction de l'épaisseur. A partir de cette figure, nous constatons une augmentation du gap optique de 3,302 à 3,390 eV quand l'épaisseur augmente de 413,7 à 1147,7 nm. L'augmentation du gap optique avec l'épaisseur est probablement provoqué par la variation de la taille des grains car l'échantillon qui est composé de cristallite de faible taille présente la plus faible valeur du gap est le même possédant la plus grande valeur de la taille des grains.

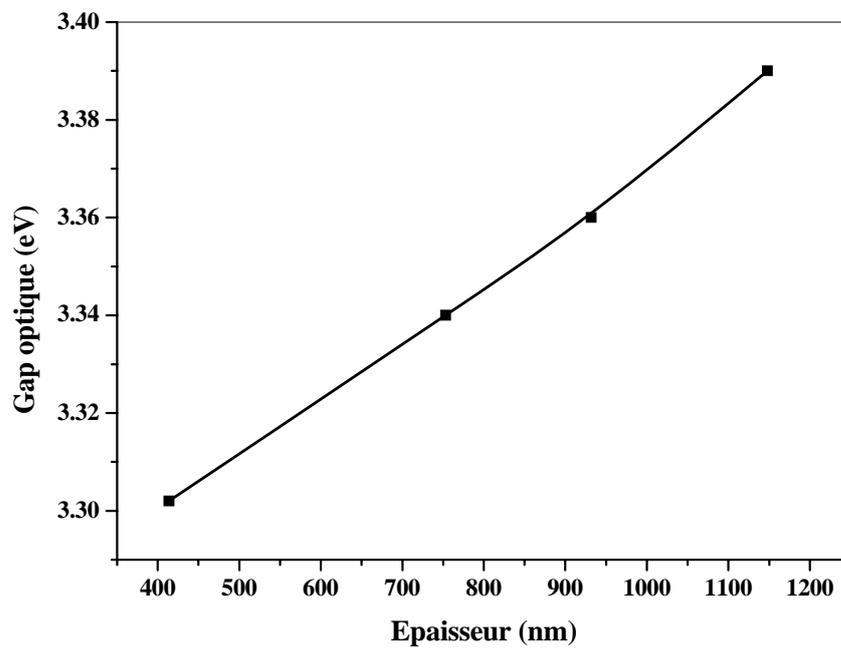


Figure IV.29 : Variation du gap optique des couches de ZnO:Al en fonction de l'épaisseur.

IV.3.4 Propriétés électriques

La résistivité électrique des échantillons ZnO:Al de cette série est représentée sur la figure IV.30. Comme on peut le constater, les couches ZnO:Al présentent une faible résistivité. La valeur minimale enregistrée est de $2,8 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ pour l'échantillon de 753 nm d'épaisseur.

De plus, la résistivité diminue avec l'augmentation de l'épaisseur lorsque ce dernier varie de 413,7 à 753 nm, puis elle augmente jusqu'à une valeur de $4,9 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ pour une épaisseur de 931,8 nm ensuite elle diminue de nouveau jusqu'à la valeur de $3,6 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$.

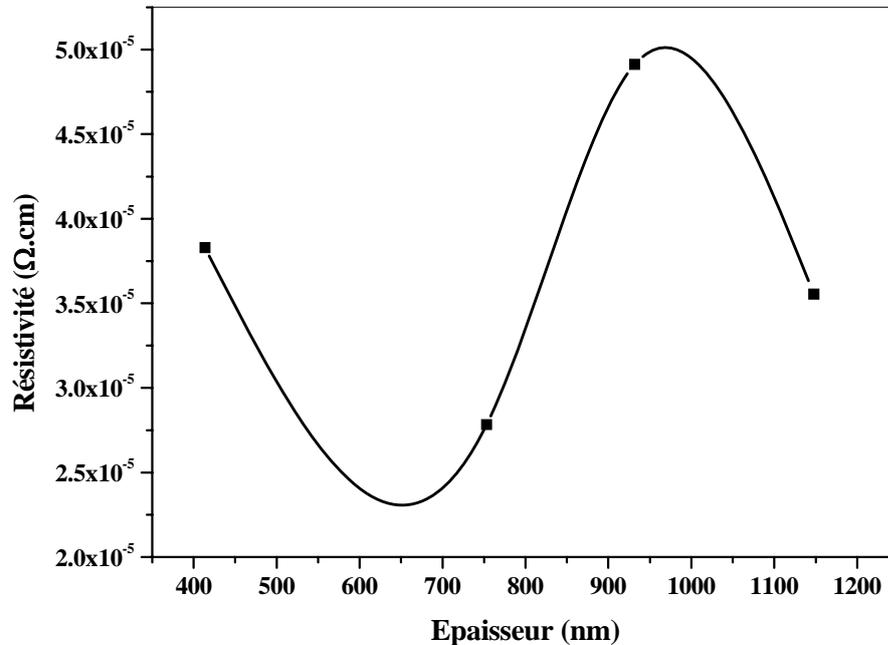


Figure IV.30 : Variation de la résistivité en fonction de l'épaisseur des couches de ZnO:Al.

La diminution de la résistivité avec l'augmentation de l'épaisseur est due à l'amélioration de la cristallinité, qui se traduit par l'augmentation de la taille des grains comme nous l'avons vu précédemment et donc la diminution des joints de grains et par conséquent l'augmentation de la mobilité des porteurs de charge. Cependant l'augmentation de la résistivité dans la gamme des épaisseurs entre 753 et 931,8 nm est due à l'accroissement de la densité des joints de grains suite à la diminution de la taille des grains dans la même gamme d'épaisseurs comme il a été montré en haut. De plus, la mobilité des porteurs de charge diminue dans cet intervalle (fig. IV.31) ce qui confirme l'interprétation donnée ci-dessus. Dans le dernier intervalle d'épaisseur la diminution de la résistivité est interprétée par l'augmentation de la mobilité électronique.

De plus, la mesure de la rugosité de surface des échantillons déposés pour 15, 30 et 35 mn montre que cette dernière diminue avec l'augmentation de l'épaisseur. Par conséquent le nombre

des pièges de l'oxygène diminue suite à la diminution de la surface effective. Ceci défavorise l'adsorption de l'oxygène et fait augmenter la conductivité ce qui explique les valeurs de la résistivité enregistrées pour ces couches ZnO:Al déposées.

Nous avons également constaté une diminution de la concentration des porteurs de charge avec l'épaisseur jusqu'à une épaisseur de 753 nm puis elle augmente de nouveau (Fig. IV.31). La diminution de la concentration des électrons est probablement due à la dispersion des porteurs dans les joints de grains ou au fait que les atomes de Al ont ségrégué dans les joints de grains et jouant ainsi le rôle de centres de dispersion par la formation de Al_2O_3 [187]. Cependant l'augmentation de la concentration des électrons avec l'épaisseur peut être expliquée en terme de l'amélioration de l'incorporation du dopant et des atomes de Zn en excès.

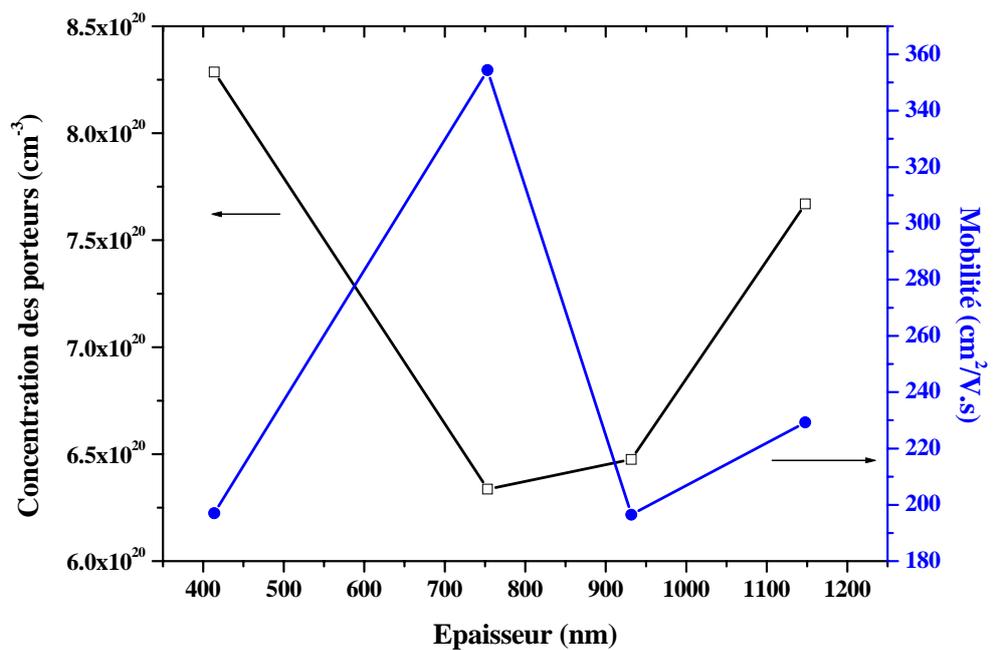


Figure IV.31 : Variation de la concentration et de la mobilité des porteurs de charge en fonction de l'épaisseur des couches de ZnO:Al.

De même que pour les deux séries précédentes, les mesures électriques à basses températures indiquent que même l'augmentation de l'épaisseur des couches ZnO:Al ne stimule pas l'activation thermique (Fig. IV.32). Cependant, la résistivité varie avec l'épaisseur sur toute la gamme de température 20-330 K. un résultat qui est conforme avec la variation de la concentration des porteurs de charge libres et la mobilité.

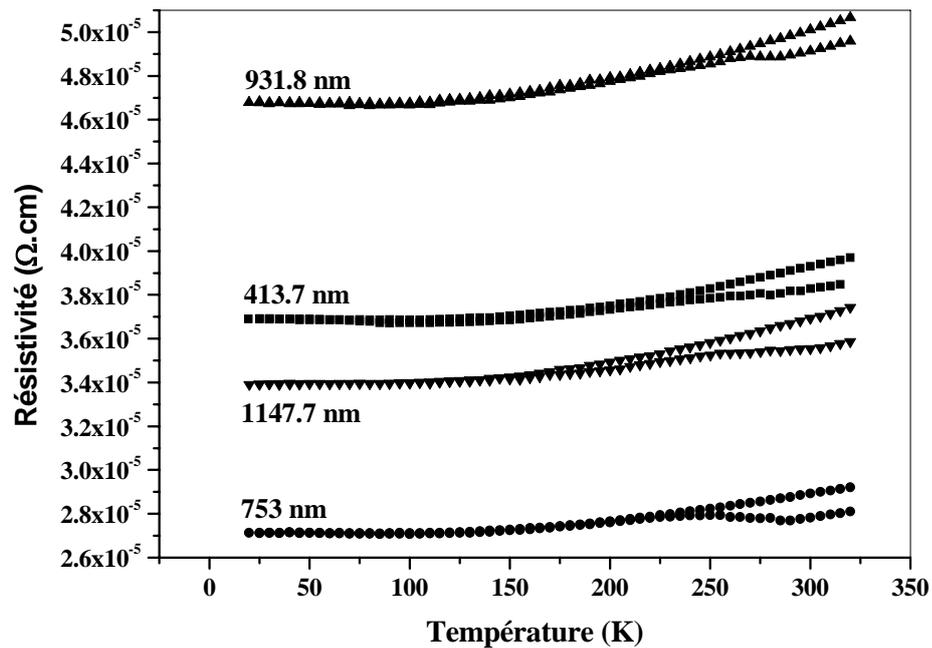


Figure IV.32 : Variation de la résistivité à basse température pour des couches ZnO:Al de différentes épaisseurs.

IV.4 Influence de l'addition d'azote :

Bien que l'azote a été considéré comme le meilleur candidat pour le dopage de type p du ZnO, il est bien connu que l'azote présente une faible solubilité dans ce matériau. Par conséquent, il est nécessaire de trouver des méthodes qui peuvent augmenter la limite de solubilité de l'azote dans le ZnO. Dans ce but, une méthode de codopage donneur-accepteur a été proposée pour préparer des couches transparentes de ZnO de type p.

IV.4.1 Propriétés structurales

La figure IV.33 montre les diffractogrammes des couches ZnO dopées en Al en présence de l'azote gazeux dans l'enceinte de dépôt. Pareillement aux couches minces ZnO:Al des séries précédentes, ces couches présentent une croissance préférentielle suivant la direction (002) dont le pic (002) est le seul pic présent sur tous les diffractogrammes quelque soit le pourcentage d'azote dans l'enceinte de dépôt. De plus, aucun pic relatif à Al_2O_3 ou Zn_3N_2 ou AlN n'a été observé. Donc les couches codopées en aluminium et azote gardent la même structure wurtzite du ZnO. D'autres part on note une diminution de l'intensité du pic avec l'augmentation du taux d'azote de 0 à 2 % ensuite elle augmente pour un taux de 5 % mais sans atteindre le niveau de celle sans ajout d'azote et elle diminue de nouveau pour un pourcentage de 7,5 % (voir figure dedans). On remarque également, que le pic (002) apparaît à la même angle 2θ de $34,4^\circ$ pour les pourcentages d'azote compris entre 0 et 5 %. Avec l'augmentation du pourcentage d'azote dans l'enceinte, on remarque un décalage du pic vers les petites angles. Selon la loi de Bragg, ce décalage implique une augmentation du paramètre de maille. Ceci est du à l'incorporation de l'azote dans les sites interstitiels du ZnO. L'incorporation de l'azote dans les films de ZnO est limitée par le phénomène de la limite de solubilité de ce dernier dans le réseau cristallin du ZnO.

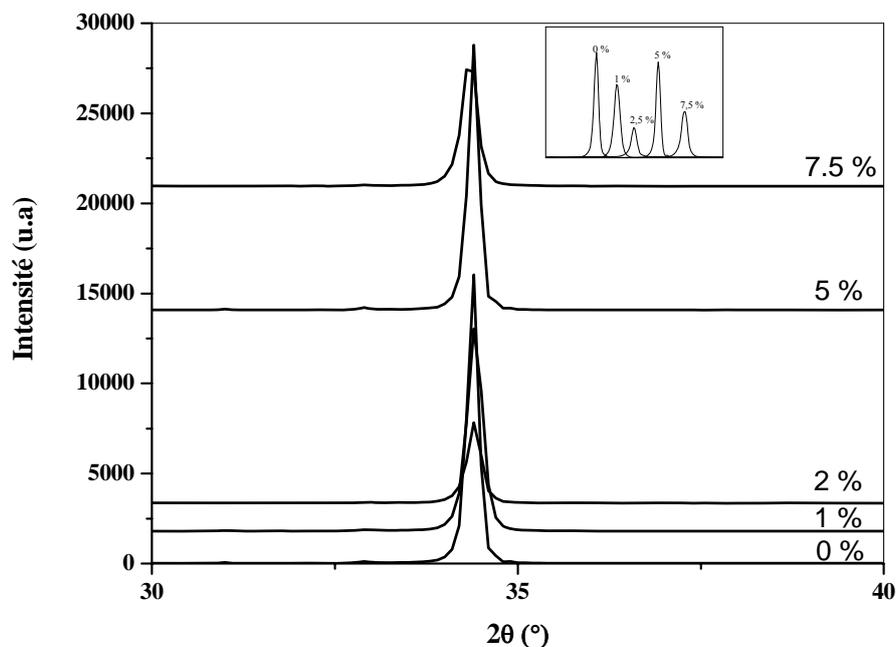


Figure IV. 33 : diffractogrammes de couches ZnO:Al déposées avec différents taux d'azote entre 0 et 7,5 %.

Dans les couches de ZnO:Al qui ont connu une diminution de l'intensité du pic (002), il peut être postulé qu'une partie des atomes d'azote ont occupé les sites de l'oxygène conduisant ainsi à un décalage des pics (002) et par conséquent, la qualité cristalline a été diminuée [188].

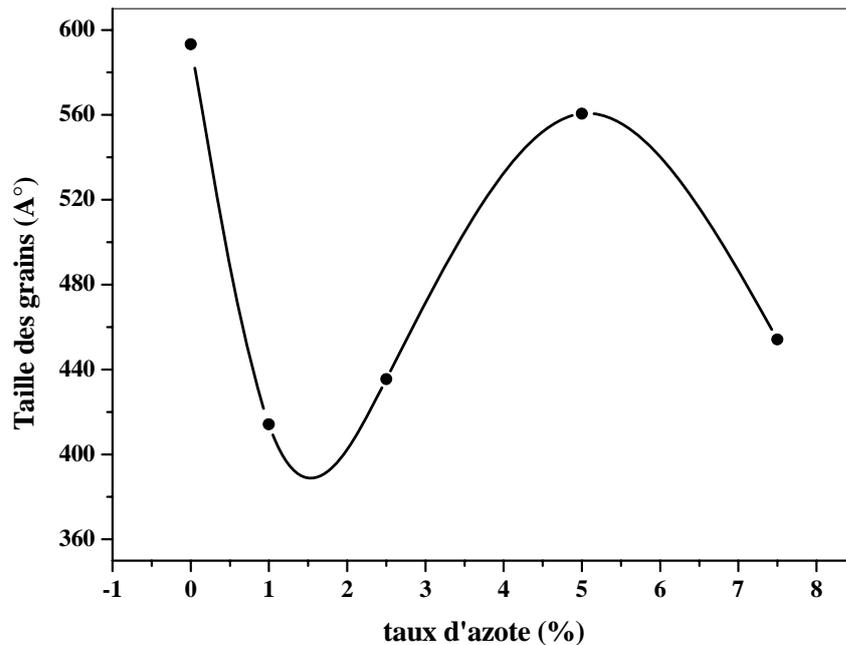


Figure IV.34 : Variation de la taille des grains en fonction du taux d'azote.

Sur la figure IV.34 nous avons représenté la variation de la taille des grains en fonction du taux d'azote dans la chambre de dépôt. La taille des grains de cette série varie entre 41,4 et 59,3 nm. Elle passe de la valeur maximale en absence d'azote à la valeur minimale pour un ajout d'azote de 1 % dans l'enceinte. Ensuite elle commence à croître en augmentant davantage l'azote dans l'enceinte jusqu'à ce qu'elle passe par un maximum pour un taux de 5 % mais ce maximum est inférieur à la taille en 0 % d'ajout. Puis elle diminue jusqu'à la valeur de 45,4 nm. La diminution de la taille des grains avec le taux d'azote est probablement expliquée par la dégradation de la qualité cristalline des couches comme le montre la diminution de l'intensité du pic (002) et ceci est dû à l'incorporation des atomes d'azote dans les sites des atomes de zinc (substitution).

| Elément | N | O | Zn | Al |
|-------------------|------|------|------|------|
| Rayon ionique (Å) | 1.71 | 1.40 | 0.74 | 0.54 |

Tableau IV.5 : Rayon ionique des différents éléments présents dans les couches ZnO codopées en Al et N.

Cependant l'augmentation de la taille des grains entre 1 et 5 % d'azote est probablement causé par l'incorporation de l'azote dans des sites interstitiels ou les lacunes de zinc ou en substitution dans les sites des atomes d'oxygène. Nous pouvons également expliquer la diminution de la taille au delà de 5 % d'azote par la croissance de films non stœchiométrique suite au taux d'azote incorporé ce qui détruit la qualité cristalline des couches [189].

A faible taux, l'azote introduit permet la relaxation du réseau (Fig. IV.35) . Mais en augmentant le taux d'azote et vu la taille de ce dernier (tableau IV.5), l'incorporation de l'azote provoque de nouveau une distorsion du réseau qui se traduit par l'apparition à nouveau des contraintes compressives.

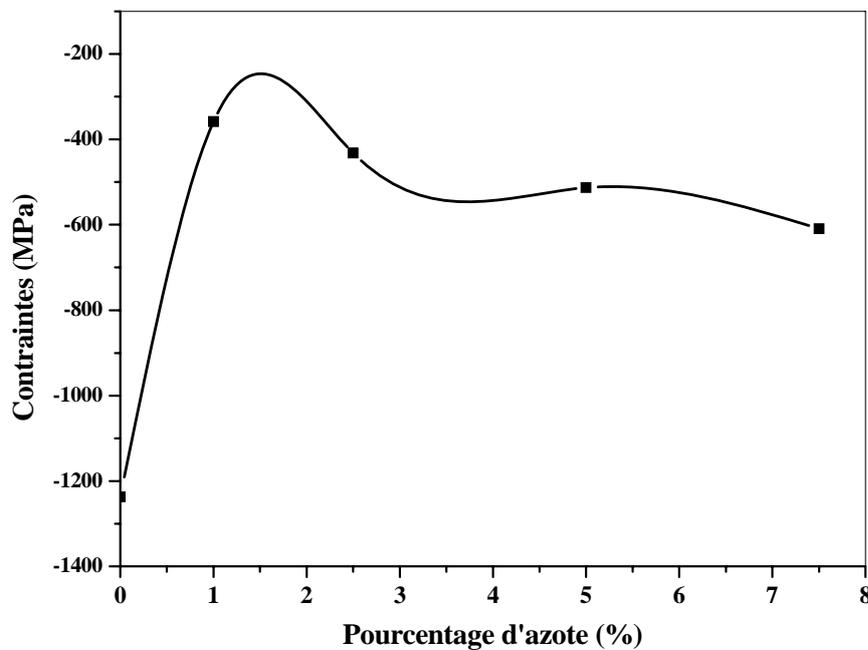


Figure IV.35 : Variation des contraintes dans les couches ZnO:Al en fonction du taux d'azote.

IV.4.2 Propriétés optiques

La figure IV.36 présente la variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde pour des échantillons préparés à différents taux d'azote. Les couches obtenues sont fortement transparentes avec une transmittance autour de 90 % jusqu'à presque 1000 nm ensuite elle diminue avec la longueur d'onde. Nous constatons également que la transmittance maximale n'est pas influencé par le taux d'azote ajouté dans la gamme des longueurs d'onde du visible. Cependant au-delà de 1000 nm, nous remarquons une nette influence du taux d'azote.

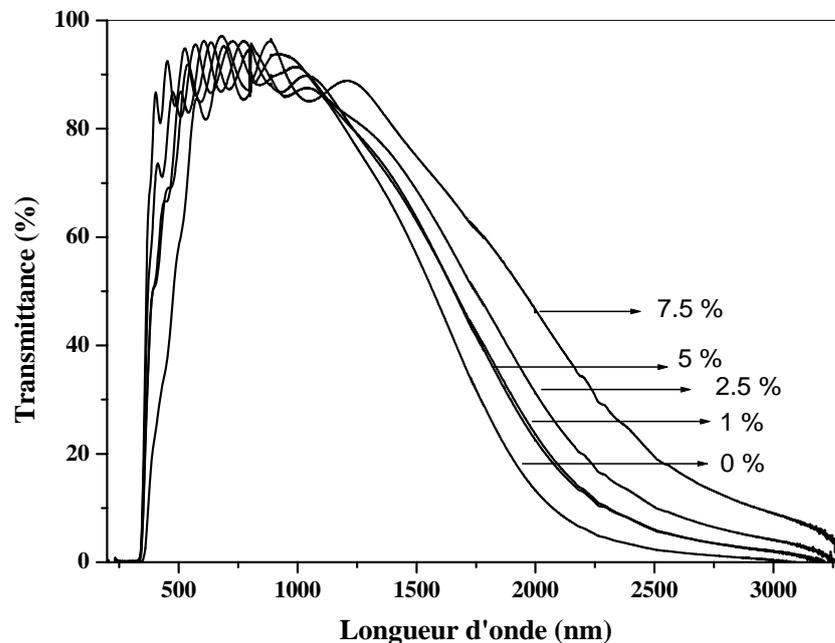


Figure IV.36 : Variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde des Couches de ZnO :Al déposées à différents taux d'azote.

Les spectres de réflectivité R présentés sur la figure IV.37 confirment la faible réflexion optique des couches ZnO:Al déposées à différents taux d'azote. La moyenne de la réflectivité est un peu plus de 10% dans le domaine visible. Cependant, la réflectivité des couches ZnO:Al codopé avec de l'azote, présente une augmentation pour les longueurs d'onde supérieures à 1500 nm. De plus les films avec plus d'azote reflètent plus que les films les moins azotés.

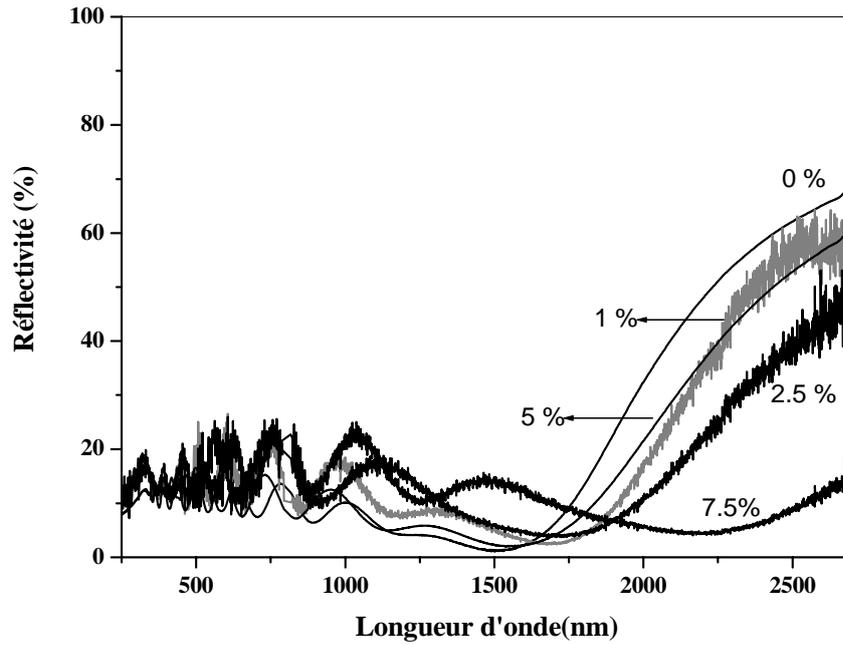


Figure IV.37 : Variation de la réflectivité en fonction de la longueur d'onde des couches de ZnO:Al déposés à différents taux d'azote.

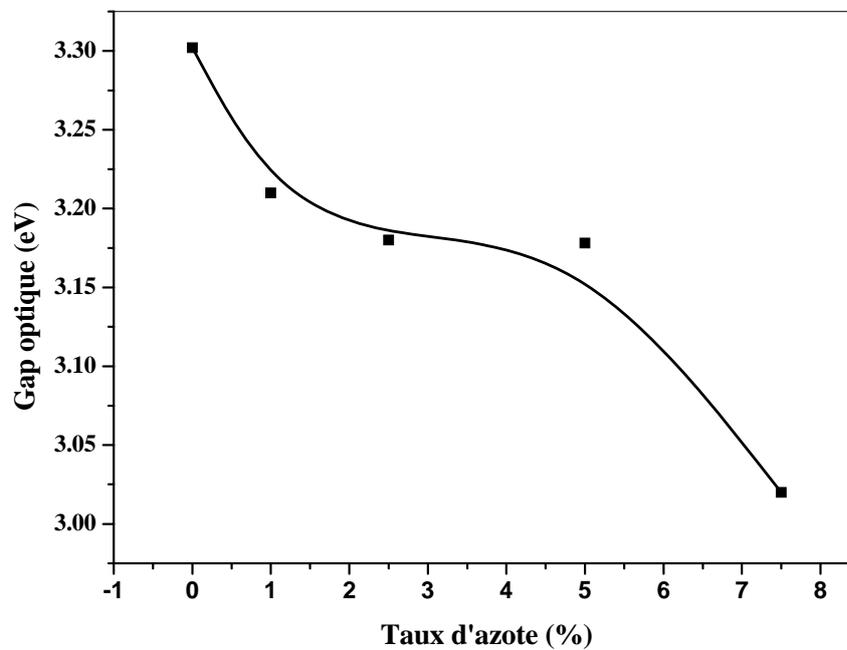


Figure IV.38 : Variation du gap optique en fonction du taux d'azote.

La figure IV.38 montre la variation du gap optique des couches ZnO:Al en fonction du taux d'azote. A partir de cette figure, nous constatons une diminution du gap optique de 3,302 à 3,02 eV quand le taux d'azote augmente de 0 à 7,5 % .

La diminution du gap optique avec l'augmentation du taux d'azote est probablement provoqué par la diminution de la concentration des porteurs de charge et l'augmentation de la résistivité.

IV.4.3 Propriétés électriques

la variation de la résistivité des couches ZnO:Al déposées à différents taux d'azote est schématisée sur la figure IV.39. Comme on peut le constater, les couches ZnO:Al présentent une faible résistivité de l'ordre de 10^{-4} Ω cm. La valeur minimale enregistrée est de $3,8 \cdot 10^{-5}$ Ω .cm pour l'échantillon préparé sans ajout d'azote. De plus, la résistivité augmente avec le taux d'azote dans l'intervalle entre 0 et 2,5 % ensuite elle diminue légèrement pour la valeur de 5 % pour augmenter de nouveau et atteindre sa valeur maximale de $5,24 \cdot 10^{-4}$ Ω cm .

La conduction électrique dans le ZnO est dominée par les électrons générés par les lacunes O^{2-} et les atomes de Zn en sites interstitiels. Cependant, la conductivité dans les couches ZnO:Al est mieux que celle du ZnO suite à la présence des ions Al^{3+} en sites substitutionnels de Zn^{2+} [184]. l'augmentation de la résistivité avec le taux d'azote est due à la réduction de la qualité cristalline

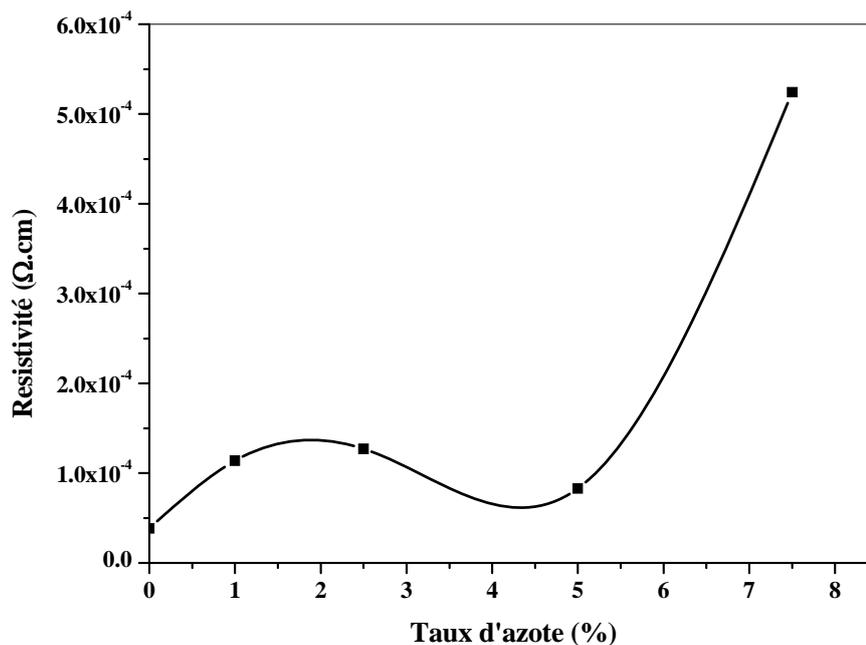


Figure IV.39 : Variation de la résistivité en fonction du taux d'azote.

et la compensation des charges générées par Al par l'incorporation des atomes d'azote.

Bien que l'effet d'azote dans les couches est bien évident, aucune conversion de la conductivité vers le type p n'a été observée. Pearton et al [190] ont rapporté le dopage du ZnO avec de l'azote gazeux. Un plasma RF a été utilisé pour fractionner le N₂. ils ont montré l'incorporation de l'azote dans le réseau du ZnO, cependant aucun comportement de type p n'a été obtenu par les mesures de l'effet Hall. Ce qui suggère l'incorporation des complexes de compensation dans la couche en croissance. Des résultats similaires ont été rapporté par d'autres auteurs [191]. L'absence du comportement de type p dans le ZnO dopé en azote est interprété théoriquement par la formation de complexes N-N [192] qui introduisent des centres de compensation. De ce fait, il apparaît nécessaire d'utiliser des atomes N isolés pour la substitution à fin d'avoir des états accepteurs, c.-à-d. utiliser des entités qui contiennent un seul atome d'azote par entité (NO, NO₂,...) caractérisées par des énergies de dissociation inférieures à celle de l'azote gazeux (9,9 eV) [190].

La mesure de la résistivité à basses températures pour les couches déposées sous différents taux d'azote, montrent que la résistivité est presque constante dans toute la gamme de température allant de 20 à 320 K pour les échantillons déposés avec des taux d'azote entre 0 et 5 %.

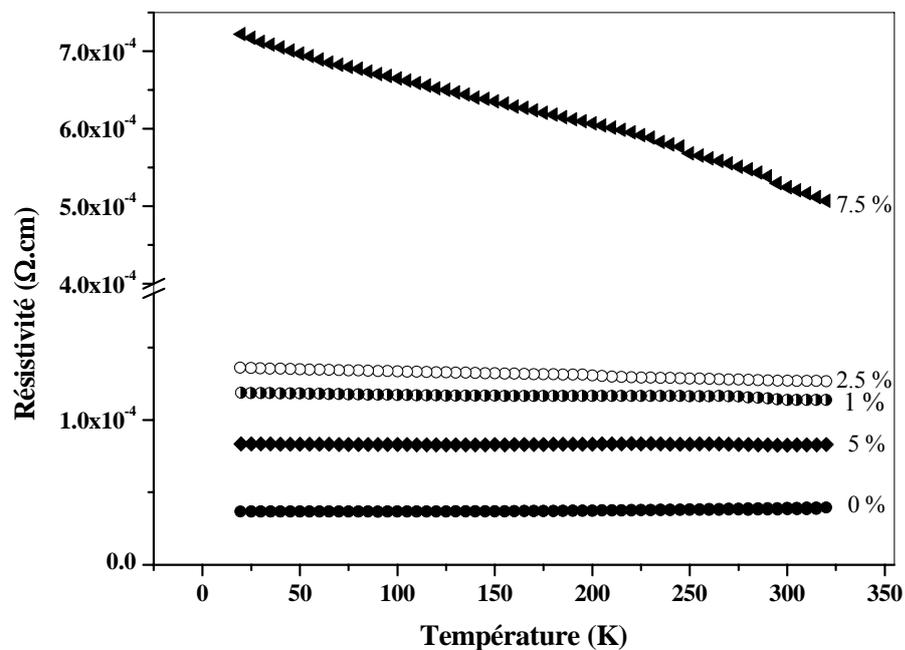


Figure IV.40 : Variation de la résistivité à basses température pour des couches de ZnO:Al déposées avec différents taux d'azote.

Cependant, une diminution remarquable de la résistivité avec la température a été observé pour l'échantillon déposé à 7 % d'azote. Cette activité peut être due à l'apparition de niveaux d'énergie dans la bande interdite associés à l'azote. La présence de ces niveaux reste à confirmer par des mesures de photoluminescence.

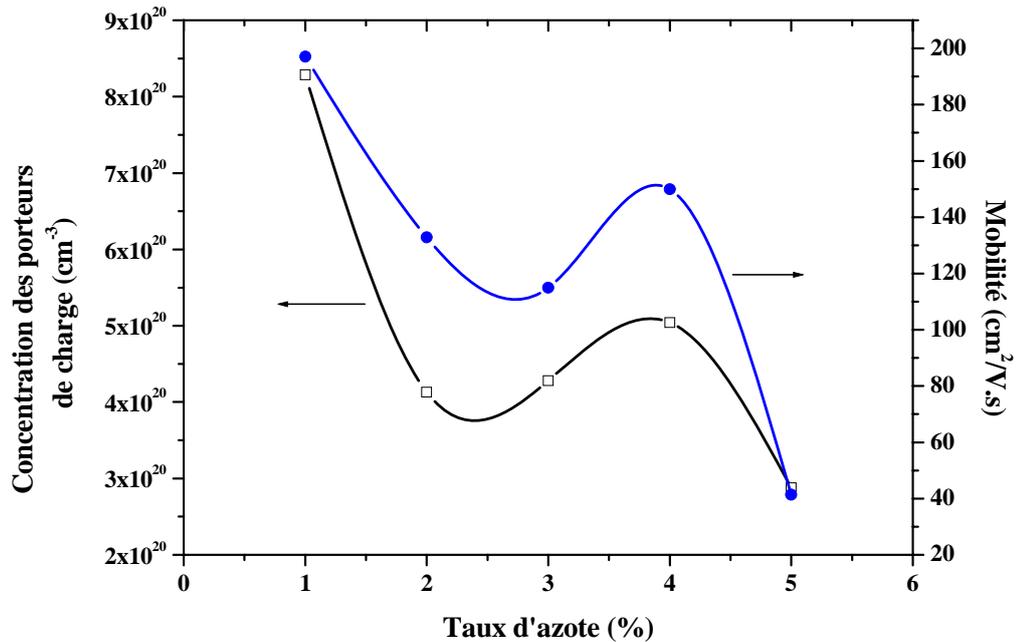


Figure IV.41 : Variation de la concentration et la mobilité des porteurs de charge en fonction du taux d'azote.

La figure IV.41 montre la variation de la concentration des porteurs de charges et leur mobilité en fonction du taux d'azote dans l'enceinte de dépôt. Il est clair que la concentration et la mobilité des porteurs diminuent avec l'augmentation du taux d'azote dans la gamme de 0 à 2,5 % ensuite les deux propriétés connaissent une augmentation mais elles restent inférieures aux valeurs que présente la couche sans addition d'azote.

Dans le cas où le taux d'azote est compris entre 0 et 2,5 % la taille des grains a connu une diminution (avec une légère augmentation au point 2,5 %) donc la densité des joints de grains a augmenté à son tour et par conséquent les centres de piégeage augmentent ce qui fait diminuer la

mobilité des porteurs de charge. Cependant, l'augmentation de la mobilité pour un taux d'azote de 5 % est également expliquée par l'augmentation de la taille des grains pour la même concentration. La chute de la mobilité au point 7,5 % d'ajout d'azote est en bon accord avec la diminution importante de la taille des grains pour cette concentration de 10 nm environ. Le comportement de la concentration des porteurs est également expliqué par la dispersion aux joints de grains et la compensation des porteurs libres en incorporant l'azote et probablement aussi à la ségrégation des atomes donneurs de Al dans les joints de grains.

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette thèse, entrant dans le cadre de la science des matériaux, nous a permis de mieux comprendre l'évolution des propriétés physiques de l'oxyde de zinc en couches minces en fonction des conditions de préparation. Dans ce contexte, nous avons adopté une approche expérimentale basée sur deux objectifs principaux. Le premier consiste en la maîtrise de la préparation des couches transparentes et conductrices et le second c'est d'étudier les effets des paramètres modulables de la pulvérisation magnétron sur les différentes propriétés des couches déposées.

Notre intérêt s'est porté, en premier temps, sur l'influence de la température de substrat. Les résultats obtenus montrent que les propriétés des films sont fortement influencé par la température.

Une élévation de la température de substrat de 150 à 370 °C montre que la structure cristalline reste la même et que les couches gardent leurs orientation préférentielle suivant la direction (002) mais la taille des grains de ces couches d'oxyde de zinc dopées à l'aluminium augmente de 10 à 59 nm. Ce résultat est interprété par une coalescence de grains de petite taille qui est favorisée par l'accroissement de la température de substrat. De plus, les mesures AFM montrent que la rugosité des couches ZnO:Al diminue avec la température de substrat. Ceci est expliqué en terme d'augmentation de l'énergie fournie aux atomes arrivant à la surface avec la température. Dans la gamme de température entre 150 et 330 °C, le matériau subit une contrainte compressive qui peut être due à la dynamique des atomes sous l'effet de la température. Les atomes sont mobiles sans atteindre l'équilibre stable. Au-delà de 330 °C, le matériau commence à se relaxer.

En général, les couches ZnO:Al présentent une faible résistivité, avec une valeur minimale de $3.0 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ enregistrée pour l'échantillon préparé à une température de substrat de 370 °C. De plus, nous avons trouvé que la résistivité diminue avec l'augmentation de la température de substrat. Cette diminution est causée par l'amélioration de la cristallinité, la concentration et la mobilité des porteurs de charge. Nous notons également que toutes les couches sont fortement transparentes avec une transmittance qui atteint les 90 % dans le domaine visible avec un gap optique croissant.

Les couches ZnO:Al déposées à différentes puissances présentent aussi une structure identique de type wurtzite. Nous avons constaté que la taille moyenne des grains des couches ZnO:Al augmente de 46 nm à 65 nm avec la puissance de déposition . Ce résultat est en rapport avec l'augmentation de l'énergie des atomes éjectés avec la puissance conduisant ainsi à une amélioration de la cristallinité.

Le nombre des ions d'argon Ar^+ bombardant le substrat croissant avec la puissance est à l'origine de la variation des contraintes dans nos films.

L'augmentation de la puissance de dépôt, permet aux particules du plasma d'acquérir une énergie cinétique élevée et le phénomène de repulvérisation de la couche déposée peut avoir lieu. Pour cette raison la surface des couches déposées à puissance élevée est d'autant plus rugueuse que celle des couches déposées à faible puissance. Nous avons également constaté que les couches obtenues sont fortement transparentes avec une transmittance autour de 90 % et que sa valeur maximale n'est pas influencée par la puissance de dépôt.

L'augmentation du gap optique entre 3,17 et 3.30 eV pour les couches ZnO:Al de la série en puissance est principalement due à deux phénomènes compétitifs. Le premier phénomène est l'effet de remplissage de bandes connu sous le nom de l'effet Burstein-Moss et le deuxième phénomène est relatif aux effets multi-corps tels que l'énergie d'échange des interactions électron-électron et/ou électron-impureté. La résistivité a connu une diminution importante de $1,66 \cdot 10^{-4}$ à $3,83 \cdot 10^{-5} \Omega \text{ cm}$ pour des puissance entre 50 et 120 W.

La cristallinité des couches ZnO:Al est améliorée avec l'augmentation de l'épaisseur. La taille des grains augmente légèrement lorsque l'épaisseur de la couche passe de 418 à 753 nm. Toutes les couches présentent des surfaces irrégulières. Les mesures de la rugosité montrent que la couche ZnO:Al de 413.7 nm d'épaisseur est plus rugueuse que celle possédant la plus grande épaisseur (1147.7 nm).

les couches ZnO:Al de cette série présentent une faible résistivité. La valeur minimale enregistrée est de $2.8 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$. La résistivité diminue avec l'augmentation de l'épaisseur lorsque ce dernier varie de 413,7 à 753 nm, puis elle augmente jusqu'à une valeur de $4,9 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ pour une épaisseur de 931,8 nm ensuite elle diminue de nouveau jusqu'à la valeur de $3,6 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$. La diminution de la résistivité avec l'augmentation de l'épaisseur est due à

l'amélioration de la cristallinité, qui se traduit par l'augmentation de la taille des grains. Cependant l'augmentation de la résistivité dans la gamme des épaisseurs entre 753 et 931,8 nm est due à l'accroissement de la densité des joints de grains.

Nous avons également constaté une augmentation du gap optique de 3,30 à 3,36 eV quand l'épaisseur passe de 413,7 à 931,8 nm. L'augmentation du gap optique avec l'épaisseur est expliquée par la variation de la taille des grains.

Avec l'élargissement des grains ces derniers deviennent de plus en plus jointifs ce qui provoquent l'apparition de contrainte. Avec l'augmentation de l'épaisseur les atomes occupent des sites plus appropriés et le matériau connaîtra une relaxation qui se traduit par la diminution de la contrainte compressive.

L'azote est considéré comme le meilleur candidat pour le dopage de type p du ZnO, sauf qu'il présente une faible solubilité dans le réseau de ce dernier. Par conséquent, il est nécessaire de trouver des méthodes qui peuvent augmenter la limite de cette solubilité. Dans ce but, il est proposé une méthode de codopage de type donneur-accepteur. Les couches codopées en aluminium et azote gardent la même structure wurtzite du ZnO. Il peut être postulé qu'une partie des atomes d'azote ont occupé les sites de l'oxygène, conduisant ainsi à un décalage des pics (002) et par conséquent, une diminution de la qualité cristalline. La taille des grains de cette série varie entre 41,4 et 59,3 nm. La résistivité augmente avec le taux d'azote utilisé dans le mélange plasma dans l'intervalle 0 et 2,5 %, elle diminue légèrement à la valeur de 5% pour augmenter de nouveau jusqu'à sa valeur maximale de $5,24 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ cm}$.

A faible taux, l'azote introduit permet la relaxation du réseau. Mais en augmentant le taux d'azote et vu la taille de ce dernier, l'incorporation de l'azote provoque de nouveau une distorsion du réseau qui se traduit par l'apparition à nouveau des contraintes compressives.

Les couches ZnO:Al préparées présentent une faible réflexion optique est une surface plus ou moins rugueuse ce qui les rendent très adaptées pour une application de contact supérieur dans les cellules solaires en couches minces.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] B.Rogier, "Couches minces de zircone sur polymères : propriétés adhésives et interfaciales", thèse de doctorat, Univ. Haute Alsace, Mulhouse (1998).
- [2] http://perso.orange.fr/michel.hubin/physique/couche/chap_cm5.htm.
- [3] D. Dieumegard, "Le vide, les couches minces", **35**, 204, 317(1980).
- [4] P. Sigmund, "Sputtering by particle bombardment", ed. R.Berisch, Springer-verlag, Berlin Heidelberg NewYork, 9(1981).
- [5] P. Sigmund, Phys. Rev. **184**, 383(1969).
- [6] G. Blaise et C. Coudray, "Pénétration des ions dans les solides, le vide, les couches minces, les arcs", 17(1985).
- [7] H. H. Andersen and H.L. Bay, " Sputtering by ion bombardment", ed. R. Berisch, Springer –verlag, Berlin Heidelberg New York, 145(1981).
- [8] V. Guilbaud, "Contribution à l'étude de la métallisation des isolants par pulvérisation cathodique magnétron", thèse de doctorat, Univ. de Limoges, Limoges (1992).
- [9] D.E. Harrison and G.D. Magnuson, Phys. Rev., **122**, 1421(1961).
- [10] N. Laegrid, G.K. Wehrner and B. Meckel, J. Appl. Phys., **30**, 347(1959).
- [11] J.A. Thornton and J.L. Lamb, Thin Solid Films, **119**, 87(1984).
- [12] M.W. Thompson, Phil. Mag, **18**, 377(1968).
- [13] G.K. Wehner and D. Rosenberg, J. Appl. Phys., **31**, 177(1960).
- [14] B.A. Movchan and A.V. Demchishin, phys. Met. Metallogr., **28**, 83(1969).
- [15] J.A. Thornton, Ann. Rev. Mater. Sci., **7**, 239(1977).
- [16] J.A Thornton, Thin Solid Films, **171**, 9(1989).
- [17] J.M. Mochel, US Patent 2, **564**, 707(1951).
- [18] J.E. Hill and R.R. Chamberlin, US Patent 3, **148**, 84(1964).
- [19] A.R. Balkenende, A. Bogaerts, J.J. Scholtz, R.R.M. Tjiburg, and H.X. Willems, Philips Journal of Research, **50**(3–4), 365(1996).
- [20] S.P.S. Arya and H.E. Hintermann, Thin Solid Films, **193**(1–2), 841(1990).
- [21] C.H. Chen, E.M. Kelder, P.J.J.M. Van der Put, and J. Schoonman, J. Mater. Chem., **6**(5), 765(1996).
- [22] H.H. Afify, S.A. Nasser, and S.E. Demian, J. Mater. Sci.: Materials in Electronics, **2**(3), 152(1991).

- [23] S. Mirzapour, S.M. Rozati, M.G. Takwale, B.R. Marathe, and V.G. Bhide, *J. Mater. Sci.*, **29**(3), 700(1994).
- [24] N.H.J. Stelzer and J. Schoonman, *J. Mater. Synth. Process.*, **4**(6), 429(1996).
- [25] C.H. Chen, E.M. Kelder and J. Schoonman, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **18**, 1439(1998).
- [26] M. Okuya, S. Kaneko, K. Hiroshima, I. Yagi and K. Murakami, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21**(10–11), 2099(2001).
- [27] H. Gourari, M. Lumbreras, R. Van Landschoot and J. Schoonman, *Sensors and Actuators B*, **47**(1–3), 189(1998).
- [28] H. Gourari, M. Lumbreras, R. Van Landschoot, and J. Schoonman, *Sensors and Actuators B*, **58**(1–3), 365(1999).
- [29] F. Caillaud, A. Smith, and J.F. Baumard, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **76**(4), 998(1993).
- [30] H. Pink, L. Treitinger, and L. Vite, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **19**(3), 513(1980).
- [31] V. Vasu and A. Subrahmanyam, *Thin Solid Films*, **193**(1–2), 973(1990).
- [32] S. Kim, K.H. Choi, J.H. Eun, H.J. Kim, and C.S. Hwang, *Thin Solid Films*, **377**, 694(2000).
- [33] A. A. Rizkalla and A.H. Lefebvre, *J. Eng. Power*, **97**(2), 173(1975).
- [34] C. M. Lampkin, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, **1**(4), 405 (1979).
- [35] R. Rajan and A.B. Pandit, *Ultrasonics*, **39**(4), 235(2001).
- [36] A. M. Ganán-Calvo, J. Davila, and A. Barrero, *J. Aerosol Sci.*, **28**(2), 249(1997).
- [37] C. Pantano, A.M. Ganán-Calvo, and A. Barrero, *J. Aerosol Sci.*, **25**(6), 1065(1994).
- [38] F. R.S. Rayleigh, *Phil. Mag.*, **14**, 184(1882).
- [39] J. Zeleny, *Phys. Rev.*, **3**(2), 69(1914).
- [40] J. M. Grace and J.C.M. Marijnissen, *J. Aerosol Sci.*, **25**(6), 1005(1994).
- [41] M. Cloupeau and B. Prunet-Foch, *J. Electrostatics*, **25**(2), 165(1990).
- [42] W. M. Sears and M.A. Gee, *Thin Solid Films*, **165**(1), 265(1988).
- [43] W. Siefert, *Thin Solid Films*, **120**(4), 267(1984).
- [44] H. F. Yu and W. H. Liao, *Int. J. Heat and Mass Transfer*, **41**(8–9), 993(1998).
- [45] I. W. Lenggoro, T. Hata, F. Iskandar, M. M. Lunden, and K. Okuyama, *J. Mater. Res.*, **15**(3), 733(2000).
- [46] E. K. Oh and S.G. Kim, *J. Aerosol Sci.*, **27**(8), 1143(1996).
- [47] J. C. Viguie and J. Spitz, *J. Electrochem. Soc.*, **122**(4), 585(1975).
- [48] Y. Matsuzaki, M. Hishinuma, and I. Yasuda, *Thin Solid Films*, **340**(1–2), 72(1999).
- [49] H. Karzel, *Phys. Rev.*, B **53**, 11425(1996).

- [50] E. Kisi and M. M. Elcombe, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **C45**, 867(1989).
- [51] M. Catti, Y. Noel, and R. Dovesi, *J. Phys. Chem. Solids*, **64**, 2183(2003).
- [52] S. Desgreniers, *Phys. Rev.*, B **58**, 14102(1998).
- [53] L. Gerward and J. S. Olsen, *J. Synchrotron Radiat.*, **2**, 233(1995).
- [54] R. R. Reeber, *J. Appl. Phys.*, **41**, 5063(1970).
- [55] J. E. Jaffe and A. C. Hess, *Phys. Rev.*, B **48**, 7903(1993).
- [56] Y. Noel, C. M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, Ph. D'Arco, and R. Dovesi, *Phys. Rev.*, B **65**, 014111(2001).
- [57] T. Yamamoto, T. Shiosaki and A. Kawabata, *J. Appl. Phys.*, **51**, 3113(1980).
- [58] T. Mitsuyu, S. Ono and K. Wasa, *J. Appl. Phys.*, **51**, 2464(1980).
- [59] A. Hachigo, H. Nakahata, K. Higaki, S. Fujii and S. Shikata, *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 2556(1994).
- [60] S. K. Tiku, C. K. Lau, and K. M. Lakin, *Appl. Phys. Lett.*, **36**, 318(1980).
- [61] M. Kasuga and M. Mochizuki, *J. Cryst. Growth*, **54**, 185(1981).
- [62] V. Srikant, V. Sergo, and D. R. Clarke, *Appl. Phys. Lett.*, **16**, 439(1995).
- [63] K. K. Kim, J. H. Song, H. J. Jung, W. K. Choi, S. J. Park and J.H. Song, *J. Appl. Phys.* **87**, 3573(2000)
- [64] P. Fons, K. Iwata, S. Niki, A. Yamada and K. Matsubara, *J. Cryst. Growth*, **201–202**, 627(1999).
- [65] Y. Chen, D. M. Bagnall, H. J. Koh, K. T. Park, K. Hiraga, Z. Q. Zhu and T. Yao, *J. Appl. Phys.*, **84**, 3912(1998).
- [66] R. D. Vispute, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 348(1998).
- [67] Y. Liu, C. R. Gorla, S. Liang, N. Emanetoglu, Y. Lu, H. Shen and M. Wraback, *J. Electron. Mater.*, **29**, 69(2000).
- [68] R. J. Lad, P. D. Funkenbusch and C. R. Aita, *J. Vac. Sci., Technol.* **17**, 808(1980).
- [69] M. A. L. Johnson, S. Fujita, W. H. Rowland, J., W. C. Hughes, J. W. Cook and J. F. Schetzina, *J. Electron. Mater.*, **21**, 157(1992).
- [70] W. Shih and M. Wu, *J. Cryst. Growth*, **137**, 319(1994).
- [71] D. Hwang, K. Bang, M. Jeong, and J. Myoung, *J. Cryst. Growth*, **254**, 449(2003).
- [72] H. J. Ko, Y. F. Chen, Z. Zhu, T. Hanada and T. Yao, *J. Cryst. Growth*, **208**, 389(2000).
- [73] A. Ohtomo, K. Tamura, K. Saikusa, K. Takahashi, T. Makino, Y. Segawa, H. Koinuma and M. Kawasaki, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 2635(1999).

- [74] K. Kobayashi, T. Matsubara, S. Matsushima, S. Shirakata, S. Isomura and G. Okada, *Thin Solid Films*, **266**, 106(1995).
- [75] K. Nakamura, T. Shoji, and H.-B. Kang, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, L534(2000).
- [76] D. Kohl, M. Henzler and G. Heiland, *Surf. Sci.*, **41**, 403(1974).
- [77] K. Sakurai, M. Kanehiro, K. Nakahara, T. Tanabe, S. Fujita, and S. Fujita, *J. Cryst. Growth*, **209**, 522(2000).
- [78] Z. Y. Xue, D. H. Zhang, Q. P. Wang, and J. H. Wang, *Appl. Surf. Sci.*, **195**, 126(2002).
- [79] S. Jeong, B. Kim and B. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 2625(2003).
- [80] W. Water and S. Y. Chu, *Mater. Lett.*, **55**, 67 (2002).
- [81] S. J. Doh, S. I. Park, T. S. Cho and J. H. Je, *J. Vac. Sci. Technol., A* **17**, 3003(1999).
- [82] S. Maniv, W. D. Westwood and E. Colombini, *J. Vac. Sci. Technol.*, **20**, 162(1982).
- [83] J. Hinze and K. Ellmer, *J. Appl. Phys.*, **88**, 2443(2000)
- [84] C. Liu, Ü. Özgür, A. Teke, and H. Morkoç, *J. Appl. Phys.*, **98**, 041301(2005).
- [85] Y. Chen, D. Bagnall and T. Yao, *Mater. Sci. Eng., B* **75**, 190(2000).
- [86] H. Kato, M. Sano, K. Miyamoto and T. Yao, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, 2241(2003).
- [87] H. B. Kang, K. Nakamura, S. H. Lim, and D. Shindo, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, 781(1998).
- [88] K. Sakurai, D. Iwata, S. Fujita and S. Fujita, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 2606(1999).
- [89] N. Izyumskaya, V. Avrutin, W. Schoch, W. A. El-Shaer, F. Reuss, T. Gruber and A. Waag, *J. Cryst. Growth* **269**, 356(2004).
- [90] H. Sankur and J. T. Cheung, *J. Vac. Sci. Technol., A* **1**, 1806(1983).
- [91] T. Nakayama, *Surf. Sci.*, **133**, 101(1983).
- [92] S. Choopun, R. D. Vispute, W. Noch, A. Balsamo, R. P. Sharma, T. Venkatesan, A. Iliadis and D. C. Look, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 3947(1999).
- [93] K. Matsubara, P. Fons, K. Iwata, A. Yamada, and S. Niki, *Thin Solid Films* **422**, 176 (2002).
- [94] V. Craciun, J. Elders, J. G. E. Gardeniers and I. W. Boyd, *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 2963 (1994).
- [95] A. K. Abduev, B. M. Ataev and A. M. Bagamadova, *Izv. Akad. Nuke SSSR, Neorg. Mater.*, **11**, 1928(1987).
- [96] R. A. Rabadanov, S. A. Semiletov and Z. A. Magomedov, *Solid State Phys.*, **12**, 1431 (1979).
- [97] B. M. Ataev, A. M. Bagamadova, V. V. Mamedov, A. K. Omaev and R. A. Rabadanov, *J. Cryst. Growth*, **198–199**, 1222(1999).

- [98] M. V. Chukichev, B. M. Ataev, V. V. Mamedov, Y. Alivov and I. I. Khodos, *Semiconductors*, **36**, 1052(2002).
- [99] B. M. Ataev, I. K. Kamilov, A. M. Bagamadova, V. V. Mamedov, A. K. Omaev, and M. K. Rabadanov, *J. Tech. Phys.*, **69**, 138(1999).
- [100] N. Takahashi, K. Kaiya, T. Nakamura, Y. Momose and H. Yamamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, L454(1999).
- [101] K. Kaiya, K. Omichi, N. Takahashi, T. Nakamura, S. Okamoto and H. Yamamoto, *Thin Solid Films*, **409**, 116(2002).
- [102] N. Takashi, M. Makino, T. Nakamura, and H. Yamamoto, *Chem. Mater.*, **14**, 3622(2002).
- [103] W. Kern and R. C. Heim, *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 562(1970).
- [104] F. T. J. Smith, *Appl. Phys. Lett.*, **43**, 1108(1983).
- [105] C. R. Gorla, N. W. Emanetoglu, S. Liang, W. E. Mayo and Y. J. Lu, *J. Appl. Phys.*, **85**, 2595(1999).
- [106] K. Ogata, T. Kawanishi, K. Sakurai, S. W. Kim, K. Maejima and S. Fujita, *Phys. Status Solidi, B* **229**, 915(2002).
- [107] C. R. Gorla, N. W. Emanetoglu, S. Liang, W. E. Mayo, Y. Lu, M. Wraback and H. Shen, *J. Appl. Phys.*, **85**, 2595(1999).
- [108] B. Zhang, L. Manh, K. Wakatsuki, T. Ohnishi, M. Lippmaa, N. Usami, M. Kawasaki and Y. Segawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, 2291(2003).
- [109] Y. Ma, G.T. Du, S. R. Yang, Z. T. Li, B.J. Zhao, X.T. Yang, *J. Appl. Phys.*, **95**, 6268(2004).
- [110] K. Ogata, K. Maejima, S. Fujita and S. Fujita, *J. Cryst. Growth*, **248**, 25(2003).
- [111] E. Mollwo and Z. *Angew. Phys.*, **6**, 257(1954).
- [112] W. L. Bond, *J. Appl. Phys.*, **36**, 1674(1965).
- [113] Y. S. Park and J. R. Schneider, *J. Appl. Phys.*, **39**, 3049(1968).
- [114] W. S. Hu, Z. G. Liu, J. Sun, S. N. Zhu, Q. Q. Xu, D. Feng and Z. M. Ji, *J. Phys. Chem. Solids*, **58**, 853(1997).
- [115] H. Yoshikawa and S. Adachi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 6237(1997).
- [116] Ü. Özgür, A. Teke, C. Liu, S.-J. Cho, H. Morkoç and H. O. Everitt, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 3223(2004).
- [117] D. M. Bagnall, Y. F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, M. Y. Shen and T. Goto, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 1038(1998).

- [118] P. Yu, Z. K. Tang, G. K. L. Wong, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma and Y. Segawa, *J. Cryst. Growth*, **184–185**, 601(1998).
- [119] A. F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan and C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B*, **61**, 15019 (2000).
- [120] C. G. Van de Walle, *Physica, B* **308–310**, 899(2001).
- [121] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S. J. Cho, and H. Morkoç, *J. Appl. Phys.*, **98**, 041301(2005).
- [122] G. F. Neumark, *Phys. Rev. Lett.*, **62**, 1800(1989).
- [123] D. J. Chadi, *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 534(1994).
- [124] S. B. Zhang, S.H. Wei and A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 1232(2000).
- [125] T. Minami, H. Sato, H. Nanto and S. Takata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24**, L781(1985).
- [126] S. B. Zhang, S.H. Wei and A. Zunger, *J. Appl. Phys.*, **83**, 3192(1998).
- [127] D. B. Laks, C. G. Van de Walle, G. F. Neumark, and S. T. Pantelides, *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 1375(1993).
- [128] D. C. Look, J. W. Hemsky and J. R. Sizelove, *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 2552(1999).
- [129] H. Kato, M. Sano, K. Miyamoto and T. Yao, *J. Cryst. Growth*, **237–239**, 538(2002).
- [130] B. M. Ataev, A. M. Bagamadova, A. M. Djabrailov, V. V. Mamedo and R. A. Rabadanov, *Thin Solid Films*, **260**, 19(1995).
- [131] H. J. Ko, Y. F. Chen, S. K. Hong, H. Wensch, T. Yao and D. C. Look, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 3761(2000).
- [132] S. Y. Myong, S. J. Baik, C. H. Lee, W. Y. Cho, and K. S. Lim, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, L1078(1997).
- [133] W. Walukiewicz, *Phys. Rev. B*, **50**, 5221(1994).
- [134] C. H. Park, S. B. Zhang and S. H. Wei, *Phys. Rev. B*, **66**, 073202(2002).
- [135] D. C. Look, R. L. Jones, J. R. Sizelove, N. Y. Garces, N. C. Giles and L. E. Halliburton, *Phys. Status Solidi A*. **195**, 171(2004).
- [136] K. Iwata, P. Fons, A. Yamada, K. Matsubara and S. Niki, *J. Cryst. Growth*, **209**, 526(2000).
- [137] D. C. Look, D. C. Reynolds, C. W. Litton, R. L. Jones, D. B. Eason and G. Cantwell, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 1830(2002).
- [138] A. B. M. A. Ashrafi, I. Suemune, H. Kumano and S. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, L1281(2002).
- [139] K. Minegishi, Y. Koiwai, Y. Kikuchi, K. Yano, M. Kasuga and A. Shimizu, *Jpn. J.*

- Appl. Phys., **36**, L1453(1997).
- [140] J. Lu, Y. Zhang, Z. Ye, L. Wang, B. Zhao and J. Huang, Mater. Lett., **57**, 3311(2003).
- [141] X. L. Guo, H. Tabata and T. Kawai, J. Cryst. Growth, **237–239**, 544(2002).
- [142] Y. Yan, S. B. Zhang and S. T. Pantelides, Phys. Rev. Lett., **86**, 5723(2001).
- [143] Y. Yan, S. B. Zhang and S. T. Pantelides, Phys. Rev. Lett., **86**, 5723(2001).
- [144] J. G. Ma, Y. C. Liu, R. Mu, J. Y. Zhang, Y. M. Lu, D. Z. Shen and X. W. Fan, J. Vac. Sci. Technol. B., **22**, 94(2004).
- [145] C. Wang, Z. Ji, K. Liu, Y. Xiang and Z. Ye, J. Cryst. Growth **259**, 279(2003).
- [146] K. Iwata, P. Fons, A. Yamada, K. Matsubara and S. Niki, J. Cryst. Growth, **209**, 526(2000).
- [147] S. Yamauchi, Y. Goto, and T. Hariu, J. Cryst. Growth, **260**, 1(2004).
- [148] T. Yamamoto and H. Katayama-Yoshida, J. Cryst. Growth, **214-215**, 552(2000).
- [149] T. Ohshima, T. Ikegami, K. Ebihara, J. Asmussen and R. Thareja, Thin Solid Films **435**, 49(2003).
- [150] A. V. Singh, R. M. Mehra, A. Wakahara and A. Yoshida, J. Appl. Phys., **93**, 396(2003).
- [151] K. K. Kim, H. S. Kim, D. K. Hwang, J. H. Lim, and S.-J. Park, Appl. Phys. Lett., **83**, 63(2003).
- [152] F. K. Shan, B. I. Kim, G. X. Liu, Z. F. Liu, J. Y. Sohn, W. J. Lee, B. C. Shin, and Y. S. Yu, J. Appl. Phys., **95**, 4772(2004).
- [153] J. M. Bian, X. M. Li, X. D. Gao, W. D. Yu and L. D. Chen, Appl. Phys. Lett., **84**, 541(2004).
- [154] Z.Z. Ye, Z.G. Fei, J.G. Lu, Z.H. Zhang, L.-P. Zhu, B.H. Zhao and J.Y. Huang, J. Cryst. Growth **265**, 127(2004).
- [155] K. Nakahara, H. Takasu, P. Fons, A. Yamada, K. Iwata, K. Matsubara, R. Hunger and S. Niki, Appl. Phys. Lett., **79**, 4139(2001).
- [156] K. Nakahara, H. Takasu, P. Fons, A. Yamada, K. Iwata, K. Matsubara, R. Hunger, and S. Niki, J. Cryst. Growth **237–239**, 503(2002).
- [157] Y. I. Alivov, D. C. Look, B. M. Ataev, M. V. Chukichev, V. V. Mamedov, V. I. Zinenko, Y. A. Agafonov, and A. N. Pustovit, Solid State Electron., **48**, 2343(2004).
- [158] D. W. Ma, Z. Z. Ye, and L. L. Chen, Phys. Status Solidi A, **201**, 2929(2004).

- [159] T. Makino, Y. Segawa, M. Kawasaki, A. Ohtomo, R. Shiroki, K. Tamura, T. Yasuda and H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 1237(2001).
- [160] Y. I. Alivov, J. E. Van Nostrand, D. C. Look, M. V. Chukichev and B. M. Ataev, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 2943(2003).
- [161] En-Gang Fu, D-M. Zhuang, G. Zhang, Z. Ming, W-F. Yang and J-J. Liu, *Microelectronics Journal*, **35**, 383 (2004).
- [162] F. K. Shan and Y. S. Yu, *Journal of the European Ceramic Society*, **24**,1869(2004)
- [163] W. Tang and D.C. Cameron. *Thin Solid Films*, **238**, 83(1994).
- [164] K. H. Kim, R. A. Wibowo and B. Munir, *Mater. Lett.*, **60**, 1931(2006).
- [165] J.F. Chang, L. Wang and M.H. Hon, *J. Cryst. Growth*, **211**, 93 (2000).
- [166] En-Gang Fu, Da-Ming Zhuang, Gong Zhang, Wei-Fang Yang and Ming Zhao, *Applied Surface Science*, **217**, 88(2003).
- [167] L. Sagalowicz, G.R. Fox, *J. Mater. Res.*, **14**,1876(1999).
- [168] A. Neiderhofer, P. Nesladek, H.D. Männling, K. Moto, S. Veprek and M. Jille, *Surf. Coat. Technol.*, **120-121**, 173(1999).
- [169] Q.B. Ma, Z.Z. Ye, H.P. He, J.R. Wang, L.P. Zhu and B.H. Zhao, *Vacuum*, **82**, 9(2007).
- [170] S.M. Park, T. Ikegami and K. Ebihara, *Thin Solid Films*, **513**, 90(2006).
- [171] F. C. M. Van de Pol, F. R. Blom and Th. J. A. Popma, *Thin Solid Films*, **204**, 349 (1991).
- [172] J.A. Thornton, *J. Vac. Sc. Technol.*, **11**,666(1974).
- [173] K. H. Kim, K. C. Park, and D. Y. Ma, *J. Appl. Phys.*, **81**, 7764(1997).
- [174] J. Yoo, J. Lee, S. Kim, K. Yoon, I. Jun Park, S.K. Dhungel, B. Karunakaran, D. Mangalaraj and J. Yi, *Thin Solid Films*, **480-481**, 213(2005).
- [175] J. F. Chang and M.H. Hon, *Thin Solid Films*, **386**, 79(2001).
- [176] Y. Igazaki and H. Saito, *J. Appl. Phys.*, **69**, 2190(1991).
- [177] V. Musat, B. Teixeira, E. Fortunato, R.C.C. Monteiro, P. Vilarinho, *Surf. Coat. Technol.*,**180 -181**, 659(2004).
- [178] Z.Q. Xu, H. Deng, Y. Li, Q. H. Guo and Y.R. Li, *Mater. Res. Bull.*, **41**, 354(2006).
- [179] W.F. Wu and B.S. Chiou, *Thin Solid Films*, **298**, 221(1997).
- [180] E. Burstein, *Phys. Rev.*, **93**, 632(1954).
- [181] T.S. Moss, "The Interpretation of the properties of indium antimonid", *Proc. Phys. Soc., London*, **B 67**, 775(1954).

- [182] R. C. Chang S. Y. Chu , C. S. Hong and Y. T. Chuang, *Surface & Coatings Technology*, **200**, 3235(2006).
- [183] P.A. Wolff, *Phys. Rev.*, **126**, 405(1962).
- [184] P. Nunes, E. Fortunato, P. Tonello, R. Martins, *Vacuum*, **64**, 281(2002).
- [185] Dong-Joo Kwak, Min-Woo Park, Youl-Moon Sung, *Vacuum*, **83**, 113 (2009).
- [186] G. Knuyt, C. Quaeeyhagens, J. D'Haen, L.M. Stals, *Thin Solid Films*, **258**, 159(1995).
- [187] Z.L. Pei, X.B. Zhang, G.P. Zhang, J. Gong, C. Sun, R.F. Huang and L.S. Wen, *Thin Solid Films*, **497**, 20 (2006).
- [188] C. C. Yang, C. C. Lin, C. H. Peng, S. Y. Chen, *J. Cryst. Growth*, **285**, 96(2005).
- [189] N. Gopalakrishnan, *Physica B*, **376–377**, 756(2006).
- [190] S.J. Pearton, D.P. Norton, K. Ip, Y.W. Heo, T. Steiner, *Prog. Mater. Sci.*, **50**, 93(2005).
- [191] K. Iwata, P. Fons, A. Yamada, K. Matsubara, S. Niki., *J. Cryst. Growth*, **209**, 26(2000).
- [192] Y. Yan, S.B. Zhang, S.T. Pantelides. *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 5723(2001).

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF ZINC OXIDE THIN FILMS

Abstract

In the present work, we have deposited aluminum doped zinc oxide thin films by magnetron sputtering technique. The films are transparent with n type conductivity. their structure is hexagonal wurtzite with a (002) preferred orientation. The deposited samples were classified into four sets regarding to the varied deposition condition . In the first set, we have studied the influence of the substrate temperature. The zinc oxide films of this set show a low resistivity that decreases with substrate temperature in the order of $10^{-5} \Omega.cm^{-1}$. the films transparency was of the order of 90 % with an increased band gap. The two following sets deal with the influence of deposition power and film thickness. This study shows that the obtained films are sensitive to these parameters. Their resistivity still low and ranged between 10^{-4} et $10^{-5} \Omega.cm$. The transparency also keeps the same level, however the other properties changed as a function of the varied deposition condition.

In the aim of converting the conductivity from n type to p type, we have adopted the codoping method technique. For this reason nitrogen gas was added to the deposition chamber . Hence, it is difficult to judge the material conductivity type at low mobilities, the addition of nitrogen has led to an important variation of the deposited film properties.

Keywords: thin films, ZnO, structure, morphology, conductivity, doping, optical properties.

تحضير و دراسة خصائص الشرائح الرقيقة لأوكسيد الزنك

ملخص:

قمنا في هذا البحث، بتحضير شرائح رقيقة من أكسيد الزنك بطريقة الرش المهبطي. تميزت الشرائح المحضرة بالشفافية وناقلية كهربائية جيدة من الصنف N. كما تميزت هذه الشرائح ببنية بلورية سداسية مع نمو تفضيلي وفق الإتجاه (002). قسمت العينات المحضرة إلى أربع مجموعات وفقا لشرط الترسيب المتغير في الدراسة. درسنا في المجموعة الأولى تأثير درجة حرارة المسند. أظهرت عينات هذه المجموعة مقاومة كهربائية نوعية منخفضة و متناقصة مع تزايد درجة حرارة المسند. أظهرت عينات هذه المجموعة مقاومة كانت من رتبة % 90 مع نطاق طاقي ممنوع متزايد مع درجة حرارة المسند. في المجموعتين الموالتين قمنا بتغيير قدرة الترسيب و سمك العينات. أظهرت الدراسة أن خصائص العينات حساسة لهذين الشرطين. فالمقاومة النوعية كانت كذلك محصورة في المجال بين 10^{-4} و $10^{-5} \Omega.cm^{-1}$ وقد كانت شفافية العينات من رتبة % 90 كذلك في حين أن باقي الخصائص أظهرت تغيرا ملحوظا مع تغير كل شرط ترسيب. كما هدفنا كذلك من خلال هذا العمل إلى قلب ناقلية شرائح أكسيد الزنك من الصنف N إلى الصنف P و ذلك بإعتماد تقنية التطعيم المزدوج بعنصري الألمنيوم و النتروجين. لهذا الغرض قمنا بإضافة غاز النتروجين إلى غرفة الترسيب. مع أنه من الصعب الحكم على صنف أكسيد الزنك عند الحركيات الكهربائية المنخفضة، إلا أن إضافة غاز النتروجين إلى غرفة الترسيب أدى إلى تغيرات معتبرة في خصائص الشرائح المحضرة.

الكلمات المفتاحية: الشرائح الرقيقة، أكسيد الزنك، البنية، الهيئة، الناقلية، التطعيم، الخصائص الضوئية

ELABORATION ET CARACTÉRISATION DE COUCHES MINCES D'OXYDE DE ZINC

Résumé

Dans ce travail de recherche, nous avons préparé, par pulvérisation magnétron, des couches minces d'oxyde de zinc dopées à l'aluminium. Ces couches sont transparentes et d'une conductivité électrique présentant un caractère semiconducteur de type n, leurs structure est de type hexagonale wurtzite avec une orientation préférentielle suivant l'axe (002). Les échantillons préparés sont classés en quatre séries selon le paramètre modulable de dépôt . Dans la première série nous avons étudié l'influence de la température de substrat. Les couches d'oxyde de zinc de cette série présentent une faible résistivité électrique de l'ordre de $10^{-5} \Omega.cm$ décroissante avec la température. La transparence est de l'ordre de 90 % avec un gap optique croissant. Dans les deux séries suivantes nous avons varié la puissance de dépôt et l'épaisseur des couches. Cette étude montre que les couches obtenues sont sensibles à ces deux paramètres. Leur résistivité reste entre 10^{-4} et $10^{-5} \Omega.cm$. La transparence, elle aussi, a gardé presque le même niveau, cependant les autres caractéristiques varient en fonction de chaque paramètre.

Dans le but de convertir la conduction du type n en type p, nous avons ajouté de l'azote dans l'enceinte de dépôt. Bien qu'il est difficile de juger le type du matériau à faible mobilité, l'ajout d'azote a provoqué une variation importante des propriétés des couches déposées.

Mots clés: couches minces, ZnO, structure, morphologie, conductivité, dopage, propriétés optiques.