



REPUBLIQUE ALGERIENE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Mohamed kheider-Biskra



Faculté des Sciences Exactes et Sciences de la Nature et de la Vie
Département Sciences de la Matière
Filière de Physique

N° d'ordre :

Mémoire

Présenté pour obtenir le diplôme de **Magister en Physique**

Option :

Physique des Matériaux

Par

Bouaichi Fouad

Thème :

*Dopage et caractérisation des couches minces
d'oxyde de Zinc déposées par spray pyrolyse
Ultrasonique*

Soutenu le : 14 / 07 / 2010 devant la commission d'examen

Jury :

Président :	A. Zerarka	Professeur	Univ. Mohamed Khider- Biskra
Rapporteur :	A. ATTAF	Maître de conférence	Univ. Mohamed Khider- Biskra
Examineurs :	N. Sengouga	Professeur	Univ. Mohamed Khider- Biskra
	A. Meftah	Maître de conférence	Univ. Mohamed Khider- Biskra
Invité :	S. Rahmane	Maître de conférence	Univ. Mohamed Khider- Biskra

Je dédie cette thèse

À Ma mère,

À mes frères et soeurs,

Et à Mes Amis (en particulier

Mohamed)

Remerciements

Ce travail de recherche est le fruit de travaux menés sur une période plus de deux ans. Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire « *des couches minces de l'université de Biskra* ».

Un grand merci à mon directeur de thèse, Monsieur **ATTAF. ABD ALLAH**, Maître de Conférences à l'université de Biskra, pour m'avoir permis de mener à bien ce travail de thèse, pour le temps qu'ils ont consacré pour ce travail de thèse. Merci pour son soutien permanent et la confiance qu'il m'a accordée.

Il m'est aussi très agréable de remercier Monsieur **A.ZERARKA**, Professeur à l'université de Biskra, pour d'avoir accepté de faire partie du jury.

Mes remerciements les plus élogieux **N.SENGOUGA**, Professeur à l'université de Biskra, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner mon travail.

Mes remerciements les plus élogieux à Monsieur **A. MEFTAH**, Maître de conférences à l'université de Biskra, d'avoir accepté de faire partie du jury.

Il m'est aussi très agréable de remercier Monsieur **S. RAHMANE**, Maître de conférences à l'université de Biskra, pour sa contribution aux mesures de diffractions de rayons X et pour son aide technique très précieuse et très bénéfiques, et d'avoir accepté de participer au jury.

Il m'est particulièrement agréable de remercier **M.S. AIDA**, Professeur à l'Université de Constantine, qui, par leurs conseils éclairés m'ont été d'une aide très précieuse, et aussi pour toutes les mesures optiques et électriques effectuées sur mes échantillons.

Il m'est aussi très agréable de remercier Monsieur **N.ATTAF**, Maître de conférence à Département de Physique de la Faculté des Sciences Exactes de l'Université Mentouri-Constantine.

Il m'est aussi très agréable de remercier Monsieur **M. POULIN**, professeur à l'université de Rennes 1, pour sa contribution aux mesures sur mes échantillons au niveau de son laboratoire.

Je remercie également mes camarades de laboratoire (en particulier **Mohamed Othmane** et **Lehraki Nadia**) et toutes les autres personnes qui ont contribué à la réalisation de ce travail de recherche.

Je tiens vivement à exprimer mes remerciements à mon frère et mon camarade **Othmane Mohamed** pour l'aide précieuse qu'elle n'a cessé de m'apporter tout le long de ce travail à travers ses conseils et son soutien. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je tiens aussi à remercier toutes les personnes qui ont collaborés pour caractériser nos matériaux : H. Abd alkadar, D. Ouarda, Abd alatif.

Je tiens à remercier tous (tes) mes amis (es) qui m'ont aidé de loin ou de près dans la réalisation de ce travail: F. Guttaf, A. Othman, R. Baissa, K. Sami, S Elhadje.

Je n'oublie pas non plus de remercier chaleureusement **ma mère** qui m'a toujours soutenu affectivement et moralement, ainsi que mes frères et mes soeurs (**Omar, Ahmed, Nabil, Souria et Naima**) pour leur soutien financier tout au long de ce travail. A eux, je dédie ce mémoire.

Sommaire

Dédicaces.....	i
Remerciement.....	ii
Sommaire.....	iv
Introduction générale.....	1
Introduction générale.....	1

Chapitre I: couches minces de ZnO et technique de dépôt

I.1. Introduction.....	5
I.2. Couches minces d'oxyde de zinc et techniques de dépôts.....	5
I.2.1. Définition d'une couche mince.....	5
I.3. les méthodes de dépôt des couches minces de ZnO.....	6
I.3.1. Dépôt en phase vapeur (Chemical vapor deposition CVD).....	6
Principe et conditions d'expérience.....	6
I.3.2. Dépôts physiques en phase vapeur.....	6
Définition.....	6
I.3.2.1. Evaporation.....	7
I.3.2.1.1. Evaporation réactive.....	7
I.3.2.1.2. Evaporation directe à deux étapes.....	7
I.3.2.2. Pulvérisation.....	7
I.3.2.2.1. Pulvérisation cathodique.....	7
Principe.....	7
I.3.2.2.2. magnétron DC.....	8
I.3.2.2.3. pulvérisation Radio Fréquence : Sputtering.....	8
I.3.2.2.4. Pulvérisation réactive.....	10
I.3.2.3. Ablation laser.....	11
I.4. Les oxydes transparents conducteurs (TCO).....	12
I.4.1. Choix d'un OTC.....	12
I.4.2. Le choix du ZnO.....	13
I.5. Le choix de procédé.....	13
I.6. Propriétés générales de ZnO.....	14
I.6.1. Propriétés cristallographiques.....	14
I.6.1.1. Structure cristalline.....	14
I.6.2. Structure électronique des bandes.....	16

I.6.3. Propriétés optiques et luminescence.....	18
I.7. Applications optoélectroniques	18

Chapitre II : Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopé Al par spray ultrasonique

II.1 Introduction.....	20
II.2 La technique de spray ultrasonique.....	20
II.2.1 Pulvérisation ultrasonique des liquides.....	20
II.2.2 Montages expérimental utilisé.....	21
II.2.2.1 Les éléments du Montage.....	23
II.3 Procédure expérimentale.....	23
II.3.1 Choix du substrat de dépôt.....	23
II.3.2 Nettoyage des substrats.....	23
II.3.3 Préparation des solutions.....	24
II.4 L'acétate de zinc.....	24
II.4.1 Propriétés physiques.....	24
II.4.2 Les sources des dopages.....	25
II.5 Les conditions expérimentales.....	26
II.6 Déposition des couches.....	27
II.7 Les paramètres modulables.....	28
II.8 Dopage en semi conducteur	29
II.8.1 Semi-conducteurs dopés	30
II.8.2 Atomes donneurs et accepteurs	32
II.8.3 Modification de la structure en bande d'énergie	32
II.8.4 Les dopants du ZnO.....	33
II.9 Les méthodes de caractérisation.....	34
II.9.1 Caractérisations structurales	34
II.9.1.1 Diffraction de rayons X	34
II.9.1.1.1 Principe	34
II.9.1.1.2 Détermination des contraintes et de la taille des grains	36
II.9.1.1.2.1 Taille des grains	36
II.9.1.1.2.2 Détermination des contraintes.....	37
II.9.1.2 La microscopie électronique à balayage (MEB)	38
II.9.1.3 L'analyse EDS	40
II.9.2 Caractérisations optiques	40
II.9.2.1 La spectroscopie UV-visible	41

II.9.2.1.1 Détermination de l'épaisseur	43
II.9.2.1.2 Détermination de l'indice de réfraction	44
II.9.2.1.3 Détermination des coefficients d'absorption	44
II.9.2.1.4 Détermination de la largeur de la bande interdite et de l'énergie d'Urbach	44
II.9.2.2 L'ellipsométrie	45
II.9.3 Mesure des propriétés électriques.....	46
II.9.3.1 La technique de deux pointe.....	46
II.9.3.1.1 Mesure de la conductivité.....	47
II.9.3.2 La mesure par effet Hall	48

Chapitre IV : Résultat et discussions

III.1 Introduction.....	52
III.2. Cinétique de croissance des films.....	52
III.3. Propriétés structurales.....	53
III.3.1. Taille des grains.....	55
III.3.2. Etude des contraintes.....	56
III.3.3. Caractérisation microstructurale	56
III.3.4. L'analyse EDS.....	58
III.4. Propriétés optiques.....	60
III.4.1. Désordre (énergie d'Urbach).....	62
III.4.2. Gap optique.....	63
III.4.3. Indice de réfraction.....	64
III.5. Les propriétés électriques.....	65
III.5.1. Conductivité électrique.....	65
III.5.2. La mesure par l'effet de HALL	67
Conclusion générale.....	68
Références.....	69

Introduction générale:

Les oxydes transparents et conducteurs^{vi} (TCO) sont des matériaux remarquables dans de nombreux domaines. L'existence de leur double propriété, conductivité électrique et transparence dans le visible, fait d'eux des candidats idéaux pour des applications en optoélectronique, en photovoltaïque ou encore en fenêtres électrochromiques [1].

La déposition et la caractérisation des semi-conducteurs (II-VI) en couche minces (ZnO,...) étaient devenues, de plus en plus, champ actif de recherches ces dernières années. Les travaux de recherches ont été encouragés par les significations scientifiques et le potentiel de diverses applications pratiques.

Les propriétés et la croissance du cristal d'oxyde de zinc avaient été étudiées intensivement dès 1950-1960. Les nouvelles recherches pour ce matériel commencé dans le début des années 1990, stimulé par la demande de nouveaux dispositifs optoélectroniques [2], parce que les films de ZnO peuvent être faits pour avoir la conductivité électrique élevée, la réflectivité infrarouge élevée et la transmittance évidente élevée [3].

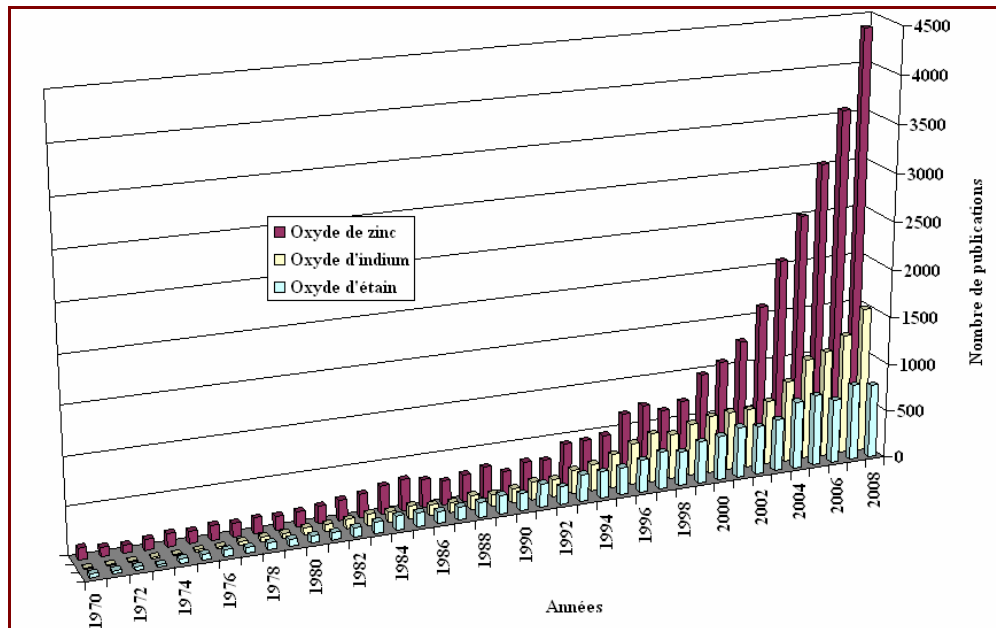
Les dispositifs les plus souhaitables de l'oxyde de zinc peuvent être énumérés comme suit:

1. L'oxyde de zinc a la plus grande énergie de liaison d'exciton de 60 MeV, ce qui est 2.4 fois l'énergie thermique efficace à la température ambiante. C'est l'un des paramètres principaux qui permettent la diode UV de laser et l'autre exciton a relié la lumière émettant des dispositifs à actionner à la température ambiante.
2. L'oxyde de zinc a le plus grand gain optique jamais rapporté.
3. ZnO est l'un des matériaux les plus durs en semi-conducteurs composés de II-VI en raison du point de fusion plus élevé et de l'énergie de cohésion plus grande.
4. Les éléments constitutifs de l'oxyde de zinc sont abondants et de bas coût. En outre le matériel est non toxique, ce qui est une considération importante pour l'environnement.
5. Énergie dièdre entre ZnO et saphir ou d'autres substrats d'oxyde est tel que la croissance bidimensionnelle est favorisée, quels résultats des films de haute qualité à une plus basse température [2].

Beaucoup de techniques comprenant l'évaporation, la déposition en phase vapeur, la spray pyrolyse, la pulvérisation, ...etc, peuvent être utilisées pour déposer ces films. De bas films résistifs d'oxyde de zinc ont été réalisés en enduisant de différents éléments du groupe III comme l'aluminium, bore, indium, gallium ou avec des éléments du groupe VII comme le fluor. La technique de spray pyrolyse est bien connue pour que sa simplicité et possibilité

produise de grands films de secteur. Les propriétés du matériel déposé peuvent être changées et contrôlées par optimisation appropriée des conditions de déposition [3].

Un des facteurs illustrant l'activité liée à une recherche spécifique est le nombre de publications éditées par année portant sur les TCO. La figure suivante montre l'évolution des publications concernant l'oxyde de zinc, d'indium et d'étain depuis les années 70 jusqu'en 2008. Nous remarquons que l'oxyde de zinc est le plus étudié récemment.



Evolution du nombre de publications traitant de ZnO, In₂O₃ et SnO₂ depuis 1970 à 2008 [1]

(Recherche effectuée sur la base de données Scopus [4]).

Le premier chapitre expose, quelques différents procédés de dépôt qui permettent d'obtenir des couches minces de ZnO. Une définition des TCO (les Oxydes Conducteurs Transparents), puis une revue des propriétés générales (cristallographiques, optiques...) de ZnO et des Applications optoélectroniques.

Dans le deuxième chapitre, nous avons présentons, dans le premier partie, la méthode expérimentale adopté dans notre travail, utilisé pour réaliser des couches de ZnO dopé Al, la technique de spray ultrasonique. Elle est suivie par les différentes sources des éléments dopants de ZnO. Dans le deuxième partie, nous décrivons les différentes analyses structurales importantes telles que DRX, contraintes et taille des grains, la microscopie électronique à balayage MEB, l'analyse EDS et les caractérisations optiques et électriques effectuées sur nos couches minces de ZnO.

Dans le troisième chapitre, nous représentons et discutons les résultats expérimentaux concernant l'effet de la nature de dopant et sa concentration sur les propriétés structurales, les propriétés optiques et électriques des couches minces de ZnO.

Enfin, nous avons présentons une conclusion générale retraçant l'ensemble des résultats importants obtenus et qui entrent dans l'optimisation de la qualité des films de ZnO.

Chapitre I :

Couches minces de ZnO et technique de dépôt

I.1. Introduction

Dans ce chapitre nous donnerons une description des diverses méthodes de dépôt des couches minces et qui sera suivie d'une étude bibliographique d'oxyde de zinc (ZnO) fait partie.

I.2. Couches minces d'oxyde de zinc et techniques de dépôts :

I.2.1. 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 Angstrom et que cette faible distance entre les deux surfaces limites (cette quasi bidimensionnelle) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques [5].

La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couches minces est 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 bidimensionnelle sera importante, 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 [6].

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 sur lequel elle est construite (même s'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.

Il résulte de ces deux caractéristiques essentielles d'une couche mince la conséquence suivante : une couche mince est *anisotrope* par construction.

En pratique on peut distinguer deux grandes familles de méthodes, celles qui font appel à un gaz porteur pour déplacer le matériau à déposer d'un récipient au substrat et qui s'apparentent aux techniques de diffusion utilisées dans la fabrication des composants actifs, et celles qui impliquent un environnement à pression très réduite et dans lesquelles le matériau à déposer sera véhiculé grâce à une impulsion initiale de nature thermique ou mécanique [7].

I.3. Méthodes de dépôt des couches minces de ZnO

I.3.1. Dépôt en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition (CVD)) :

- Principe et conditions d'expérience :

Le principe du dépôt par CVD est très proche de celui du spray pyrolyse. Le dépôt est réalisé grâce à une réaction chimique initiée par des précurseurs gazeux dans un réacteur sous vide.

La réaction est activée par la température du substrat. Pour que les réactions chimiques voulues puissent avoir lieu, le substrat doit être chauffé à une température comprise, selon le matériau déposé, entre 500°C et 2000°C [8].

Les méthodes par CVD permettent de réaliser des dépôts à partir de précurseurs gazeux qui réagissent chimiquement pour former un film solide déposé sur un substrat. Les méthodes de synthèse les plus utilisées sont :

- Le dépôt par décomposition de composés organométalliques (MOCVD) soit à pression atmosphérique [9] ou à basse pression [10].
- Le dépôt par pyrolyse d'aérosol, appelée aussi « spray pyrolysis » à partir des solutions aqueuses ou alcooliques d'un sel de zinc; cette technique est très employée surtout pour les oxydes car les dépôts sont élaborés sous atmosphère normale [11,12].
- Le dépôt par couche atomique (ALD) [13], ou epitaxiée (ALE) [14] et la photo-ALE [15].
- Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) [16], la photo-CVD [17], et récemment le dépôt électrophorèse pour les films « nanofils » de ZnO [18].

Les principaux avantages de ces techniques sont de permettre la cristallisation de films sans avoir recours à un recuit, de pouvoir contrôler la composition durant le dépôt, de réaliser un dépôt d'épaisseur et de composition uniformes possédant en plus une excellente adhérence. Cependant ces techniques ont l'inconvénient de donner des films contaminés par les résidus des précurseurs et celui d'avoir une température de réaction souvent élevée [7].

I.3.2. Dépôts physiques en phase vapeur :

- Définition:

Les procédés par PVD regroupent principalement l'évaporation, l'ablation laser et la pulvérisation sous toutes ses formes. Dans la réalisation d'une couche on peut distinguer les trois étapes suivantes :

- la création de la ou des espèces à déposer, sous forme d'atomes, de molécules ou de clusters (groupes d'atomes ou de molécules),
- le transport de ces espèces en phase vapeur de la source vers le substrat,
- le dépôt sur le substrat et la croissance de la couche [19].

I.3.2.1. Evaporation:**I.3.2.1.1. Evaporation réactive:**

Le chauffage de l'évaporation formé du matériau composé à haute température provoque souvent une décomposition partielle ou totale de la molécule. On observe généralement dans la couche déposée une perte de l'élément le plus volatil surtout si celui-ci est un gaz à l'état pur (N_2 , O_2). Pour conserver la stoechiométrie, on doit composer cette perte par l'évaporation réactive; on introduisant l'élément déficitaire sous forme de gaz réactif dans l'enceinte d'évaporation. C'est le cas de nombreux Oxydes pour les quels on peut introduire un flux d'Oxygène dont le débit et la pression doivent être ajustés en réaction d'oxydation qui se produit en général au niveau du substrat. Notons que la température du substrat joue un rôle très important dans le mécanisme de dépôt

I.3.2.1.2. Evaporation directe à deux étapes :

Les films de Zn sont déposés par évaporation directe de Zn sur des substrats de verre portés à $200^\circ C$. la pression dans la chambre est de l'ordre de 10^{-4} Pa. Après le dépôt, les films seront oxydés dans un four thermique. Afin d'empêcher l'évaporation du Zn, on traite les échantillons avec un recuit par étape comme suit:

La première étape est effectuée dans une atmosphère à oxygène ambiant à $300^\circ C$ pendant 2h. Elle sera suivie par les recuits, sous oxygène, suivant $600^\circ C$, $700^\circ C$, $800^\circ C$, $900^\circ C$, respectivement [5].

I.3.2.2. Pulvérisation:**I.3.2.2.1 Pulvérisation cathodique :****- Principe :**

Tous les appareils de pulvérisations reprennent le schéma de base ci-dessous. Une cible et un substrat sont placés dans une chambre, où un vide secondaire est réalisé. Les ions de bombardement sont créés par le gaz introduit dans la chambre de pulvérisation (en général de l'argon), sous une pression de 10^{-3} Torr à 10^{-1} Torr selon les cas. Le plasma est, alors créé, par l'application d'une tension électrique (continue ou haute fréquence) sur la cible.

Cette tension peut varier entre 500 et 5000 Volts. Les ions positifs viennent alors bombarder la cathode alors que les électrons se déplacent vers l'anode. Il se crée autour de la cathode, à la suite de la différence de vitesses entre les ions et les électrons, un espace sombre appelé gaine.

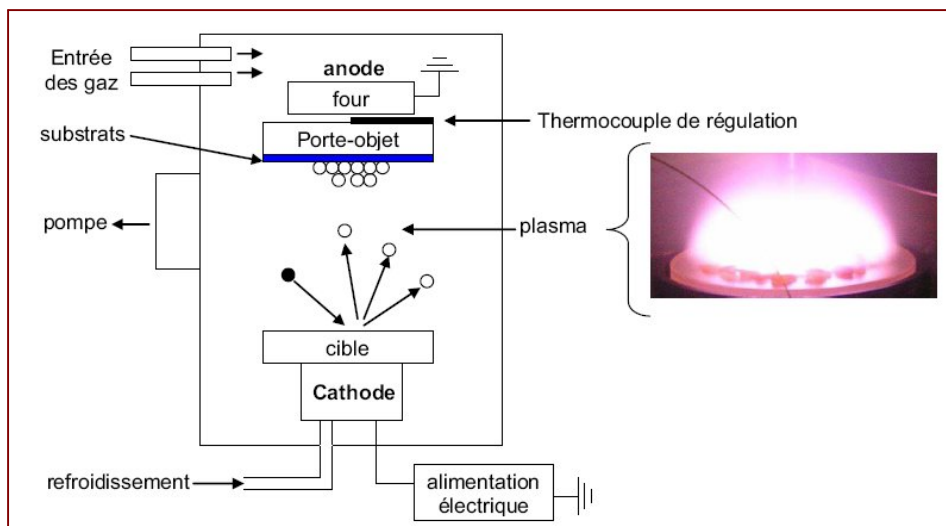


Fig.I.1: Schéma général d'un bâti de pulvérisation et plasma rosé observé lors de la pulvérisation de la cible [20].

Il existe entre les parois de cet espace un champ électrique important qui accélère les ions qui se dirigent vers la cathode. Les ions bombardés sur la cible éjectent des atomes et créent des électrons secondaires, qui sont à leur tour accélérés par le champ électrique de l'espace sombre et ainsi entretiennent le plasma par des collisions. En somme pour que le plasma soit entretenu, il est nécessaire de créer suffisamment d'électrons secondaires (par une pression élevée, ou par une distance inter-électrode importante) [21].

I.3.2.2.2. Pulvérisation Magnétron DC:

La décharge électrique continue (DC) est obtenue par application d'une tension continue V sur l'électrode qui, crée un champ électrique. L'addition d'un aimant sur cette électrode crée un champ magnétique et la combinaison des deux oblige les électrons à suivre un trajet non linéaire, généralement spiroïdal ou cycloïdal, ce qui provoque beaucoup plus de collision avec l'argon et augmente son taux d'ionisation [15].

I.3.2.2.3. Pulvérisation Radio Fréquence (Sputtering):

La pulvérisation est un processus qui peut se définir comme étant l'éjection d'atomes superficiels d'une cible par des atomes ionisés d'un gaz neutre et le transfert de ces atomes éjectés sur un substrat que l'on désire recouvrir d'une couche mince. Ce processus se déroule toujours dans une chambre à vide où l'on place la cible et le substrat. Les ions de bombardement sont créés à partir d'argon, qui est introduit dans la chambre à vide pour en abaisser la pression. L'application d'une tension variant de 500 à 5000 volts sur la cible, produit une décharge électrique qui ionise l'argon et déclenche alors la formation d'un plasma qu'il faut, par la suite, entretenir. Dans le cas particulier de la formation du ZnO, nous

utilisons une cible de zinc, et l'on injecte conjointement à l'argon, de l'oxygène qui s'associe au Zinc pour former des molécules de ZnO. L'intérêt de l'emploi d'une tension RF (13.56 MHz) réside dans le fait que grâce à la différence de mobilité entre les ions et les électrons, une auto polarisation négative va se développer sur la surface isolante en contact avec le plasma lorsque l'on doit déposer un isolant. De ce fait, on va pouvoir déposer des matériaux isolants sans accumulation de charges sur la surface de la cible (ce qui provoquerait l'arrêt de la formation de plasma). (Voir Figure I.2).

Mais pour qu'un tel procédé fonctionne, il faut que :

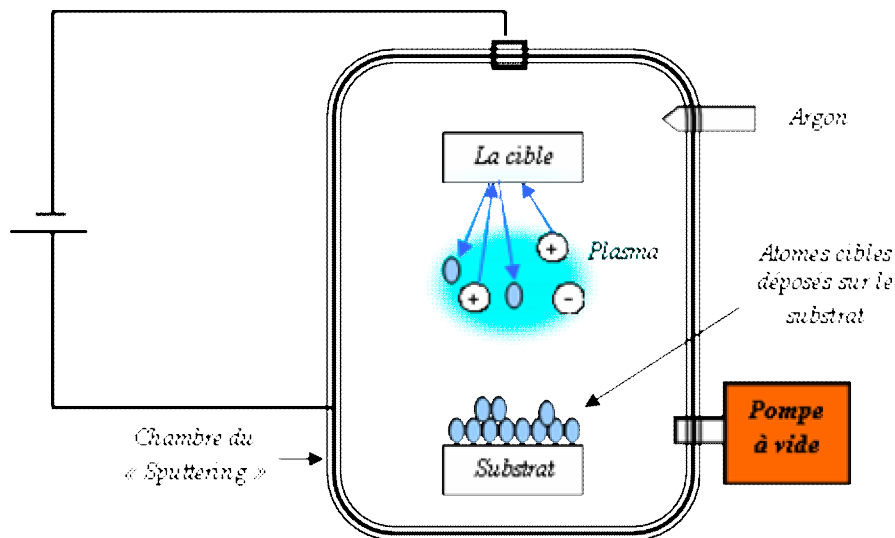


Fig. I.2 : Schéma de la technique de pulvérisation cathodique "Sputtering"

_ La décharge soit continûment maintenue durant toute une période de la forme d'onde AC. Cette condition est vérifiée si la fréquence est supérieure à 1 MHz. Dans ce cas, une période est plus courte que le temps nécessaire pour charger l'isolant et éteindre la décharge (temps de 1 à 10 ms). La plupart des plasmas sont générés à 13,56 MHz (fréquences réservées aux équipements industriels).

_ Les électrons perdus par la surface isolante sont périodiquement régénérés. Cette condition est réalisée en régime établi, lorsque la charge positive accumulée à la surface de la cible lors de l'alternance négative est remplacée par des électrons incidents lors de l'alternance positive.

_ Une configuration de champ électrique soit créée dans la chambre permettant aux ions d'énergie suffisante de bombarder et de pulvériser l'isolant de la cible. Pour vérifier cette condition un champ électrique doit exister en face de la cible pour accélérer les ions avec un énergie suffisante pour pulvériser le matériau de la cible.

Un tel champ électrique est produit dans les systèmes RF par un phénomène appelé "auto polarisant" ou "self-bias".

_ la pulvérisation dans la chambre soit limitée sur toutes les surfaces excepté la cible. Cette condition est remplie si la surface de la cible montée sur une électrode est petite devant la surface de l'autre électrode constituée de la chambre et du porte substrat ayant un point commun avec la masse du générateur RF.

_ la puissance RF soit accordée à la décharge pour optimiser la vitesse de dépôt [22].

I.3.2.2.4. Pulvérisation réactive :

La pulvérisation réactive est une technique dans laquelle une des espèces destinées à composer la couche entre dans la chambre de dépôt en phase gazeuse. Pour pulvériser l'ITO, il est nécessaire d'introduire un flux d'oxygène qui contrôlera la stoechiométrie de la couche. Les avantages de la pulvérisation réactive sont :

- La possibilité de déposer des couches et de nombreux composés complexes à partir de cibles métalliques.

- Le dépôt des couches de composition variable en faisant varier le pourcentage de gaz réactif.

Le principal inconvénient de la pulvérisation réactive est sa complexité. En effet des réactions peuvent se produire sur la surface de la cible, à la suite de quoi le matériau réagi est pulvérisé. Elles peuvent également se produire en phase gazeuse pendant le transport des atomes éjectés sur la surface du substrat. Lorsqu'on pulvérise avec un mélange argon gaz réactif, les caractéristiques de la couche et le pourcentage de gaz réactif injecté sont, en général, largement non linéaires. La couche en cours de formation peut être considérée comme une pompe supplémentaire. Donc la non linéarité va dépendre d'un ensemble complexe de facteur lié à la vitesse de pompage de la couche : vitesse de croissance, composition, structure et température.

Par exemple, pour l'ITO, lorsqu'on pulvérise dans un mélange argon oxygène, avec un faible pourcentage d'oxygène, pratiquement tout l'oxygène réagit avec la couche. Donc cet oxygène disparaît du gaz de pulvérisation et le processus redevient un processus mécanique de pulvérisation de la cible par les ions d'argons. Les couches déposées ont alors la composition de la cible. Il faut augmenter la quantité de gaz réactif injectée, ce qui va augmenter sa pression partielle, diminuer l'effet de pompage de la couche et modifier considérablement le processus de pulvérisation à la surface de la cible. Les réactions superficielles de cette surface vont produire un flux considérable de particules énergétiques.

Toutes ces particules vont arriver sur le substrat et se déposer pour former une couche proche de la stoechiométrie.

Le rendement de pulvérisation est ralenti principalement par la formation de composé à la surface de la cible.

Cette contamination de la cathode a deux conséquences :

- diminution de la vitesse de dépôt.
- transition abrupte pour laquelle la couche déposée passe de la composition de la cible à un composé presque totalement stoechiométrique. Ce phénomène rend difficile l'obtention de matériaux intermédiaires (sous oxydes).

Nous montrerons que l'ITO présente typiquement ce genre de comportement. En effet nous souhaitons déposer une couche mince de résistivité la plus faible possible. Or la conductivité de l'ITO est liée à la proportion de lacunes d'oxygène et donc à la non stoechiométrie de l'ITO. Plus simplement sans (avec) O_2 les couches auront une meilleure (mauvaise) conductivité mais les vitesses de dépôts seront plus (moins) grandes. Cette variation importante du rendement nous permettra de déterminer rapidement la gamme de pression partielle d'oxygène nécessaire au dépôt d'oxyde non stoechiométrique [21].

I.3.2.3. Ablation laser :

Le dépôt de couche mince par ablation laser est une technique relativement récente par rapport à la plupart des autres techniques.

Le principe de ce dépôt, représenté sur la figure I.3 est relativement simple. Il consiste à focaliser un faisceau laser impuissance sur une cible massive, placée dans une enceinte sous vide. Les impulsions laser permettent la vaporisation de matériaux sous forme de panache plasma. Le panache de matière ainsi éjecté perpendiculairement à la cible vient se condenser sur un substrat placé en vis à vis pour former un revêtement.

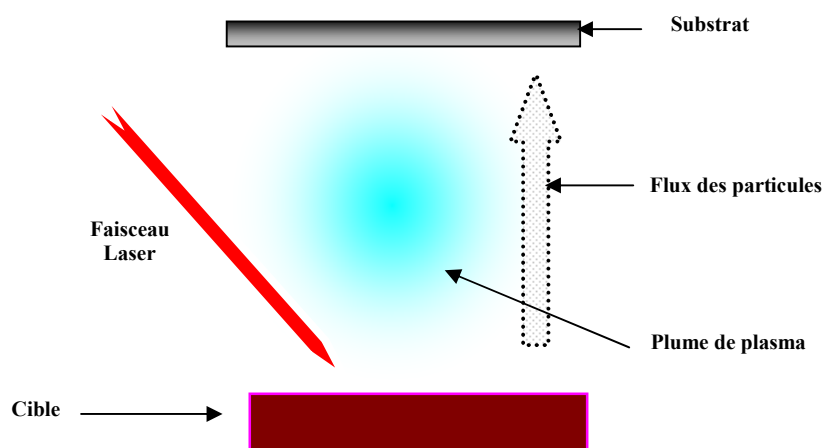


Fig.I.3 : principe du dépôt de couches minces par ablation laser.

I.4. Les oxydes transparents conducteurs (TCO)

Un excellent OTC est défini par une forte conductivité électrique combinée avec une faible absorption dans le visible. En général, ces deux caractéristiques sont liées à l'épaisseur de la couche déposée. Par exemple, elles dépendent de la taille des grains, qui, usuellement croît avec l'épaisseur du film. Les OTC les plus connus sont les oxydes d'indium, de cadmium, d'étain, de zinc et de gallium.

Couramment les oxydes sont dopés par un métal. Cependant ce dopant métallique n'est actif que lorsqu'il se substitue au métal primaire. La bande de conduction est alors, fortement perturbée par chaque atome dopant, la diffusion des électrons de conduction est alors accrue, et la mobilité et en conséquence la conduction chute. C'est pourquoi certains oxydes sont dopés avec du fluor, qui, lorsqu'il se substitue à l'oxygène, engendre une perturbation de la bande de valence, ce qui minimise la diffusion des électrons de conduction.

I.4.1. Choix d'un OTC :

Les oxydes ont cependant une limite supérieure de conductivité σ et de transmission α , déterminée par la théorie de transport des électrons dans un métal [21].

$$\frac{\sigma}{\alpha} = 4\pi^2 \varepsilon_0 c^3 n(m^* \mu) 2\lambda^{-2} e^{-2} \quad (\text{I.1})$$

Où ε_0 est la permittivité du vide, c la vitesse de la lumière, n l'indice de réfraction de film, m^* la masse effective des électrons de conduction, μ la mobilité, λ la longueur d'onde et e la charge électronique. Puisque les OTC ont des indices proches de 2 dans le visible, le meilleur OTC présentera le plus grand produit de mobilité et de masse effective. Par ailleurs dans de nombreuses applications et en particulier dans les systèmes d'affichage, il est souhaitable et nécessaire que le film ait une épaisseur minimale afin de conserver une surface aussi lisse que possible. Le paramètre important devient alors la conductivité c'est à dire le produit de la mobilité par la concentration de porteurs. Cependant en accroissant le nombre de dopants, ces derniers se comportent alors comme des défauts neutres qui limitent la mobilité.

En comparant les OTC, on constate une concentration d'électrons rangée dans l'ordre suivant:



Pour comparaison avec d'autres matériaux « non OTC », nous avons adjoint le TiN et Ag.

Les propriétés optiques sont gérées par la fréquence de plasma. A haute fréquence, supérieure à la fréquence de plasma, les électrons ne peuvent suivre l'excitation et le matériau se comporte comme un diélectrique transparent.

En revanche pour des fréquences inférieures à la fréquence de plasma, le matériau réfléchit et absorbe la radiation incidente.

En conclusion si TiN et Ag présentent de meilleures propriétés électriques, ils ne peuvent être employés dans les OLEDs car leur fréquence de plasma se situe dans le visible (0,7 et 0,4 μm respectivement), le choix ITO est donc judicieux.

En comparaison avec d'autres oxydes transparents ayant de grandes fréquences de coupure comme (ZnO:F), l'ITO présente également l'avantage d'avoir un travail de sortie plus grand.

Enfin un paramètre important dans le choix d'un OTC, selon son utilisation, est la température minimale de déposition. Sur ce point précis, on constate une fois de plus que ITO et Ag sont les plus adaptés à des dépôts sur substrat sensible (comme les organiques).

Si l'évaporation des métaux sur semi-conducteur est extrêmement détaillée dans la littérature, il n'en est pas de même pour les OTCs. Ces derniers sont généralement pulvérisés. Or la pulvérisation cathodique s'avère, en pratique, être une technique plus violente [6].

I.4.2. Le choix du ZnO:

Le principal avantage du ZnO est le fait que ses composants sont non toxiques (contrairement, par exemple, à l'indium dans l'ITO), et très abondants sur Terre. C'est un atout indéniable car il permet de réduire les coûts de production [23].

De plus, le ZnO, lorsqu'il est exposé à un plasma d'hydrogène, est beaucoup plus stable que le SnO₂ et l'ITO, dont la transmission optique est dégradée par ce plasma [7].

I.5. Le choix de procédé

La technique de spray pyrolyse, a été attrayant pendant longtemps en raison de sa simplicité de concevoir, à prix réduit et principe fonctionnant facile. En cela le processus, les gouttelettes de jet frappent le substrat directement là où la réaction pyrolytique a lieu menant à la formation d'une couche mince. La qualité du déposée le film souffre de la grande irrégularité et de la microporosité. Il n'est pas toujours possible d'employer de tels films pour dispositifs. Pour obtenir un film de ZnO de dispositif-qualité, on peut employer une méthode de la déposition en phase vapeur (CVD). Bien que La CVD peut produire le film de qualité très bonne, il est compliquée et coûteux.

Récemment, Singh et Basu [24] ont développés une nouvelle méthode indigène connue sous le nom de méthode de spray-CVD. C'est une combinaison de pyrolyse chimique de jet et CVD. Ils ont modifié la pyrolyse de jet méthode de sorte que le dépôt se produise de la phase de vapeur. Un modèle de couche de frontière du dépôt a été suggéré par Dutta et

Basu [25], la qualité de film est lointaine améliorer que le film déposé par pyrolyse de jet, pourtant le système est peu coûteux et simple.

Dans le travail actuel la même méthode a été employée, pour déposer une couche mince de ZnO.

I.6. Propriétés générales de ZnO

I.6.1. Propriétés cristallographiques :

I.6.1.1. Structure cristalline :

L'oxyde de zinc, connu sous le nom de zincite à l'état naturel, cristallise selon la structure hexagonale compacte du type würtzite [11, 26], représentée dans la figure I.4, avec les paramètres de maille suivants :

$$a = 3,25 \text{ \AA}, c = 5,12 \text{ \AA} \quad (\text{I.2}) [19]$$

L'oxyde de zinc peut exister dans la nature sous forme de poudre ou de cristal massif. Il se présente sous forme de minéral [22]. Le tableau (I.1) illustre quelques propriétés générales de ZnO.

Tab.I.1 : Quelques propriétés générales de ZnO [7].

Densité (g/cm ³)	5.6
Point de fusion (°C)	1975
Enthalpie de formation (k cal/mole)	83.17
Solubilité dans H ₂ O à 29°C (g/100ml)	0.00016

Du point de vue cristallographique le ZnO peut exister sous trois types de structures différentes, selon les conditions d'élaboration. La première est la structure hexagonale stable dans les conditions normales, la seconde est la structure cubique, qui est instable et qui apparaît sous des pressions élevées [8], la troisième c'est la structure Rock –Salt qui apparaît sous des pressions très élevées c'est pour ces raisons qu'on va s'intéresser aux deux premières structures seulement, car elles possèdent des énergies de formation très voisines [5].

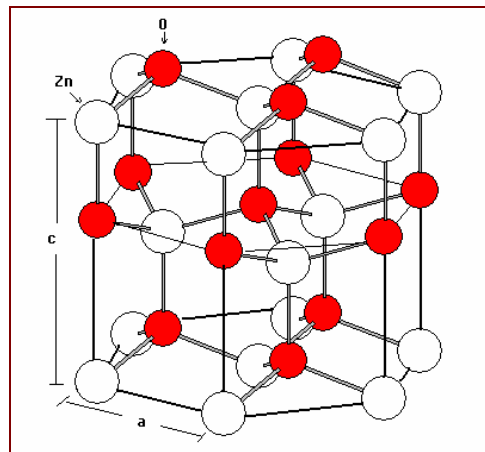


Fig.1.4: L'oxyde de Zinc (ZnO) en structure cristalline wurtzite montrant la symétrie hexagonale [27].

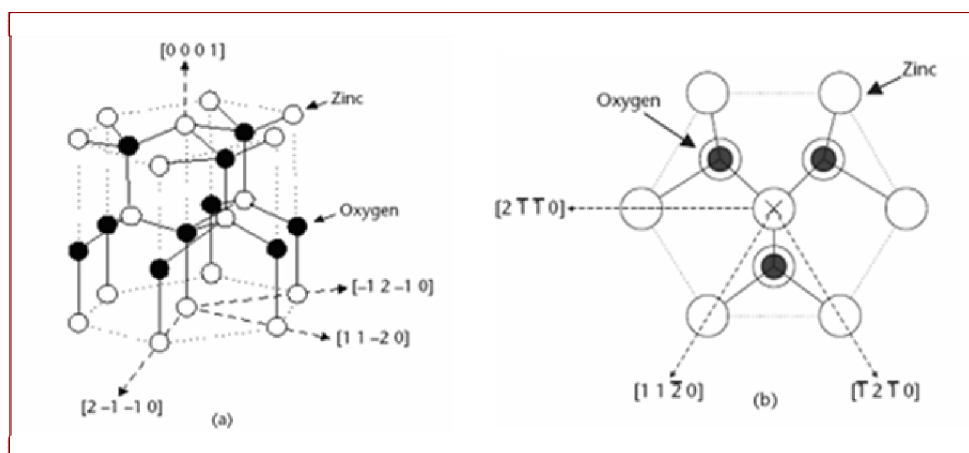


Fig.I.5 : (a) Structure cristalline de ZnO (wurtzite). (b) Projection suivant la direction [0001] [28].

Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre. En fait, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de 0,11 Å dans une direction parallèle à l'axe c. Les molécules d'oxyde maintiennent donc, dans une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique. Ce phénomène est dû à l'homopolaire des liaisons Zn – O [19].

Les cristaux d'oxyde de zinc se présentent sous de nombreuses formes, en particulier en aiguilles longues ou courtes de section hexagonale et en paillettes.

Tab.I.2 : Rayons atomiques et ioniques des atomes de zinc et d'oxygène dans ZnO [19].

Liaison covalente	Zn neutre : 1,31 Å	O neutre : 0,66 Å
Liaison ionique	Zn ²⁺ : 0,70 Å	O ²⁻ : 1,32 Å (Pauling) [12]
	Zn ²⁺ : 0,78 Å	O ²⁻ : 1,24 Å (Goldsmith) [13]
	Zn ²⁺ : 0,60 Å	O ²⁻ : 1,38 Å (Shannon) [14]

La maille hexagonale de la structure Wurtzite se caractérise par trois constantes de réseau a , c et u ; a étant le côté d'un losange constituant la base, c le coté parallèle à l'axe OZ et u est une coordonnée intérieure le long de cet axe. Ces constantes déterminent la position relative des sous réseaux de l'anion O^{2-} et du cation Zn^{2+} . La coordonnée u est définie par la relation suivante :

$$u = \frac{1}{4} + \frac{c^2}{3a^2} \quad (I.3)$$

D'après cette relation, on remarque que le paramètre u est sans dimension.

La distance séparant les plans réticulaires d'indices (h, k, l) est donnée par la relation :

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

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

$$0,225 \leq \frac{R_a}{R_c} \leq 0,414 \quad (I.5)$$

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

L'origine de cette condition provient des considérations suivantes :

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

$$R_a + R_b = \frac{3}{8}c \quad (I.6)$$

Avec

$$\frac{c}{a} = 2\sqrt{\frac{2}{3}} \quad (I.7)$$

Et

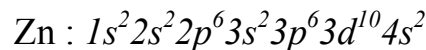
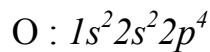
$$2R_a < a \quad (I.8)$$

Comme la structure H.C dérive de la structure cubique à face centrée (C.F.C.), on a aussi :

$$\frac{R_a}{R_c} \leq 0,414 \quad (I.9)$$

I.6.2. Structure électronique des bandes:

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



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

La figure (I.6) illustre l'allure de la structure de bande du ZnO. Il existe en réalité six bandes, résultantes des états 2p de l'oxygène, et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s du Zinc.

La structure électronique de bandes montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point Γ . La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3,2 eV [22].

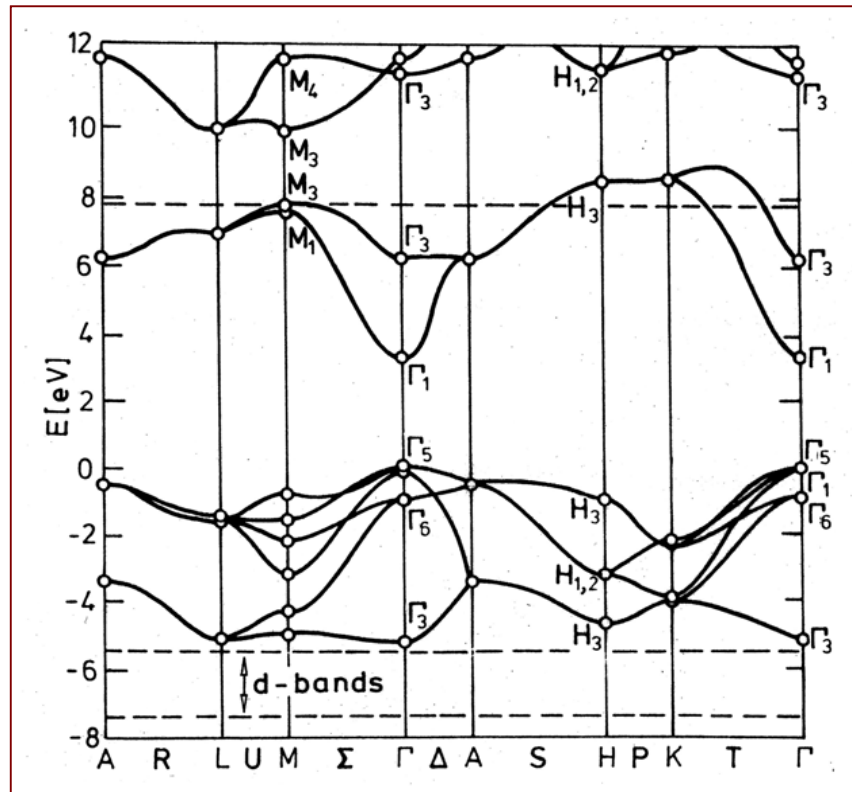


Fig.I.6 : Structure des bandes d'énergie de ZnO [2].

Afin d'améliorer encore la conductivité des couches de ZnO, il est possible de doper ces couches. Les mécanismes de dopage sont soit substitutionnels soit interstitiels. Le type de dopant utilisé peut appartenir aux groupes III ou IV du tableau périodique des éléments (B, Al, Ga, In, Ge, ...). Dans ce cas, les atomes dopants vont, dans le cas du dopage substitutionnel, remplacer les atomes de zinc du réseau atomique du ZnO. Deux électrons de leur orbitale externe vont être utilisés pour la liaison ionique avec les atomes d'oxygène, et le reste des électrons de cette orbitale externe vont être cédés dans la bande de conduction. Mais on peut également utiliser des dopants appartenant au groupe VII du tableau périodique des éléments, tel que le fluor. Dans ce cas, les atomes dopants vont remplacer les atomes d'oxygène du réseau atomique de ZnO [23].

I.6.3. Propriétés optiques et luminescence:

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 [25]. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration [19].

Le tableau (I.3) indique quelques propriétés optiques de ZnO.

Tab.I.3 : Quelques propriétés optiques de ZnO [7].

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

Comme la luminescence dépend du dopage du matériau, on utilise cette propriété dans les dispositifs optoélectroniques comme les écrans à tubes cathodiques, les diodes électroluminescentes pour l'affichage couleur, la signalisation ou l'éclairage. Récemment, l'émission des films de ZnO a été étudiée intensivement en raison de son efficacité lumineuse élevée, de sa propriété non ohmique et de sa grande énergie de liaison d'excitation (60 meV). Celle-ci est plus grande que celle de ZnS (20 meV) et de GaN (21 meV) [29] et de plus, ZnO peut être préparé à une plus basse température que ces deux autres matériaux [19].

I.7. Applications optoélectroniques

Depuis plusieurs années, un effort de recherche important a été développé dans les domaines des applications des semi-conducteurs à large bande interdite tel que le ZnO en optoélectronique.

Les principaux objectifs sont la réalisation de détecteurs ultraviolets et la fabrication de diodes laser émettant dans le bleu ou l'UV. Cependant, l'enjeu du développement des émetteurs bleus est considérable puisque l'émission bleue est le dernier élément nécessaire à la reconstitution de la lumière blanche. Les films de ZnO peuvent alors trouver des applications dans les affiches couleurs sur écrans plats. D'autres part, le développement de lasers bleus et UV permet de réduire la longueur d'onde du faisceau émis, et donc le stockage de données en grande densité [22].

Chapitre II:

*Elaboration et caractérisation
des couches minces de ZnO
dopé Al par spray
ultrasonique*

II.1 Introduction

Dans ce chapitre nous portons un intérêt particulier à la technique de déposition des couches minces par spray ultrasonique "pulvérisation ultrasonique".

Celle-ci est une alternative relativement simple qui utilise des moyens traditionnels et non coûteux et flexibles pour les modifications des processus. On peut travailler à la pression ambiante.

Sa mise en œuvre est localement réalisable. Elle présente, également, l'avantages d'élaborer des couches minces sur des surfaces importantes comme celles des cellules solaires ou d'écrans plats [7]. A partir des avantages cités précédemment nous avons sélectionné ce procédé d'élaboration et nous avons opté pour son utilisation dans notre travail.

Pour ces raisons nous avons réalisé, un banc de dépôt des couches minces par spray ultrasonique. Celui-ci sera détaillé par la suite:

II.2 La technique de spray ultrasonique

II.2.1 Pulvérisation ultrasonique des liquides:

La pulvérisation ultrasonique est basée sur l'exploitation de l'énergie des ondes acoustiques de haute fréquence (les ultrasons) pour fractionner des films liquides en une multitude de petites gouttelettes.

Les pulvérisateurs destinés à fonctionner à des fréquences relativement faibles (quelques dizaines de kHz) consistent en deux éléments piézoélectriques, générateurs de vibrations mécaniques, fixés entre un support et un amplificateur d'amplitude des vibrations.

La formation du spray comprend donc deux étapes : en premier, des ondes de surface instables apparaissent sur le liquide, en second, les crêtes de ces ondes génèrent des gouttes de taille proportionnelle à la dimension caractéristique des ondes (figure (II.1)) [30].

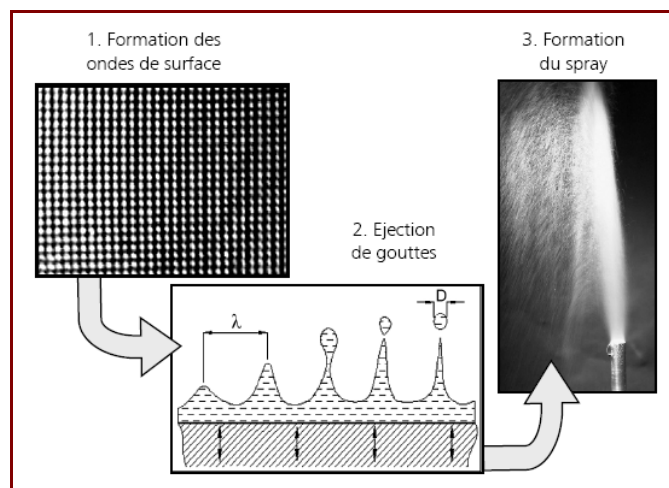


Fig.II.1: Les étapes de la formation du spray [30].

Les travaux expérimentaux réalisés confirment les propriétés suivantes de la pulvérisation ultrasonique des liquides:

- distribution très étroite du diamètre des gouttelettes;
- possibilité de contrôler le diamètre moyen des gouttelettes et le débit du liquide à pulvériser de manière indépendante ;
- possibilité de pulvériser de très petits débits ;
- grande facilité de transport des gouttelettes par un gaz porteur et modification aisée de la forme du jet des gouttelettes ainsi que de leur concentration suivant le flux de ce gaz;
- très faible consommation d'énergie.

II.2.2 Montages expérimental utilisé:

Il s'agit d'un bâti réalisé au *laboratoire des couches minces de l'université de Biskra* et construit à partir des éléments simples auquel nous avons apportés des modifications de façons à réaliser des films homogènes d'Oxyde de Zinc (figure (II.2)) [6].

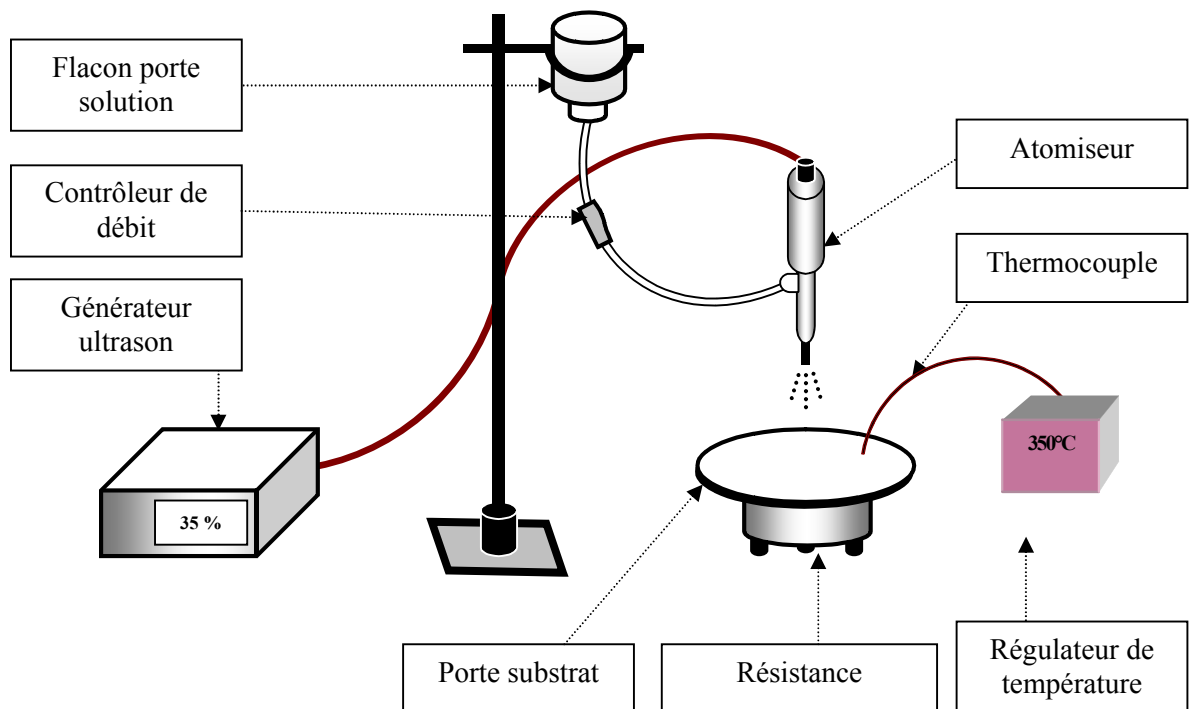


Fig.II.2: le dispositif complet de la technique Spray ultrasonique.

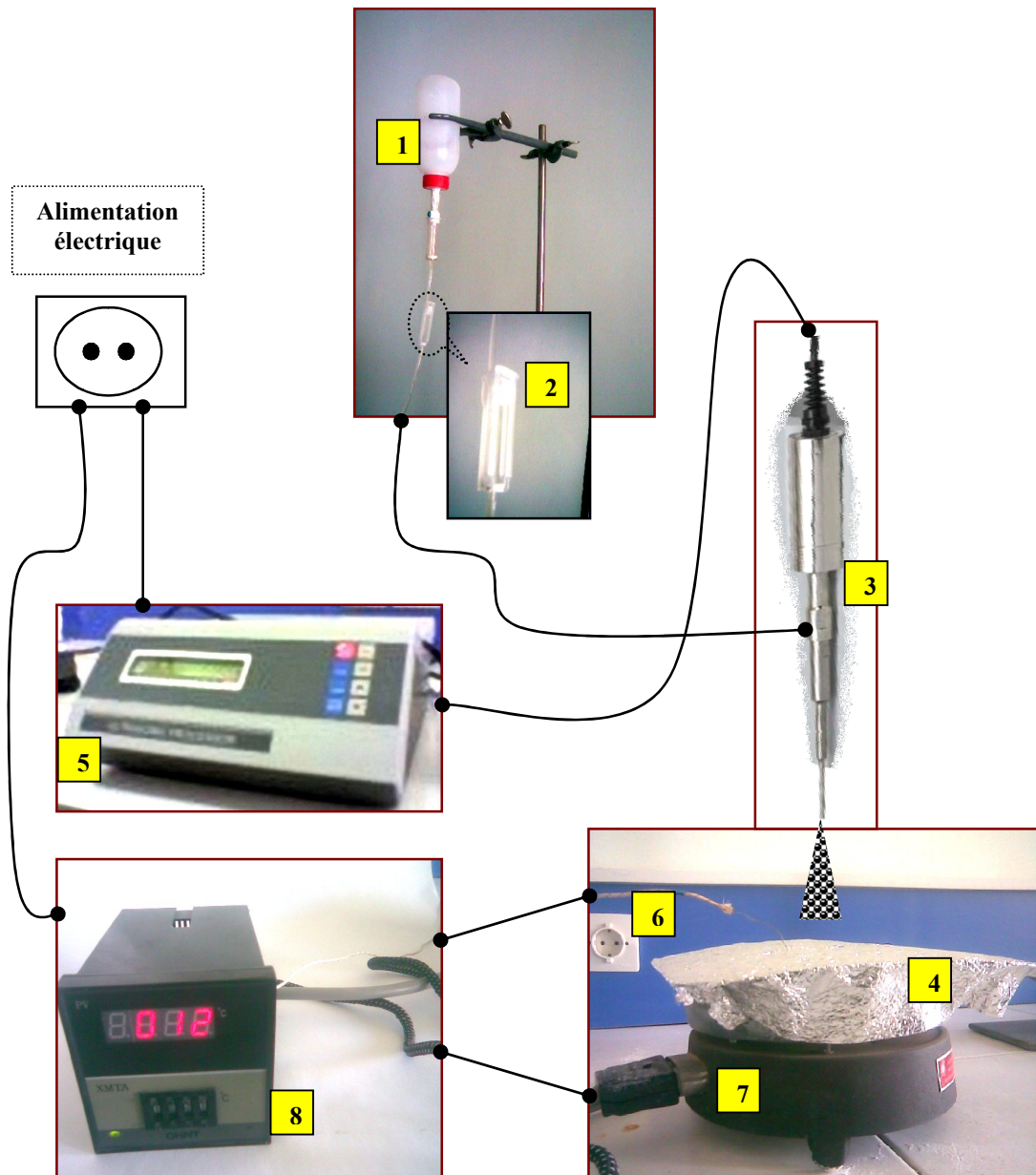


Fig.II.3 : La figure montre un dessin schématique du dispositif complet de la technique Spray ultrasonique.

Désignation:

N°	Désignation
1	Flacon porte solution
2	Contrôleur de débit
3	Atomiseur
4	Porte substrat
5	Générateur ultrason de 40 KHz
6	Thermocouple
7	Résistance
8	Régulateur de température

II.2.2.1 Les éléments du Montage:

Tout d'abord l'objectif de notre travail est la réalisation d'un système de dépôt de couches minces par la technique de Spray ultrasonique et l'étude des effets, des paramètres de dépôt sur la qualité des films.

Les principaux éléments du montage sont:

- un porte substrat: c'est un plateau (de ferre) de diamètre 25 cm, chauffé par effet joule, dont la température peut être réglée à l'aide d'un régulateur de température qui est relié à un thermocouple de type K(chromel-allume). Ce porte est découpé par papier d'Al pour éviter les contaminations.
- Un flacon porte solution: alimente un atomiseur à faible débit.
- Un générateur ultrason à fréquence de 40 KHz: qui permet de transformer la solution au niveau du atomiseur en un jet de gouttelettes très fines de 40 μ m et placé en position inférieur du cylindre dans un support réglable afin de contrôler la distance bec-substrat.

Dans notre travail, nous avons utilisé une seule source d'oxyde de zinc: Acétate de Zinc (C₄H₆O₄Zn. 2H₂O), qui a une grande pureté chimique.

II.3 Procédure expérimentale

II.3.1 Choix du substrat de dépôt:

Les couches de ZnO étudiées sont déposées sur substrats en verre (solide glass), le choix du verre comme substrat de dépôt a été adopté en raison du bon dilatation thermique qu'il présente avec le ZnO ($\alpha_{verre} = 8.5 * 10^{-6} K^{-1}$, $\alpha_{ZnO} = 7.2 * 10^{-6} K^{-1}$) de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche substrat, et pour des raisons économiques, pour leur transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des films dans le visible.

II.3.2 Nettoyage des substrats:

Le nettoyage de substrat est une étape très important (la qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propriétés et de l'état du substrat), donc il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier que la surface du substrat ne comporte, à l'oeil, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et à son uniformité (épaisseur constant).

Pour effectuer une étude optoélectronique des couches minces de ZnO, nous avons utilisé des substrats en verre dans le but d'arriver à un dépôt de couches minces de ZnO

propres (les caractéristiques électriques sont très sensibles aux techniques de préparation de la surface).

Nos substrats sont nettoyés suivant les étapes suivantes:

- Les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe diamant.
- Rinçage à l'eau distillée (5 min) et puis à l'acétone (5 min).
- Rinçage à l'eau distillée (5 min) et puis à l'éthanol (5 min).
- Rinçage à l'eau distillée (5 min).
- Séchages à l'aide d'un séchoir.

II.3.3 Préparation des solutions:

Nous avons utilisé, dans notre travail, l'acétate de Zinc ($C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$) comme matériau source (de ZnO) que nous avons dissous dans le méthanol avec une concentration de (0.1M). En plus de la couche mince de ZnO dopée, nous avons préparé deux séries des couches sont dopées en Aluminium (de deux sources différentes).

L'objectif de notre travail est d'étudier les effets d'Al (comme dopant), de sa concentration (0-8%) dans la solution de départ, ainsi que son origine (nitrate d'Al, chlorure d'Al) sur les diverses propriétés des couches minces de ZnO.

Les précurseurs (par exemple: acétate, nitrate, ou chlorure en métal...ets) sont dissous dans le méthanol ou l'eau distillée (dissolvant) selon le rapport molaire désiré.

Ci après, nous avons présentons les différentes propriétés physico-chimiques des éléments utilisés à la préparation de nos échantillons.

II.4 L'acétate de zinc

Nous avons présenté dans la figure (II.4) l'acétate de Zinc utilisé dans notre travaille.



Fig.II.4 : l'acétate de zinc

II.4.1 Propriétés physiques:

Apparence: solide cristallin, blanc à odeur d'acide acétique.

La formule moléculaire: $C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$

Formule Wt. 219.50

Etat physique: solide

Masse moléculaire: 209.38 (g/mole)

Densité: 1.735 g/ml à 20°C

Point de fusion: 237°C

II.4.2 Les sources des dopages:

Nous avons utilisés deux sources de dopant:

- **Nitrate d'aluminium Nonahydrate ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$):**



Fig.II.5 : Le nitrate d'Aluminium Nonahydrate ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$).

Le nitrate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{NO}_3)_6$ est un sel d'aluminium et acide nitrique, en existe normalement comme un hydrate cristallin. Il être préparé facilement par la réaction d'hydroxyde aluminium avec l'acide nitrique.

Ayant les propriétés physiques suivantes:

Nom systématique: Nitrate d'aluminium Nonahydrate

Formule moléculaire: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Apparence: incolore à blanc solide, hygroscopique

Densité en phase $>1 \text{ g/cm}^3$

Solubilité dans l'eau 60.0 du g/100ml (0°C)

Point fondant: 73°C

Le point d'ébullition: se décompose à 135°C

- **Le Chlorure d'Aluminium (AlCl_3):**

Le chlorure d'aluminium (AlCl_3) est un sel d'aluminium et de chlore. Ce composé existe à l'état solide sous la forme d'un réseau hexacoordiné. En solution aqueuse, AlCl_3 est totalement ionisé et la solution conduit bien le courant électrique. Cette solution est acide.

Le chlorure d'aluminium est produit industriellement par la réaction directe des éléments aluminium et chlore. Ou à partir d'aluminium et d'acide chlorhydrique Cette réaction est exothermique.

La principale utilisation du chlorure d'aluminium concerne la fabrication de composés par la réaction de Friedel et Crafts dont il est un catalyseur [31].

Propriétés physiques:

Formule moléculaire: AlCl_3

Masse molaire: 133,341 g/mol (Al 20,23 %, Cl 79,76 %)

Apparence: solide jaune pâle

Solubilité dans l'eau: 43.9 g/100 ml (0°C), 46.6 g/100 ml (30°C)

T° fusion: 463 K (190°C), sous une pression de 2,5 atm

T° ébullition: 351 K (178°C) (sublimation)

Masse volumique: $2,40 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$



Fig.II.6 : Le Chlorure d'Aluminium (Al Cl_3)

Sécurité:

AlCl_3 peut provoquer une explosion s'il est mis en contact avec une base ou de l'eau. C'est un réactif à manier avec précautions, en utilisant des gants et des lunettes de sécurité. Il doit être manipulé sous une hotte. Lorsqu'il est manipulé à l'air humide, le chlorure d'aluminium absorbe rapidement l'humidité pour devenir hautement acide, et il attaque rapidement un grand nombre de matériaux dont notamment l'acier inoxydable et le caoutchouc.

II.5 Les conditions expérimentales

Les conditions expérimentales d'élaboration des couches ZnO sont présentées sur le tableau II.1 :

Tab.II.1: tableau récapitulatif des 2 séries de dépôt.

Solutions Acétate de Zinc ($C_4H_6O_4Zn.2H_2O$) (0.1M)	Dopage (%)	Temps de dépôt (min)	Température de substrat ($^{\circ}C$)
Non dopé	0%	10	350
Dopé Al (la Source d'Al $AlCl_3$)	1%	10	350
	2%	10	350
	3%	10	350
	4%	10	350
	5%	10	350
	6%	10	350
	7%	10	350
	8%	10	350
Dopé Al (la Source d'Al ($Al(NO_3)_3.9H_2O$))	1%	10	350
	2%	10	350
	3%	10	350
	4%	10	350
	5%	10	350
	6%	10	350
	7%	10	350
	8%	10	350

II.6 Dépôt des couches

La procédure de dépôt vient tout de suite après la préparation des substrats et des solutions et se présente en plusieurs étapes:

On place la porte substrat au dessus d'une résistance dont l'alimentation est reliée à un régulateur de température. Pour éviter le choc thermique des substrats la porte substrats est chauffée progressivement de la température ambiante progressivement jusqu'à la température choisie pour les dépôts ($350^{\circ}C$). Lorsque le chauffage est réalisé, on fixe le débit de la

solution l'amplitude de l'onde sonore le type de pulsation (dans notre travail nous avons utilisé des pulsation continues).

Des gouttelettes très fines sont pulvérisées sur le substrat chauffé qui provoque, par pyrolyse, l'activation de la réaction chimique entre les composés, le dissolvant s'évapore en raison de la réaction endothermique des deux composés formant la couches mince (comme présente dans le figure II.7).

Pendant le processus pyrolytique, la réaction suivante a lieu [32] :

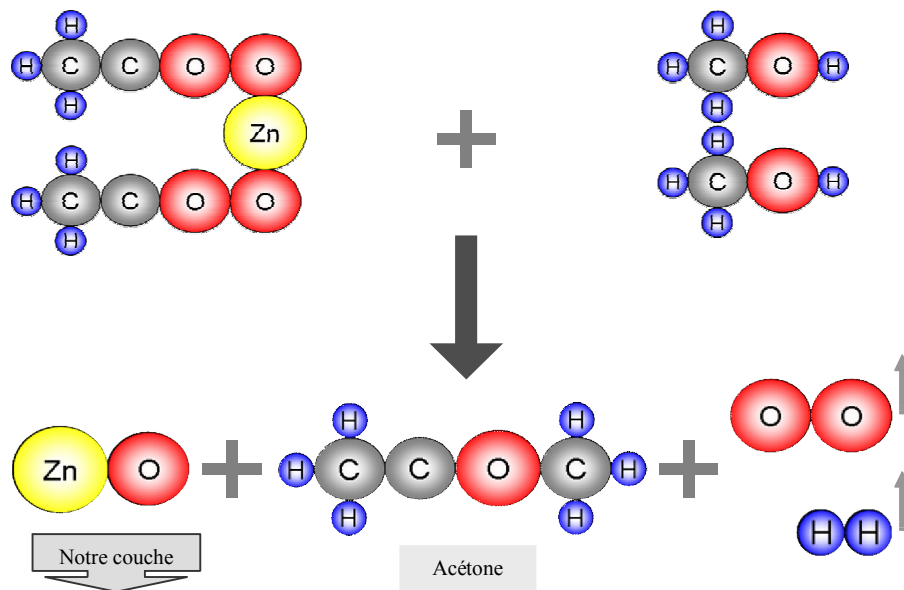
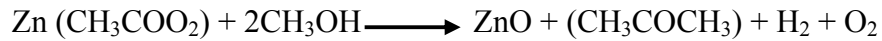


Fig.II.7 : la réaction chimique entre la solution et le substrat

Notons que dans notre cas on ajoute la source de dopant ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ou (AlCl_3)) pour obtenir l'Aluminium dans la couche de ZnO, où les atomes d'Aluminium occupent les zones interstitielles et substitutionnelles.

En fin du processus de dépôt, on arrête le chauffage et on laisse les substrats se refroidir au dessus de porte substrat jusqu'à la température ambiante, afin d'éviter les chocs thermiques qui risquent de casser le verre, ensuite on récupère nos échantillons. Les films déposés étaient transparent et bon adhérent aux substrats de verre.

II.7 Les paramètres modulables

Il est important de citer les paramètres expérimentaux qui sont modulables et qui peuvent influencer la cinétique de croissance des couches, donc leurs propriétés.

La méthode spray ultrasonique est un processus de dépôt qui dépend des diverses conditions telles que:

- Les propriétés du précurseur
- La concentration de la solution
- La distance entre le bec et le substrat
- Le temps de dépôt et la température du substrat (ces derniers restent les principaux paramètres influents sur la qualité de la couches).

Les variables les plus importantes qui commandent la conductivité du matériau sont la molarité, le dopage et la température de substrat. C'est pour quoi nous avons choisi une température de substrat fixe 350°C , température optimale préconisée par des travaux ultérieurs [15].

Le paramètre de dopage qui constitue l'objet de notre travail a été exploré selon le type et la source du dopant, sa concentration dans la solution et sur origine afin d'obtenir des couches de ZnO suffisamment transparentes et conductrices.

II.8 Dopage en semi conducteur

Les semi-conducteurs sont des matériaux solides utilisés pour la fabrication des composants électroniques [33]. À basse température, les semi-conducteurs se comportent comme des isolants (*très peu de porteurs libres*) et aux températures élevées ($>600\text{ }^{\circ}\text{K}$) comme des conducteurs [34].

Les propriétés de conduction électriques sont déterminées par deux bandes d'énergie particulières :

- la bande de valence, qui correspond aux électrons impliqués dans les liaisons covalentes.
- la bande de conduction, comprenant les électrons dans un état excité, qui peuvent se déplacer dans le cristal.

Ces deux bandes sont séparées par un gap, une bande interdite que les électrons ne peuvent franchir que grâce à une excitation extérieure telle que, l'absorption d'un photon. La bande interdite correspond à une barrière d'énergie, dont l'ordre de grandeur est l'électron volt. Les électrons présents dans la bande de conduction permettent la conduction de courant [7].

Le courant électrique dans un semiconducteur pur est constitué :

- d'électrons libres qui se déplacent entre les atomes de semi conducteur ;
- d'électrons liés qui peuvent se déplacer de trou en trou : équivalent au déplacement d'un trou. Un trou est donc équivalent à une charge $+e$ sautant d'atome en atome [33].

Dans un semi conducteur intrinsèque, ou pur, il n'y a aucun atome dopant (étrangère). Tous les électrons présents dans la bande de conduction provient donc de la bande de valence. Il y a donc autant d'électrons que de trous : $n=p=n_i$ (n_i est la concentration intrinsèque). Tous les dopage sert à modifier cet équilibre entre les électrons et les trous, pour favoriser la conduction électrique par l'un des deux types de porteurs.

On a toujours la loi d'action de masse :

$$\bar{n} * \bar{p} = n_i^2 \quad (\text{II.1}) [5]$$

II.8.1 Semi-conducteurs dopés :

Dans un cristal de semiconducteur pur, on ajoute des impuretés (atomes étrangers) possédant (par exemple) 5 électrons périphériques (arsenic, phosphore, antimoine) C'est le dopage.

Dans le cas du silicium, chaque atome possède quatre électrons périphériques qu'il met en commun avec les quatre atomes voisins → liaisons entre atomes assurant la rigidité du cristal.

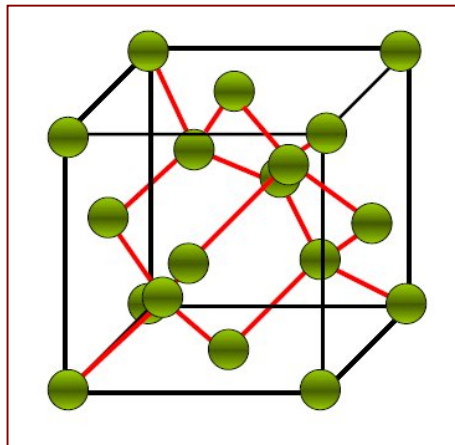


Fig.II.8 : cristal de silicium. [2]

Parmi ces 5 électrons périphériques, 4 forment des liaisons avec des atomes de silicium, le cinquième devient un électron libre. Les atomes d'impuretés sont appelés donneurs (d'électrons). Ils deviennent des ions positifs fixes par rapport au cristal.

Le nombre d'électrons libres augmente dans le cristal



Concentration d'électrons libres > concentration de trous.

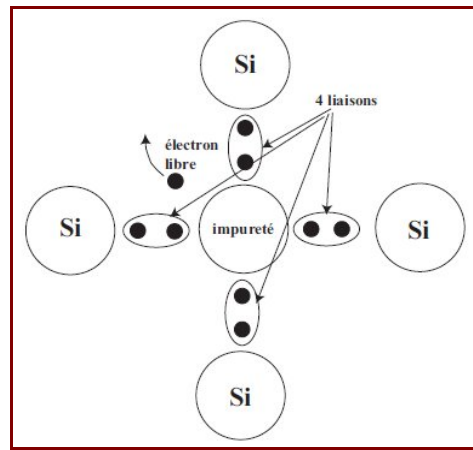


Fig.II.9 : dopage de silicium par des possédant 5 électrons périphériques.

Les électrons sont majoritaires et les trous sont minoritaires, le semiconducteur est de type n.

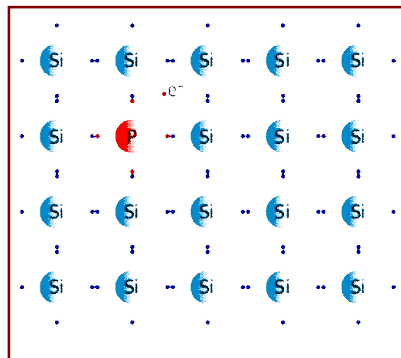


Fig.II.10 : dopage du silicium par phosphore.

De même, si on ajoute à un cristal de semiconducteur pur des atomes d'impuretés possédant 3 électrons périphériques (bore, gallium, aluminium, indium), il manque un électron pour assurer une liaison \Rightarrow création d'un trou qui peut accepter un électron : les impuretés sont des accepteurs (d'électrons). Ils deviennent des ions négatifs fixes par rapport au cristal. Le nombre de trous augmente : concentration de trous $>$ concentration d'électrons libres. Les trous sont majoritaires et les électrons minoritaires. Le semiconducteur est de type p [33].

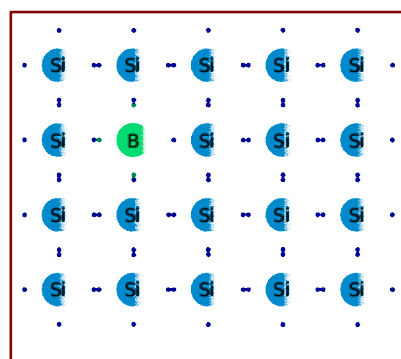


Fig.II.11 : dopage du silicium par Bore.

II.8.2 Atomes donneurs et accepteurs :

L'atome d'impureté provoque des effets qui dépendent de la colonne qu'il occupe dans la classification périodique de Mendeleïev, par rapport à la colonne de l'atome qu'il remplace.

- Si l'atome dopant appartient à la même colonne que l'atome qu'il remplace, ils sont isovalents (ou *isoélectriques*). Les électrons de valence de l'atome d'impureté remplacent exactement les électrons de l'atome initial. Les propriétés de conduction électrique du matériau ne sont pas modifiées.
- Si l'atome dopant appartient à la colonne précédente, il manque alors un électron périphérique pour rétablir l'ensemble des liaisons covalentes initiales. Il apparaît alors une *carence* en électron, autrement dit un trou. L'atome inséré est dit accepteur (d'électron), car il est capable de recevoir un électron supplémentaire, provenant de la bande de valence. C'est un dopage P.
- Si l'atome dopant appartient à la colonne suivante, il possède un électron supplémentaire par rapport à l'atome initial. Les liaisons covalentes initiales sont restaurées, mais un des électrons n'est pas utilisé dans ces liaisons. Il est donc sur un état libre du système. L'atome inséré est dit donneur (d'électron). C'est un dopage N.

Un même atome dopant peut être à la fois donneur et accepteur : il est alors dit amphotère. C'est par exemple le cas du Silicium (Si, colonne IV), qui est un dopant de l'Arséniure de gallium (AsGa) : si le Si se met en substitution d'un atome de Gallium (colonne III), il est donneur d'électron. S'il est en substitution d'un atome d'Arsenic (colonne V), il est accepteur. Si l'énergie d'ionisation ΔE est inférieure à l'énergie thermique ambiante kT (où k est la constante de Boltzmann et T la température), alors les atomes d'impuretés sont ionisés à température ambiante [5].

II.8.3 Modification de la structure en bande d'énergie :

Le dopage provoque l'apparition de nouveaux niveaux accepteurs et donneurs d'électrons dans la structure de bande du matériau dopé. Ces niveaux apparaissent dans le gap, entre la bande de conduction et la bande de valence.

Dans le cas de dopage par des atomes donneurs d'électrons, introductions de ces atomes entraîne l'apparition d'un pseudo niveau d'énergie situé juste sous la bande de conduction. Ainsi l'énergie nécessaire pour que les électrons passent à la bande de conduction est bien plus facilement atteinte que dans un semi conducteur intrinsèque.

Dans le cas de dopage par des atomes accepteurs d'électrons, de manière analogue, introductions de ces atomes entraîne l'apparition d'un pseudo niveau d'énergie situé au-

dessus de la bande de valence. L'énergie à fournir aux électrons de valence pour passer sur ce niveau accepteur est faible, et le départ des électrons entraîne l'apparition de trous dans la bande de valence [7].

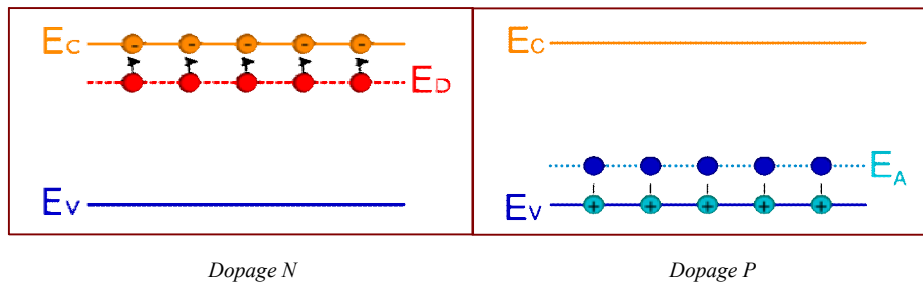


Fig.II.12 : niveaux des donneurs E_D et accepteurs E_A .

II.8.4 Les dopants du ZnO [33]:

Dopage n du ZnO:

1. Groupe III: Al, Ga, In

- En substitution sur les sites Zn.
- Conductivité élevée ex: $6.2 \cdot 10^{-4}$ cm (Al)

2. Groupe VII: Cl, I

- En substitution sur les sites O.

Dopage p du ZnO:

1. Groupe I: Li, Na, K, Cu, Ag.

- Lacunes des sites Zn (Pb solubilité faible, niveau profond dans le gap, Pb en interstitiel : donneurs).

2. Groupe V: N, P, As

- Lacunes en site O. (faible contribution à la conduction p).
- L'approche Azote (N) est la plus prometteuse.
- N_2 , N_2O , NO , NH_3 , Zn_3N_2 .

Le dopage p du ZnO est un challenge important et une des clefs du développement des composants en ZnO [35].

Non intentionnellement dopé le ZnO est un semi conducteur de type n.

Type ZnO :

- Zn en site O.
- Zn en site interstitiel.
- Lacune O, V_o .
- Présence de H.

En général les semi-conducteurs ZnO, GaN, ZnS, ZnSe sont aisément dopés n et très difficilement p [7].

II.9 Méthodes de caractérisation

Nous avons caractérisé les couches minces d'oxyde de zinc par des méthodes variées : la diffraction de rayons X (DRX) pour l'étude structurale et l'évaluation des contraintes, la microscopie électronique à balayage (MEB) et l'analyse (EDS) pour l'observation de la microstructure, La spectroscopie UV-visible, on utilisant spectrophotomètre Ultraviolet-visible pour déterminer l'étude des propriétés optiques, et pour étudier les propriétés électriques nous avons utilisé la technique de deux pointes et la mesure par l'effet HALL.

II.9.1 Caractérisations structurales

II.9.1.1 Diffraction de rayons X :

Cette étude a pour but de préciser la structure des couches, de mesurer les paramètres de maille et la taille des grains. Elle doit aussi permettre d'examiner l'état de contrainte des dépôts [19].

II.9.1.1.1 Principe :

Lorsqu'un faisceau de rayons X frappe un cristal sous un angle θ (Figure II.14), des interférences constructives et un pic dans l'intensité de réflexion sont observés si la loi de Bragg est vérifiée.

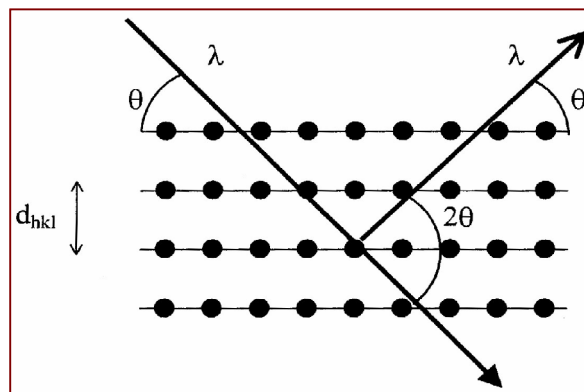


Fig.II.14 : Géométrie (θ - 2θ) pour la diffraction des rayons X.

Cette loi relie la distance d entre les plans cristallins parallèles, la longueur d'onde λ des rayons X et l'angle θ par :

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

$n=1,2,\dots$ ordre de la diffraction.

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 le stress interne (largeur des pics à mi-hauteur);
- les défauts d'empilement (forme des pics);
- l'orientation des cristallites (absence ou présence de réflexions). [36]

Les positions angulaires des raies de diffraction sont caractéristiques des paramètres du réseau cristallin. L'étude des positions des raies de diffraction permet donc de remonter au réseau cristallin de chacune des phases cristallisées de l'échantillon. Une fois le réseau déterminé, les positions angulaires des raie permettent de calculer les distances interréticulaires des plans atomiques diffractant et ainsi d'accéder aux paramètres de la maille. Les positions et intensités des raies de diffraction de plupart des matériaux connus ont été étudiées et elle répertoriées dans des bases de données. La comparaison d'un diffractogramme expérimental avec ces données permet de retrouver la nature de chaque phase constitutive de l'échantillon [6].

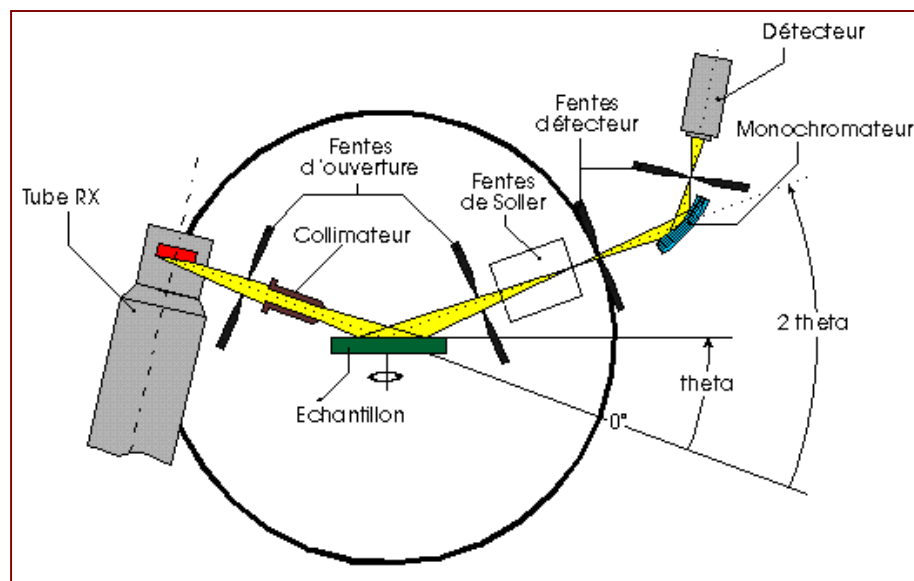


Fig.II.15 : Schéma d'un diffractomètre. [37]

Dans notre étude, on a été utilisés : diffractomètre **D8 ADVANCE** (figure (II.16)); les rayons ont été produits à partir d'une source de radiation CuK_{α} à anode en cuivre ayant une longueur d'onde de $\lambda = 1.54183 \text{ \AA}$.



Fig.II.16 : diffractomètre de type (D8 ADVANCE)

La figure ci-dessous représente le spectre de couche mince de ZnO:Al, obtenu par le diffractomètre.

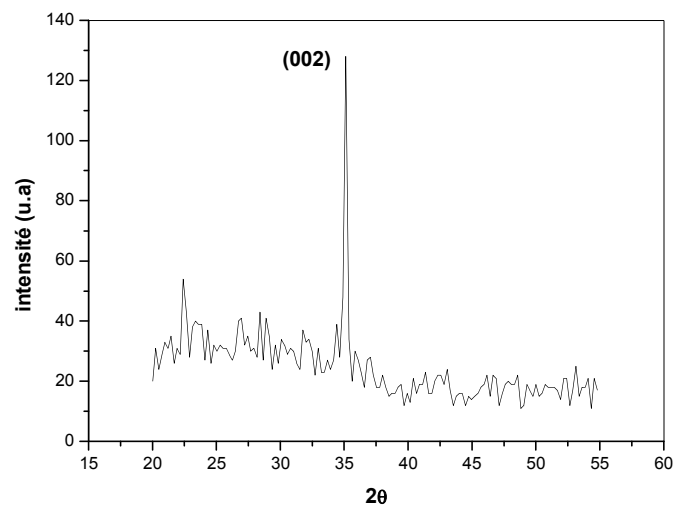


Fig.II.17: spectre de diffraction des rayons X (DRX) de couche mince de ZnO (dopé Al(7%).

II.9.1.1.2 Détermination de la taille des grains et des contraintes:

II.9.1.1.2.1 Taille des grains :

La taille des gains des différents échantillons a été déterminée tout d'abord à partir des spectres des diffractions. Afin de s'assure de ces valeurs de taille de grains de nos films, nous avons utilisé la relation de Scherrer :

$$D = \frac{(0.94 \cdot \lambda)}{\Delta \theta_{hkl} \cdot \cos \theta_{hkl}} \quad (\text{II .3})$$

Où: D est la taille des grains

λ est la longueur d'onde du faisceau de rayon X

θ est l'angle de diffraction et $\Delta\theta_{hkl}$ est la largeur à mi-hauteur (exprimes en radian)

[37] Figure (II.18).

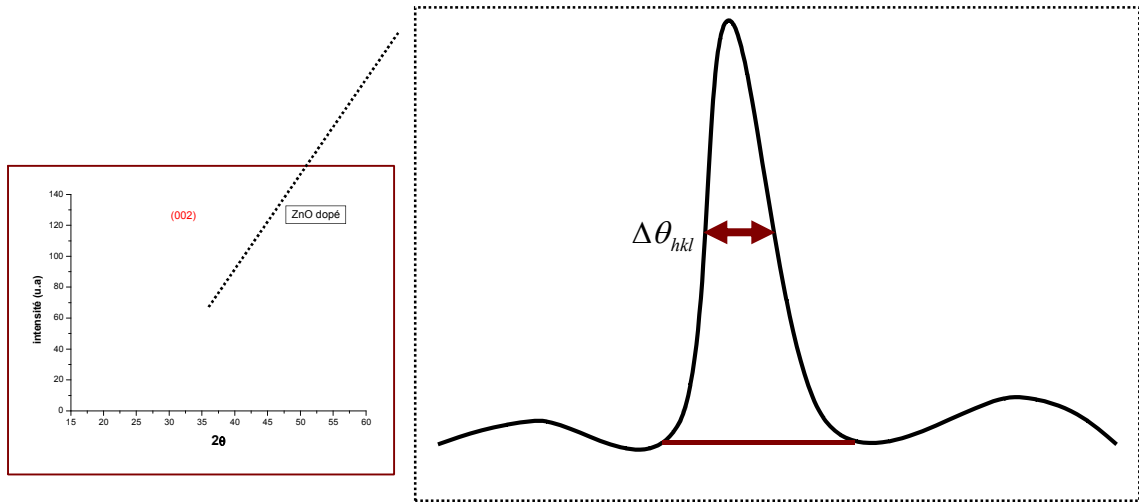


Fig.II.18: illustration montrant la définition de $\Delta\theta_{hkl}$ à partir de la courbe de diffraction des rayons X.

II.9.1.1.2.2 Détermination des contraintes :

Les contraintes, ce sont les forces internes à la matière. Si chaque cristallite est soumise à une contrainte différente, on a alors une juxtaposition de pics voisins qui se superposent. Si ces forces induisent des déformations de la maille cristalline (déformation élastique), elles vont faire varier les distances interréticulaires d_{hkl} , et donc décaler la position des pics. Si l'on mesure le décalage des pics, on peut donc en déduire l'état de contrainte de l'échantillon. Ces contraintes internes peuvent être sources d'imperfections [22].

L'enregistrement du spectre de l'échantillon nous permettra de déterminer les paramètres de mailles. En effet à chaque angle de diffraction correspond un plan réticulaire (h, k, l) et une distance d par la formule de Bragg. Or nous savons que pour une maille, il existe une relation reliant les plans (h, k, l) et la distance interréticulaires d_{hkl} intervenir des paramètres de maille de l'échantillon [6].

Dans notre cas il s'agit de la maille hexagonale du ZnO dont l'expression est donnée sous la forme suivant :

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

a et **c** étant les paramètres de maille.

Par cette formule, on peut déterminer le paramètre C en prenant dans la mesure du possible les plans pour lesquels $h=k=0, l=2$.

La mesure des paramètres de maille donnera une indication sur l'état de contraintes des couches déposées si les comparaisons aux valeurs théoriques $C_0=5.205 \text{ \AA}$ paramètre de maille de ZnO [7].

Les contraintes internes peuvent être calculées à partir des expressions suivantes :

$$\sigma = \left[2c_{13} \cdot \frac{(c_{11} + c_{12})c_{33}^{couverte}}{c_{13}} \right] e_{zz}, \quad (\text{II .5})$$

$$\text{avec : } c_{33}^{couverte} = \frac{0.99c_{33}^{cristal}}{(1 - e_{zz})^4} \text{ et } e_{zz} = \frac{c_0 - c}{c}$$

Pour les constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{13} et C_{33} apparaissant dans ces formules, nous avons utilisé respectivement les valeurs 209,7, 121,1, 105,1 et 210,9 GPa. [19]

II.9.1.2 La microscopie électronique à balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage (MEB) (scanning electron microscopy-SEM en anglais) est parmi les différentes techniques la plus performante pour l'observation de la texture et de l'étude de la qualité optique de la surface des couches minces. Cette technique est non destructive et permet des observations superficielles avec une résolution de quelques nanomètres et une profondeur de champ très importante. Son grand avantage est la diversité des informations fournies.

Son principe est basé sur l'interaction électron-matière qui résulte du bombardement de l'échantillon par un faisceau électronique. Ce dernier est généralement produit par un canon à électrons porté à une tension élevée (quelques dizaines de kV). La présentation schématique du principe est illustrée sur la figure (II.19).

La surface de l'échantillon est balayée ligne par ligne par un faisceau d'électrons à l'aide d'un système de lentilles électroniques. Le diamètre du faisceau varie de 30 à 200 Å suivant la tension d'accélération appliquée sur les électrons [22].

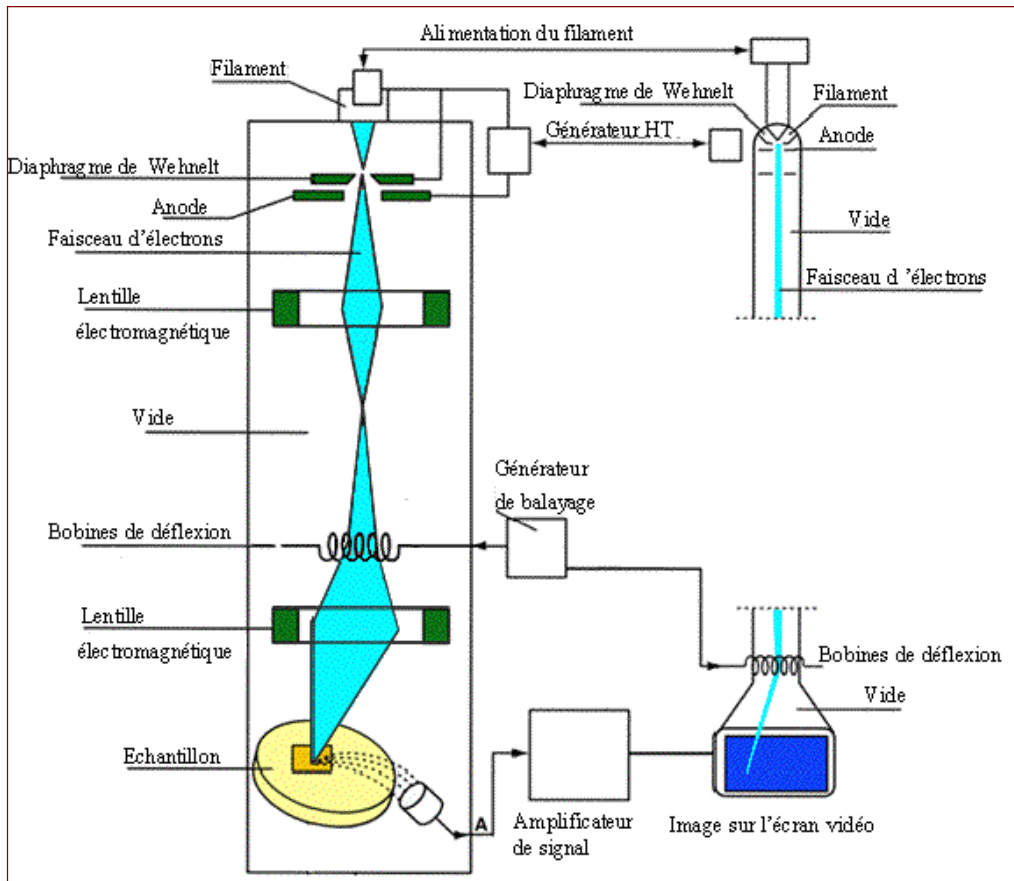


Fig. II.19 : Schéma du montage d'un Microscope à Balayage Electronique (MBE)

La figure ci-dessous Présente un MEB à effet de champ JSM 6301F destiné à l'observation d'échantillons secs, conducteurs ou faiblement isolants, avec une excellente résolution, en particulier à basse tension.



Fig.II.20: Un MEB à effet de champ JSM 6301F

On peut mesurer l'épaisseur des couches minces directement à partir la micrographie MEB [38], à l'aide d'un logiciel qui s'appelle Visiomètre (Figure II.21).

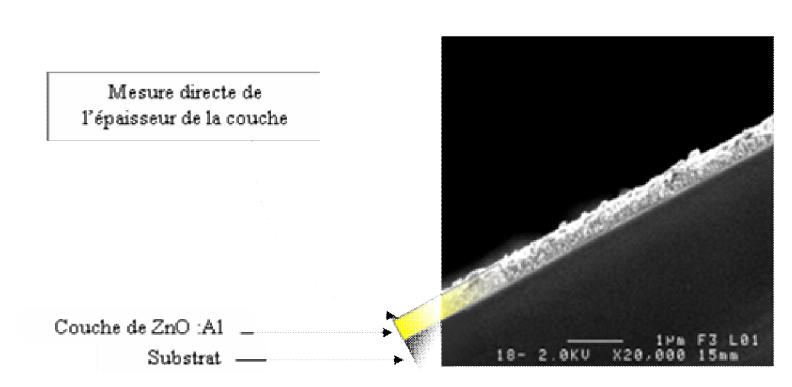


Fig.II.21 : Mesure directe de l'épaisseur de la couche de ZnO à partir l'image obtenue par MEB.

II.9.1.3 L'analyse EDS:

Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy, connu aussi par: EDS, EDX or EDAX; Est une technique employée pour identifier la composition élémentaire d'un échantillon.

Pendant l'EDS, un échantillon est exposé à un faisceau d'électrons à l'intérieur d'un Microscope Electronique à Balayage (SEM). Ces électrons se heurtent les électrons d'échantillon, à cause de ça, certains d'entre eux à frapper hors de leurs orbites. Les positions évacuées sont remplies par des électrons d'énergie très élevée qui émettent des rayons X dans le processus.

Par l'analyse des rayons X émis, la composition élémentaire de l'échantillon peut être déterminée [39].

Le détecteur EDS est un monocristal de silicium, dopé au lithium et polarisé (figure (II.22)).

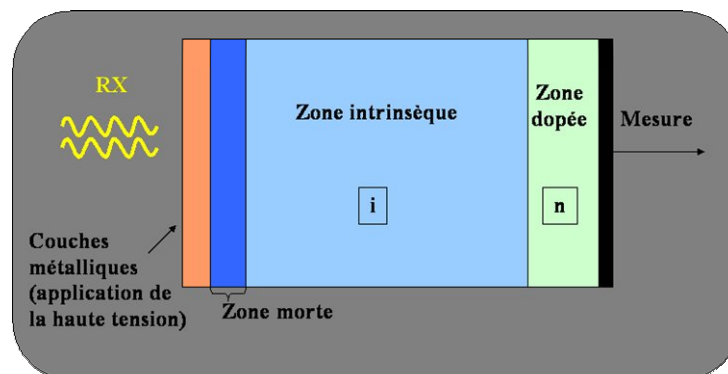


Fig.II.22 : Spectrométrie EDS : cristal (détecteur) [40].

II.9.2 Caractérisations optiques

Les méthodes optiques permettent de caractériser un grand nombre de paramètre. Elles présentent l'avantage sur les méthodes électriques d'être non destructives et de ne pas exiger la réalisation, toujours délicate, de contacts ohmiques.

On peut distinguer deux types de méthodes optiques :

- * Les méthodes qui étudient la réponse optique du matériau à une excitation telle que photo et cathodo-luminescence.
- * Les méthodes qui analysent les propriétés optiques du matériau telles que ; les mesures de transmittance et de réflectance, et les mesures éllipsométriques. Ces mesures spectroscopiques permettent de déterminer l'indice de réfraction optique, l'épaisseur du matériau et le gap optique et le désordre.

II.9.2.1 La spectroscopie UV-visible :

L'instrument utilisé pour la spectroscopie ultraviolet-visible est appelé spectrophotomètre Ultraviolet-visible. Il mesure l'intensité de la lumière (I) passant au travers d'un échantillon et la compare à l'intensité de la lumière avant ce passage (I_0). Le rapport I / I_0 est appelé transmittance, et est habituellement exprimé comme un pourcentage (%T) [41]. Dans notre cas nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à double faisceaux, qui offrant les possibilités les plus étendues (par rapport La spectrophotomètre monofaisceau), dont le schéma de principe est donné en figure (II.23) : le faisceau issu de la source est dédoublé de façon à pouvoir traverser l'échantillon et la référence. Ce type de montage optique permet de comparer directement, à même longueur d'onde, les intensités lumineuses transmises par la référence et par l'échantillon. Le spectre d'absorption du composé analysé est alors déterminé par calcul du rapport de ces intensités. Le dédoublement du faisceau est obtenu grâce à deux miroirs tournants en forme de secteurs. [42]

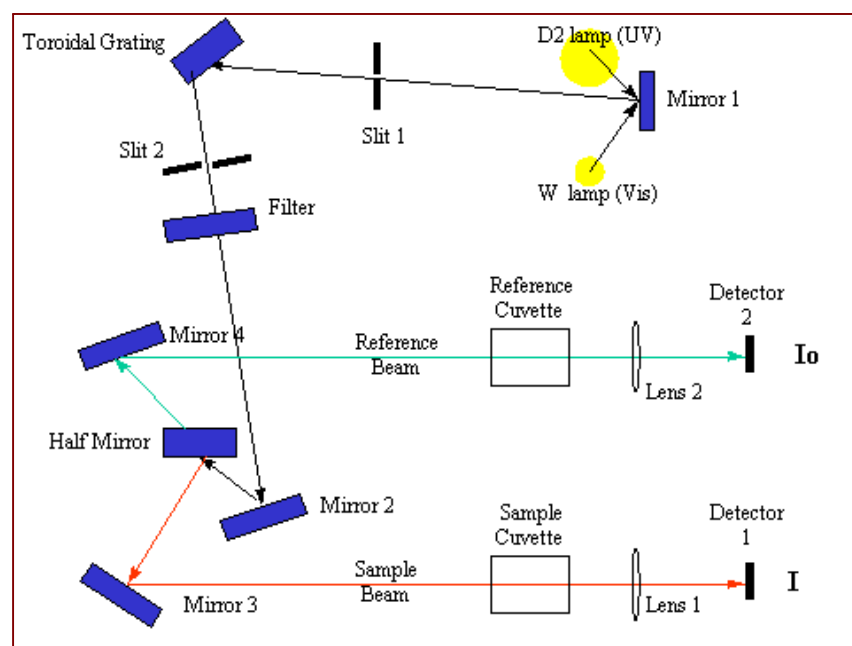


Fig.II.23 : Principe d'un spectromètre UV-visible

Par ce spectrophotomètre nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde dans le domaine UV-visible et proche de l'infrarouge (200-1200nm).

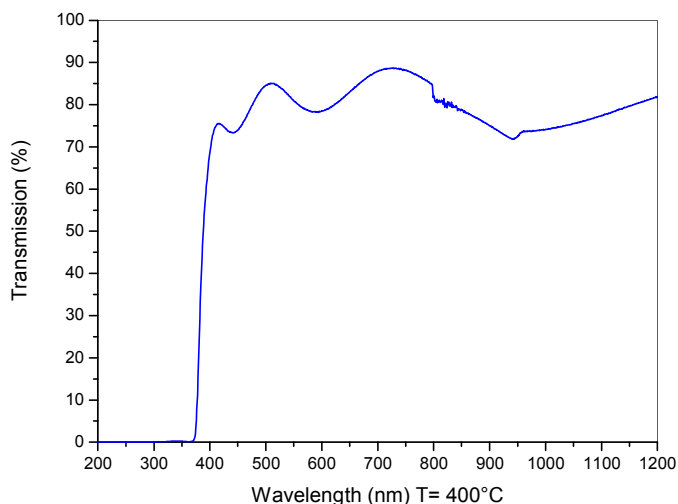


Fig.II.24 : variation de la transmittance de film de ZnO non dopé en fonction de la longueur d'onde.

En utilisant ces courbes, on peut calculer le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, l'indice de réfraction, le gap optique et l'énergie d'Urbach.

Si l'épaisseur d est uniforme (la couche est épaisse d'une par et lisse d'autre part), les phénomènes d'interférences (entre la surface inférieure en contact avec le substrat et la surface de la couche) donnent lieu à un spectre en transmission tel que celui présenté sur la figure (II.24).

On a signalé que le spectre de transmission contient des franges d'interférences. Ces franges qui apparaissent dans le spectre sont utilisées pour calculer les constantes optiques du dépôt.

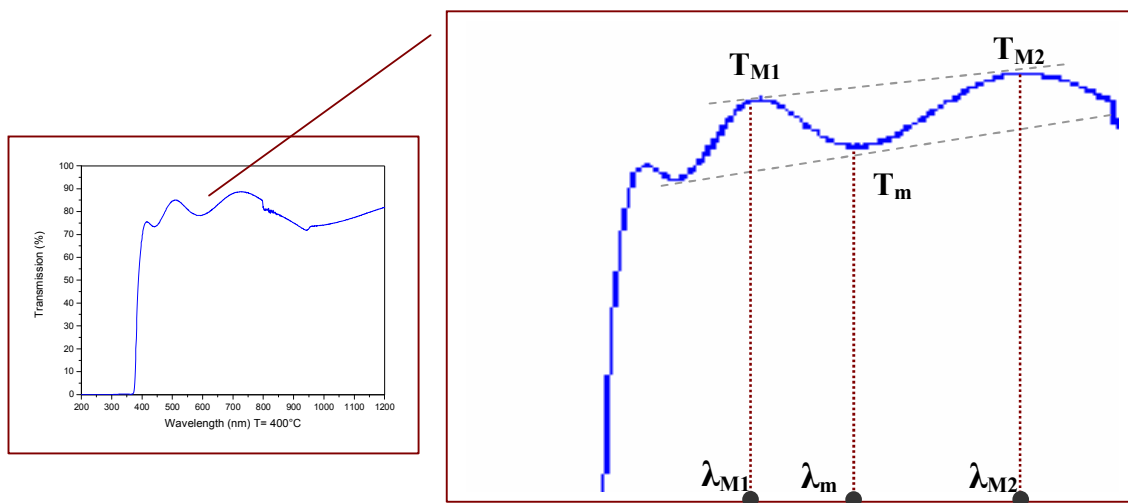


Fig.II.25 : les franges d'interférences dans le spectre $I=f(\lambda)$.

La transmission des nos couches minces de ZnO a été déterminé à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis (UV-3101 PC -SHIMADZU) à double faisceau l'un pour la référence (le verre) l'autre à l'échantillon (le verre + la couche) ; la gamme spectrale s'étend de la longueur d'onde $\lambda=200$ à 800 nm avec une résolution de 5 nm. Les spectres obtenus donnent la variation relative de la transmittance (%) en fonction de la longueur d'onde (nm).

II.9.2.1.1 Détermination de l'épaisseur :

La couche mince d'épaisseur d a un indice de réfraction n . Le substrat transparent dont l'épaisseur est très supérieure à d , a un indice de réfraction s et un coefficient d'absorption $\alpha_s = 0$. L'indice de l'air est $n_0 = 1$, (figure (II.26)).

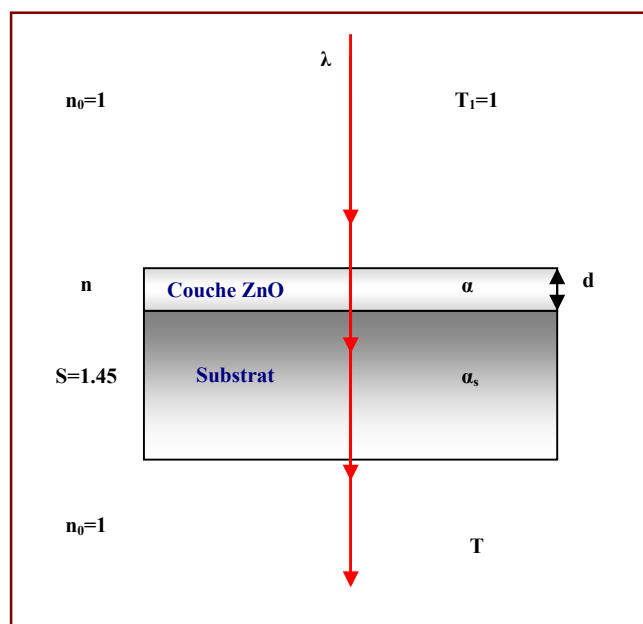


Fig.II.26 : Système optique constitué d'une couche mince absorbante sur un substrat transparent épais.

T est le coefficient de transmission, α est le coefficient d'absorption du film, λ est la longueur d'onde de la lumière incidente.

Soient n_1 et n_2 les indices de réfraction de la couche pour deux maximums adjacents, T_{M1} et T_{M2} , correspondant aux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 , et T_m la transmission minimums qui se trouve entre les deux (figure (II.25)). L'épaisseur de la courbe est donnée par :

$$d = \lambda_1 \cdot \lambda_2 / 2(\lambda_1 \cdot n_2 - \lambda_2 \cdot n_1) \quad (\text{II.6})$$

Les indices de réfractons n_1 et n_2 de la couche correspondant aux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 sont tirés par la relation :

$$n_{1,2} = \left(N_{1,2} + (N_{1,2}^2 - S^2)^{1/2} \right)^{1/2} \quad (\text{II.7})$$

$N_{1,2}$ calculé par la relation :

$$N_{1,2} = 2S \cdot \frac{(T_M - T_m)}{T_M \cdot T_m} + \frac{S^2 + 1}{2} \quad (\text{II.8})$$

II.9.2.1.2 Détermination de l'indice de réfraction :

Vu la fonction de transmission T, en utilisant les paramètres physiques définis dans la figure II.25, l'indice de réfraction n de film est déterminé par les relations : [19, 7]

$$n_{1,2} = \left(N_{1,2} + (N_{1,2}^2 - S^2)^{1/2} \right)^{1/2} \quad (\text{II.9})$$

Où :

$$N_{1,2} = 2S \cdot \frac{(T_M - T_m)}{T_M \cdot T_m} + \frac{S^2 + 1}{2} \quad (\text{II.10})$$

n : l'indice de réfraction de la couche.

T_M : la transmittance maximale.

T_m : la transmittance minimale.

Nous avons utilisé, dans notre travail, un substrat en verre qui a un indice de réfraction $S=1.45$.

II.9.2.1.3 Détermination des coefficients d'absorption :

A partir du spectre de transmission d'une couche on peut calculer le coefficient d'absorption α , en utilisant les deux relations suivantes :

$$T = e^{-\alpha d} \quad (\text{II.11})$$

Où :

$$\alpha = \frac{1}{d} \cdot \ln\left(\frac{100}{T(\%)}\right) \quad (\text{II.12})$$

d : épaisseur de l'échantillon.

T : transmission mesurée, en (%).

II.9.2.1.4 Détermination de la largeur de la bande interdite et de l'énergie d'Urbach :

La détermination du gap optique est basée sur le modèle proposé par Tauc [19], où E_g est relié au coefficient d'absorption α par :

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

A est une constante,

E_g est le gap optique exprimé en (eV),

$h\nu$ est l'énergie photonique en (eV).

En traçant $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$; (sachant que $h\nu(\text{eV}) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{\AA})}$).

On peut déterminer par extrapolation jusqu'à $(\alpha h\nu)^2 = 0$, la valeur du gap optique E_g , comme le montre l'exemple de la figure (II.27).

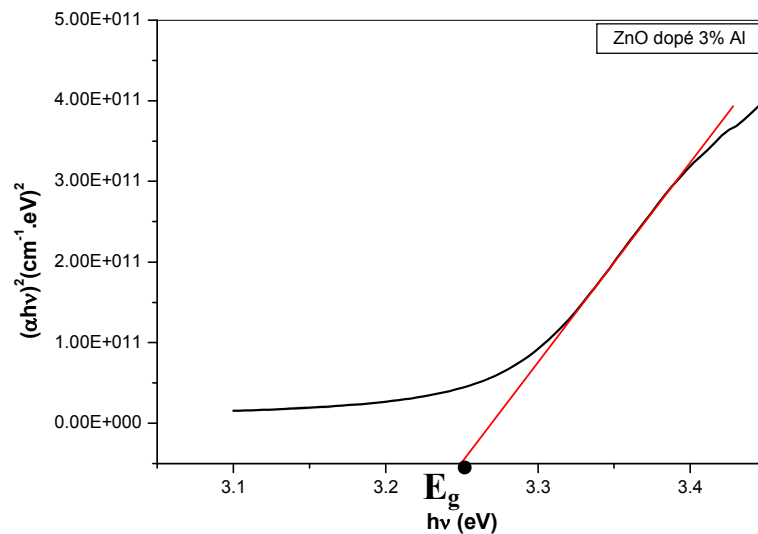


Fig. II.27 : détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour une couche minces de ZnO.

Un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie de queue d'Urbach. D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme :

$$\alpha = \alpha_0 \cdot \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \quad (\text{II.14})$$

En traçant $(\ln\alpha)$ en fonction de $(h\nu)$, on peut accéder la valeur de (E_u) .

II.9.2.2 L'ellipsométrie :

L'ellipsométrie est une technique optique d'analyse de surface fondée sur la mesure du changement de l'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface plane [42]. Ce technique nous permet de calculer l'épaisseur et l'indice de réfraction de la couche de ZnO.

Le faisceau source monochromatique (laser He/Ne =632,8nm) étant partiellement polarisé, commence par la dépolariiser en la faisant passer à travers un polariseur circulaire

puis un polariseur qui permet définir un plan de polarisation. Ce faisceau traverse ensuite une lame biréfringente en rotation ce qui permet d'obtenir une lumière modulée en phase. Le faisceau réfléchi par l'échantillon passe à travers un analyseur son intensité est ensuite mesuré à l'aide d'un photodétecteur (figure (II.28)).

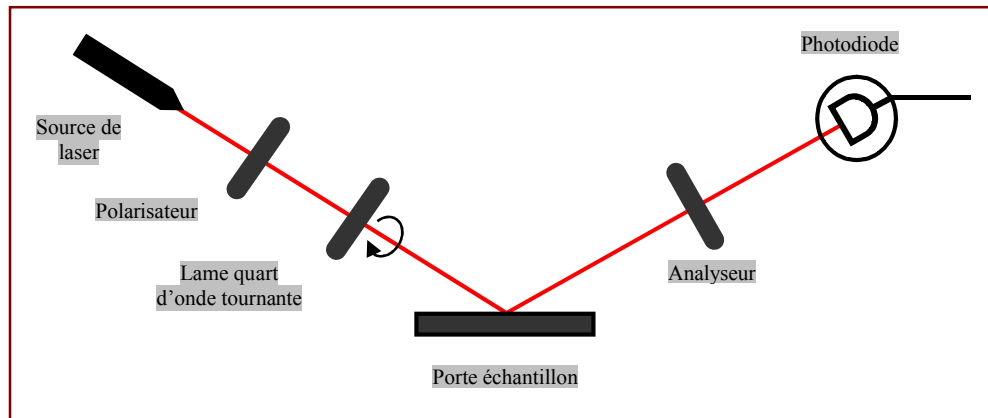


Fig.II.28: Image schématique des constituants d'un ellipsomètre

II.9.3 Mesure des propriétés électriques

Pour calculer la résistivité de nos couches nous avons utilisé la méthode de deux pointes, cette méthode est basée sur la loi d'Ohm. On a appliqué des différents potentiels à nos couches de ZnO et puis mesurer le courant électrique qui les traversent. Et pour calculer la concentration des porteurs de charges et confirmer le type de nos couches de ZnO nous avons utilisé l'effet HALL.

II.9.3.1 La technique de deux pointes :

La caractérisation électrique de la couche intrinsèque, nécessite dans le cas le plus simple, deux électrodes métalliques entre les quelles un champ électrique externe oriente les porteurs vers une direction bien déterminée. Le résultat est un courant de conduction qui varie en fonction de la tension de polarisation appliquée entre les électrodes. Ces dernières, dans un même plan, donnent une structure appelée coplanaire. Si les électrodes sont intercalées par une ou plus de couches, la structure résultante est appelée *sandwich*. Dans notre caractérisation, nous avons utilisé la structure coplanaire. Sur un substrat en verre, nous avons déposé par pulvérisation deux électrodes métalliques en or séparées par une distance interélectrodes valant 2mm (figure (III.29)).

La différence de potentielle V entre les deux points est :

$$V = R.I \quad (\text{II} . 15)$$

Cette relation représente une chute de tension entre deux points.

I : c'est le courant qui passe entre les points, R : la résistance de la couche.

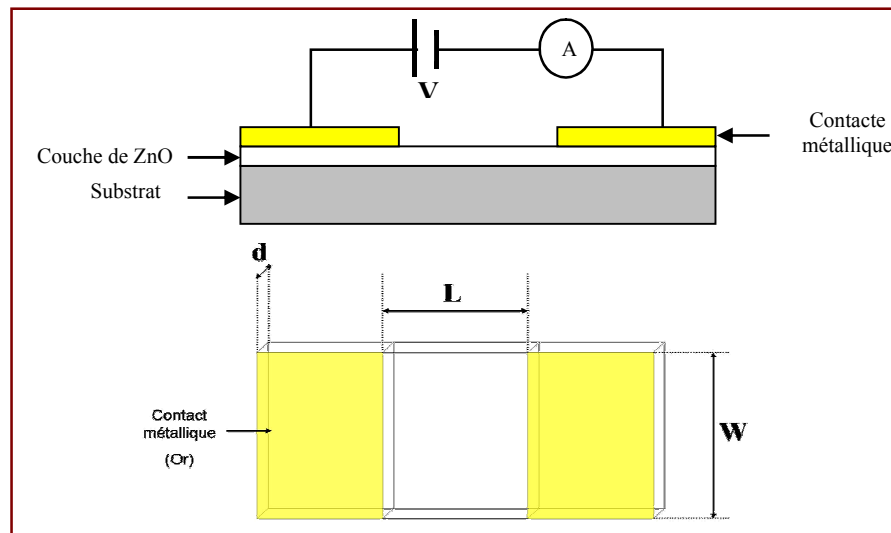


Fig.II.29: Schéma électrique du système deux pointes.

II.9.3.1.1 Mesure de la conductivité :

Les mesures électriques que nous avons effectuées sont principalement des caractéristiques courant-tension ($I(V)$). En variant la tension de polarisation de 0-4V, le courant qui circule dans l'échantillon est mesuré à l'aide d'un micro-ampèremètre qui peut mesurer des courants jusqu'à 10^{-12} A. Ces courbes nous serviront pour calculer la résistance de notre couche à partir de la pente de la courbe linéaire $I(V)$ (figure II.30). Le calcul de la conductivité électrique dépend de la résistance électrique R de la couche, ainsi que des paramètres géométriques : distance inter-électrodes W , l'épaisseur d et L la section de la couche conductrice. La conductivité σ , est reliée à ces paramètres par la relation suivante :

$$\sigma = \left(\frac{W}{S} \right) \left(\frac{1}{R} \right) \quad (\text{II} . 16) [37]$$

Avec : $S=L \cdot d$

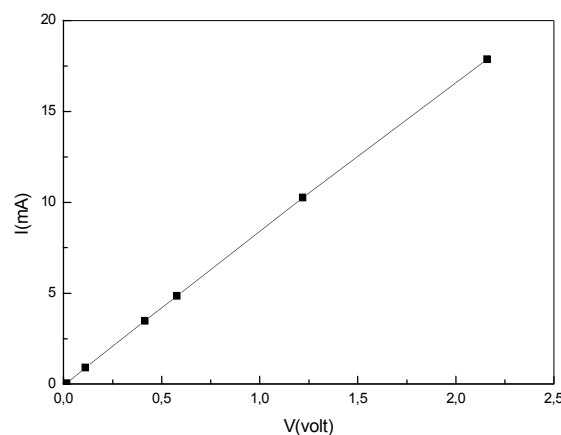


Fig.II.30: Exemple d'une caractéristique courant-tension, pour la détermination de la résistance électrique du film.

II.9.3.2 La mesure par effet Hall :

Cette mesure permet de déterminer directement la concentration des porteurs de charge (N_H), et on peut préciser le type de semi conducteur (N ou P).

Le principe physique de base sur lequel repose l'effet Hall [Putley 1960] est la *force de Lorentz*. Quand un électron se déplace, sous l'effet d'un champ électrique, dans une direction perpendiculaire à un champ magnétique (\vec{B}) appliqué, il subit une force perpendiculaire au plan formé par sa trajectoire et \vec{B} . Pour un semi-conducteur de type n, les porteurs de charge sont principalement des électrons qui ont une densité N_H . Prenons un semi-conducteur de forme rectangulaire, comme illustré à la figure (II.31).

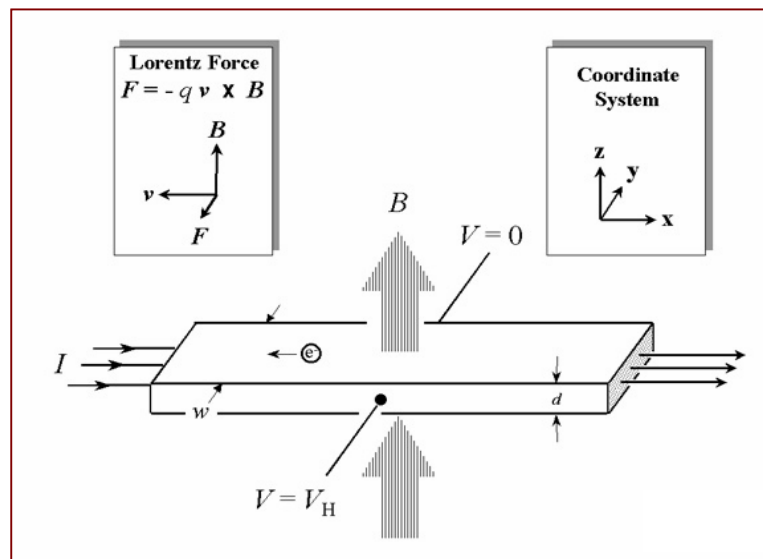


Fig.II.31: Schéma descriptif de l'effet Hall [23].

Un courant I circule le long de l'axe x de droite à gauche, en la présence d'un champ magnétique \vec{B} orienté selon la direction z . Les électrons, subissant la force de Lorentz, s'écartent de la ligne de courant, selon la direction y . 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 (II .17):

$$V_H = I.B / (q.N_H.d) \quad (II .17)$$

q : charge de l'électron.

d : l'épaisseur de la couche (conducteur).

En mesurant V_H et en connaissant les valeurs de I et B , on peut ainsi déterminer N_H . Ensuite. On utilise le montage présenté dans la figure (II.32) :

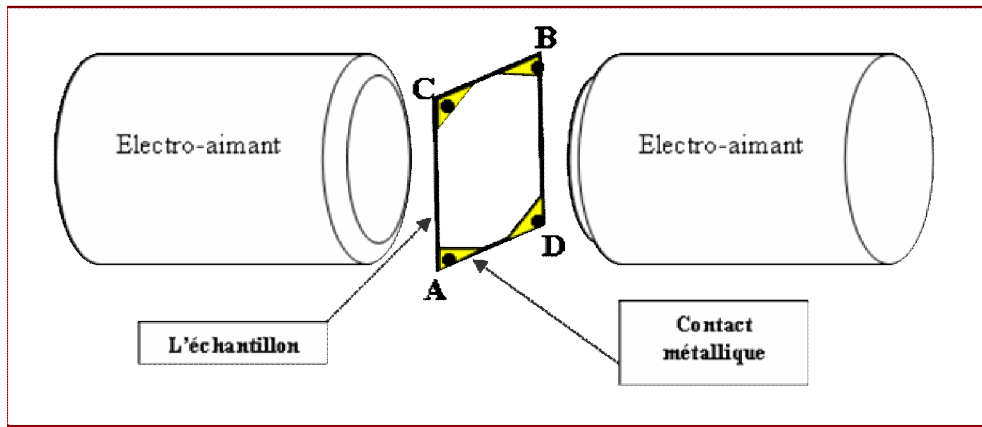


Fig.II.32 : montage d'effet Hall.

Notre échantillon est contacté comme suite :

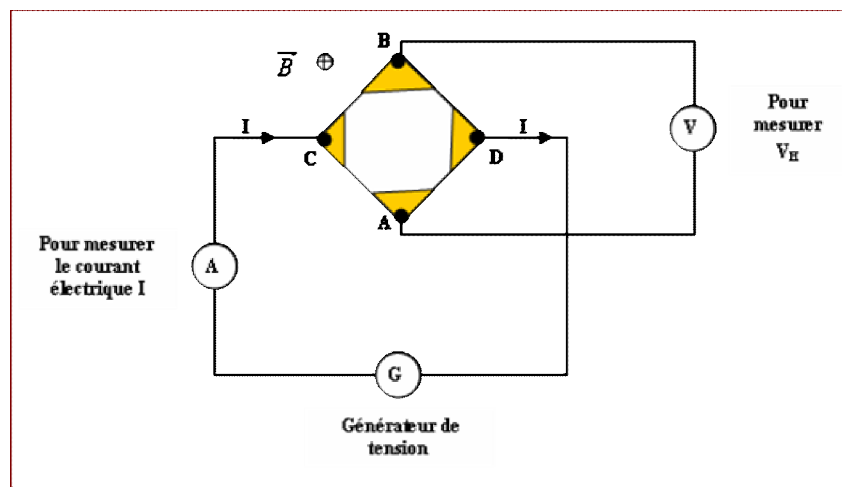


Fig.II.33: les contacts sur l'échantillon pour mesurer V_H .

La variation de V_H avec B ($\Delta V_H = f(B)$) donne le graphe présenté à la figure (II.34); l'exploitation de la pente permet d'obtenir la densité des porteurs de charges N_H

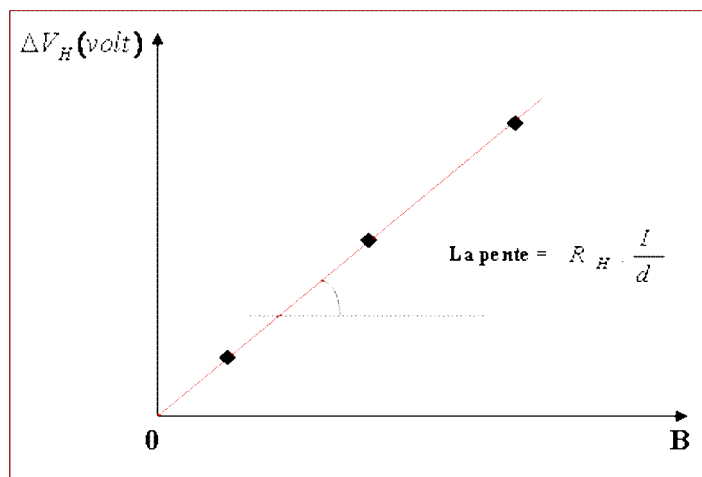


Fig.II.34 : La variation de V_H avec B

$$\Delta V_H = \frac{I}{N_H \cdot q \cdot d} \cdot B ; R_H = \frac{1}{N_H \cdot q} \quad (\text{II .18})$$

$$\text{la . pente} = R_H \cdot \frac{I}{d} \quad (\text{II .19})$$

Et la densité des porteurs de charges:

$$N_H = \frac{1}{R_H \cdot q} \quad (\text{II .20})$$

On peut, aussi, préciser le type de semi conducteur (n ou p) par le signe du produit $B \cdot R_H$, où:

Pour $(B \cdot R_H) < 0 \longrightarrow$ on a semiconducteur de type p

Pour $(B \cdot R_H) > 0 \longrightarrow$ on a semiconducteur de type n

Chapitre III:

Résultats et discussions

I.1. Introduction:

Dans ce chapitre nous présentons les résultats de notre travail, portant sur l'élaboration et la caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) dopé et non dopé, déposés par la technique de spray ultrasonique. L'influence du dopage sur les différentes propriétés structurales, optiques et électriques a été étudiée.

Pour caractériser les films obtenus on utilise différentes techniques:

- ❖ La diffraction des rayons X pour l'étude de la structure, la taille des grains et les contraintes.
- ❖ La micrographie MEB pour mettre en évidence la surface de nos couches, mesurer leurs épaisseurs, et la microanalyse EDS pour déterminer la composition chimique.
- ❖ La transmission optique dans l'UV-visible pour la détermination des propriétés optiques fondamentales, en l'occurrence, le gap optique et l'indice de réfraction.
- ❖ La technique des deux pointes et l'effet HALL pour déterminer la conductivité électrique et la concentration des porteurs de charge et le type de semi conducteur.

Notons que ces différentes méthodes de caractérisation ont été développées dans le deuxième chapitre.

III.2. Cinétique de croissance des films

Sur la figure III.1 nous avons rapporté, pour deux dopants ($\text{Al}(\text{Cl}_3)$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$), la variation de la vitesse de croissance en fonction du pourcentage de dopage.

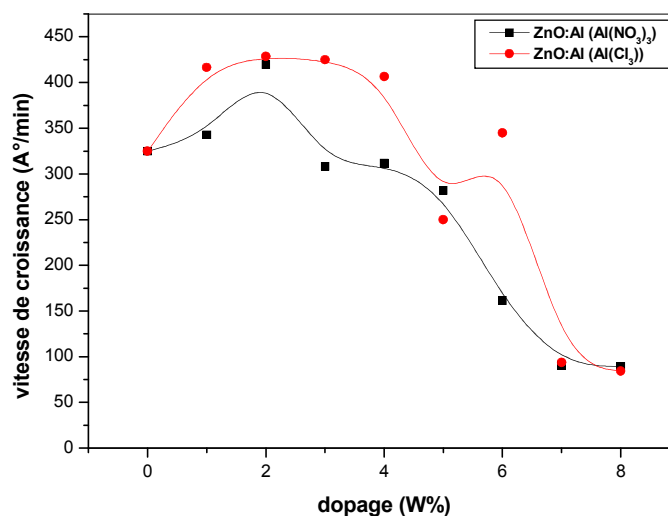


Fig.III.1: variation de la vitesse de croissance des films de ZnO dopé ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Al}(\text{Cl}_3)_3$)

On constate que la vitesse de croissance est très sensible à la concentration et la nature du dopant. Dans notre travail, on a utilisé 350°C comme température de porte substrat, on a remarqué une différence entre les épaisseurs des couches dopées par Al utilisant $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ou $\text{Al}(\text{Cl}_3)$, l'influence de la température du substrat sur la vitesse de croissance dépend de la nature du précurseur.

L'enthalpie de dissociation de l'acétate de zinc est très faible (0.1 Kcal/mol), pour le nitrate de zinc est égale (10 Kcal/mol) et pour le chlorure de zinc est égale (30 Kcal/mol). Ces valeurs montrent que l'acétate se dissocie plus facilement que le nitrate, Ceci explique, à la température de substrat dans notre travail (350°C), la valeur élevée de la vitesse de croissance obtenue dans le cas des films déposés avec l'acétate.

Dans l'intervalle 0-4%, on remarque une légère variation d'épaisseur qui on peut l'expliquer par l'occupation des zones interstitielles par les atomes d'Al dans le réseau du ZnO. Et après 4%, l'épaisseur de couche se diminue. Cette variation se résulte à la remplacement des atomes de Zn par les atomes d'Al [43], sachant que $r_{\text{Zn}^{2+}} = 0,074\text{nm}$ et $r_{\text{Al}^{3+}} = 0,054\text{nm}$ [44].

III.3. Propriétés structurales

On peut effectuer la caractérisation structurale des solides cristallins par plusieurs moyens et en particulier par la diffraction RX. Le diffractomètre utilisé pour la caractérisation de nos échantillons à anode en cuivre ayant un faisceau de RX de longueur d'onde de $\lambda_{\text{Cu}} = 1.5404 \text{ \AA}$.

A partir des spectres du rayon X, on peut déterminer l'état des couches de ZnO dopées et non dopées. Ces dernières (selon les conditions expérimentales utilisées dans chaque dépôt) peuvent être:

- Cristallines, dans cet état, les films présentent une orientation préférentielle selon l'axe c direction (002), ce qui confirme de Wurtzite des films.
- Polycristallines ou bien amorphe.

Les spectres de diffraction des rayons X de deux séries de couches minces de ZnO sont présentés dans la figure (III.2, III.3). Elles montrent l'influence du pourcentage de dopage d'Al des différentes sources ($\text{Al}_2(\text{NO}_3)_3$, AlCl_3) sur les évolutions des pics qui caractérisent les orientations dans le réseau.

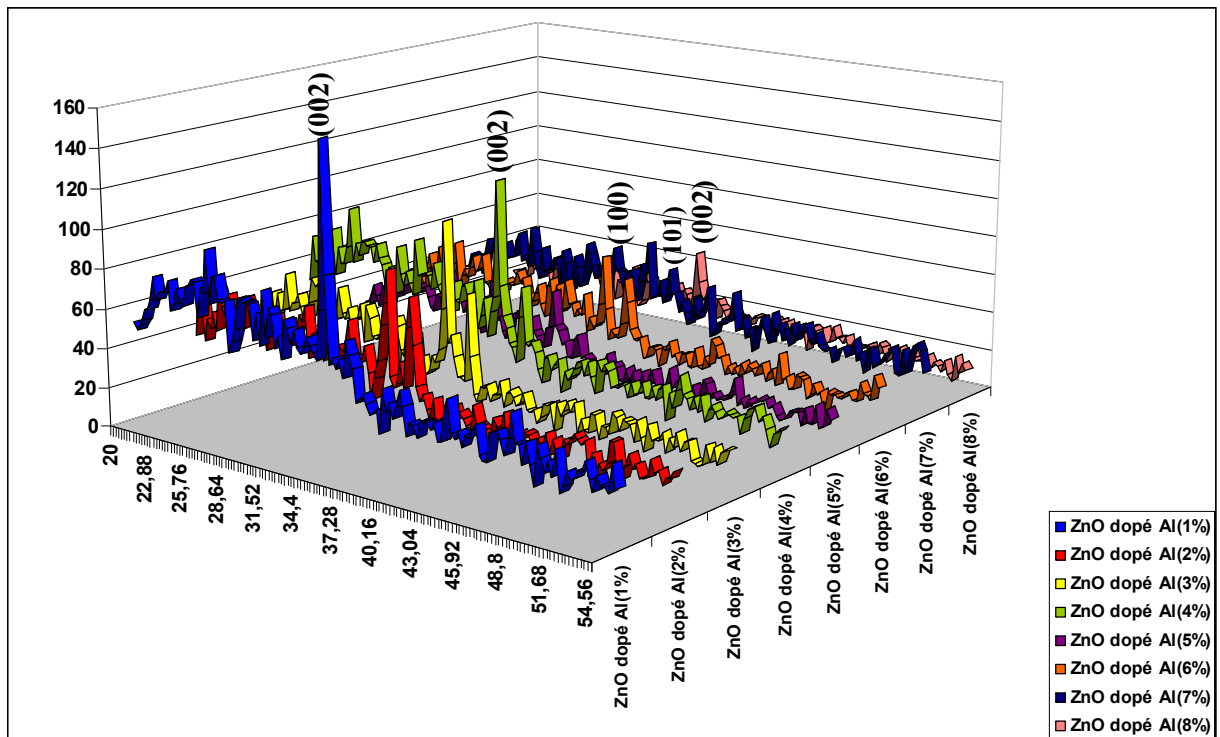


Fig.III.2 : Evolution des spectres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO en fonction de pourcentages de dopant Al (NO₃)₃.

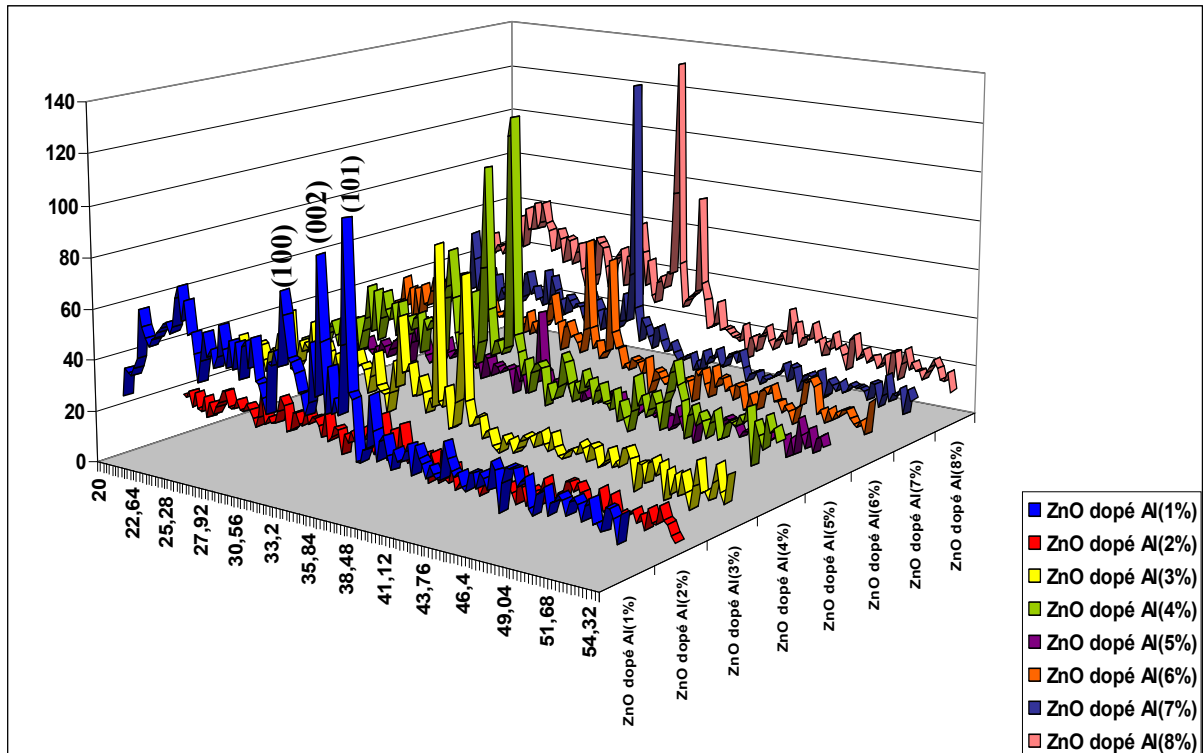


Fig.III.3 : Evolution des spectres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO en fonction de pourcentages de dopant Al (Cl₃).

Dans l'ensemble des films, nous n'avons pas observé une orientation préférentielle, mais plutôt trois directions (100), (002) et (101) avec des différentes intensités.

Notons qu'à fort pourcentage de dopage, le pic relatif à l'orientation (002), observé proche à un angle de 34.88° , on remarque que le pic (002) se déplace par rapport au même pic de ZnO non dopé ($2\theta=34,76^\circ$) d'après des résultats obtenus au niveau de notre laboratoire.

Dans le cas de ZnO dopé par le nitrate d'aluminium le pic le plus intense (002) diminue progressivement avec le dopage pour devenir du même ordre des autres orientations, (100) et (101), ce qui indique que la couche devienne polycristalline avec l'augmentation de taux de dopage, qui peut être due à la formation des contraintes causée par la différence entre la taille des ions de zinc et d'aluminium ($r_{Zn^{2+}} = 0,074nm$ et $r_{Al^{3+}} = 0,054nm$) [44].

Le pic correspond au plan (002) de la maille hexagonale de ZnO. Pour les taux faibles de dopage, la couche se développe donc, par rapport au plan du substrat suivant une direction cristallographique préférentielle, ce plan, (002), est parallèle à l'axe c, donc normale à la surface de l'échantillon [45]. Certains chercheurs [19], considèrent l'énergie de surface qui se trouve être la plus faible pour le cristal dans le cas d'une orientation (002). Les pics (100) et (101) correspondent à une croissance parallèle à la surface libre de substrat (la croissance se fait de manière tridirectionnelle (selon (100), (002) et (101))). Les épaisseurs de nos couches sont différentes, pour des épaisseurs élevées on observe que l'intensité du pic (002) augmente, par contre pour les faibles épaisseurs.

Pour les couches minces de ZnO dopé par le chlorure d'aluminium, nous avons trouvé que le pic (002) est presque le plus intense, ce qu'on peut l'expliquer, que le plan (002) reste comme une direction cristallographique préférentielle dans tous les spectres.

On constate que la croissance des films de ZnO:Al s'influe, de manière très sensible, par la concentration du dopant et son source.

Cependant, l'évolution des caractéristiques de ce pic unique (position, intensité, largeur à mi-hauteur...) doit nous permettre de déterminer l'influence de dopage sur le paramètre de maille c et l'état de contrainte dans la couche.

III.3.1. Taille des grains:

Nous avons calculé la taille des grains, des diverses couches ZnO, à partir des spectres de diffraction DRX, en utilisant les relations citées dans le chapitre II. Sur la figure (III.4) nous avons rapporté l'évolution de la taille de grain calculé à partir de pic relatif au plan (002), notons que ce pic est le plus intense pour les couches de ZnO.

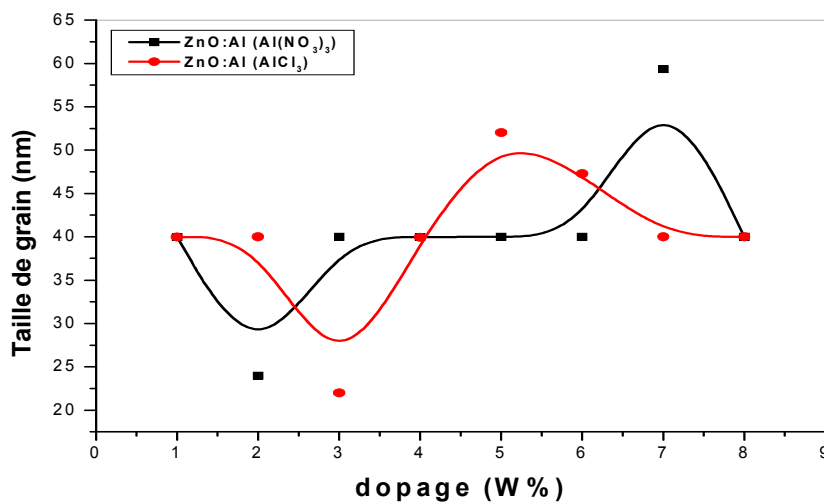


Fig.III.4: Evolution de la taille des grains des couches de ZnO avec la concentration du dopage pour les deux dopant ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Al}(\text{Cl}_3)_3$)

On observe que la taille des grains réduite entre le pourcentage de dopage 1% et 2% en $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ et entre 1% et 3% en $\text{Al}(\text{Cl}_3)_3$, cette réduction peut être due à la formation d'une phase intermédiaire constituée par le zinc et l'aluminium; et puis, on observe une croissance causée par l'émergence d'autres plans de croissance au détriment de l'orientation (002) utilisée pour le calcul de la taille des grains. Les tailles des grains déduites, à partir des évolutions des pics, varient de 20 à 60 nm [46].

III.3.2. Etude des contraintes:

Le fait que la position du pic relatif au plan (002) soit inférieure à la position du pic de référence (ZnO non dopé) indique la présence de contraintes internes dans le matériau élaboré dues à l'insertion des atomes étrangers dans le réseau cristallin (les atomes des dopants en position interstitielle...). La température de dépôt et la différence entre les coefficients de dilatation de substrat (verre) et de la couche sont, aussi, des moyens efficaces pour réduire les contraintes. Notons que pour des couches ont des différentes épaisseurs, cette différence peut augmenter ou diminuer les contraintes. Les contraintes de nos couches calculées par les relations citées dans le chapitre II.

Les valeurs des contraintes de nos couches sont situées entre 5 GPa et 8 GPa et sont comparables avec les littératures [19].

III.3.3. Caractérisation microstructurale :

Nous avons réalisé des études microstructurales des couches minces de ZnO pour mettre en évidence certains effets dus au changement du dopant de ZnO. Les micrographies

de la surface de la couche obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) sont représentées dans les figures ci-dessous.

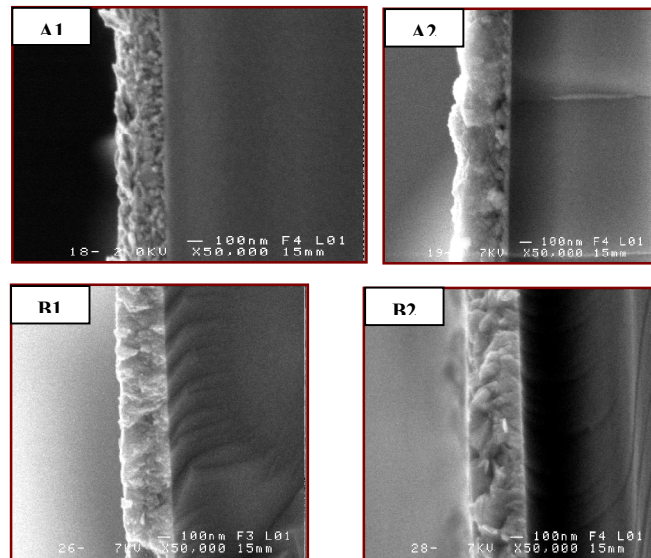


Fig.III.5: Micrographies MEB de la surface de couches de ZnO de différents dopants, (A1) ZnO dopé Al 1%, (A2) ZnO dopé Al 2% ou la source de dopage est $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$; (B2) ZnO dopé Al 1%, (B2) ZnO dopé Al 3% ou la source de dopage est AlCl_3 .

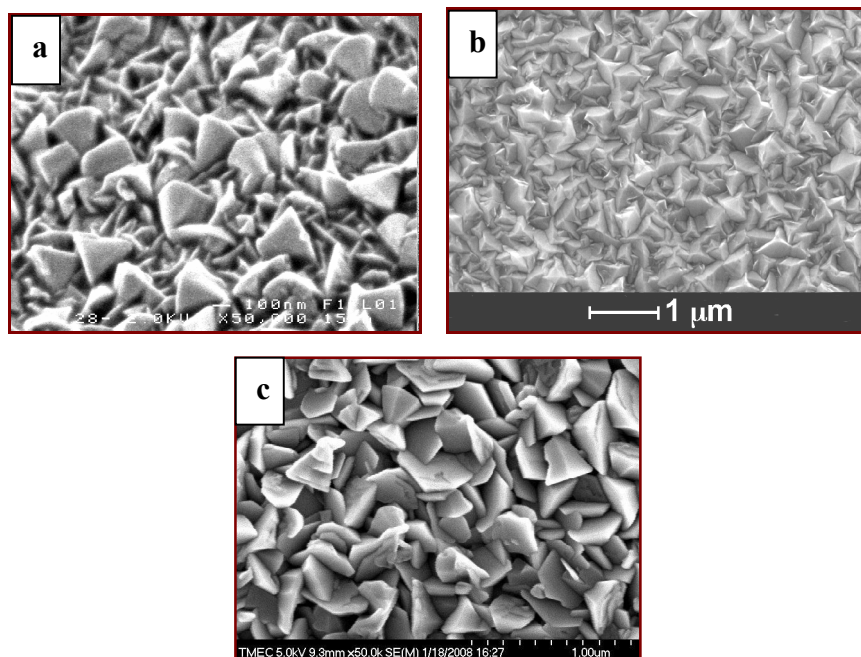


Fig.III.6: (a) : Micrographies MEB de la surface de notre couche de ZnO (dopé Al 3%), **(b)** Micrographies SEM et spectres XRD correspondants, pour couches de ZnO obtenue par CVD d'épaisseur $1.91 \mu\text{m}$ [23], **(c)** la micrographie MEB prise pour la plus épaisse couche de ZnO:Al (2.5%) [47].

La figure (III.6) présente la surface de notre couche du ZnO, dans la quelle on peut voire les nanostructures situées à la surface du ZnO, et qui rendent celle-ci rugueuse. Elles sont de taille variable et ont une forme pyramidale. [23]

III.3.4. Caractérisation EDS:

Les spectres EDS de la composition chimique de nos couches de ZnO dopé Al, sont représentés aux figures (III.7) et (III.8).

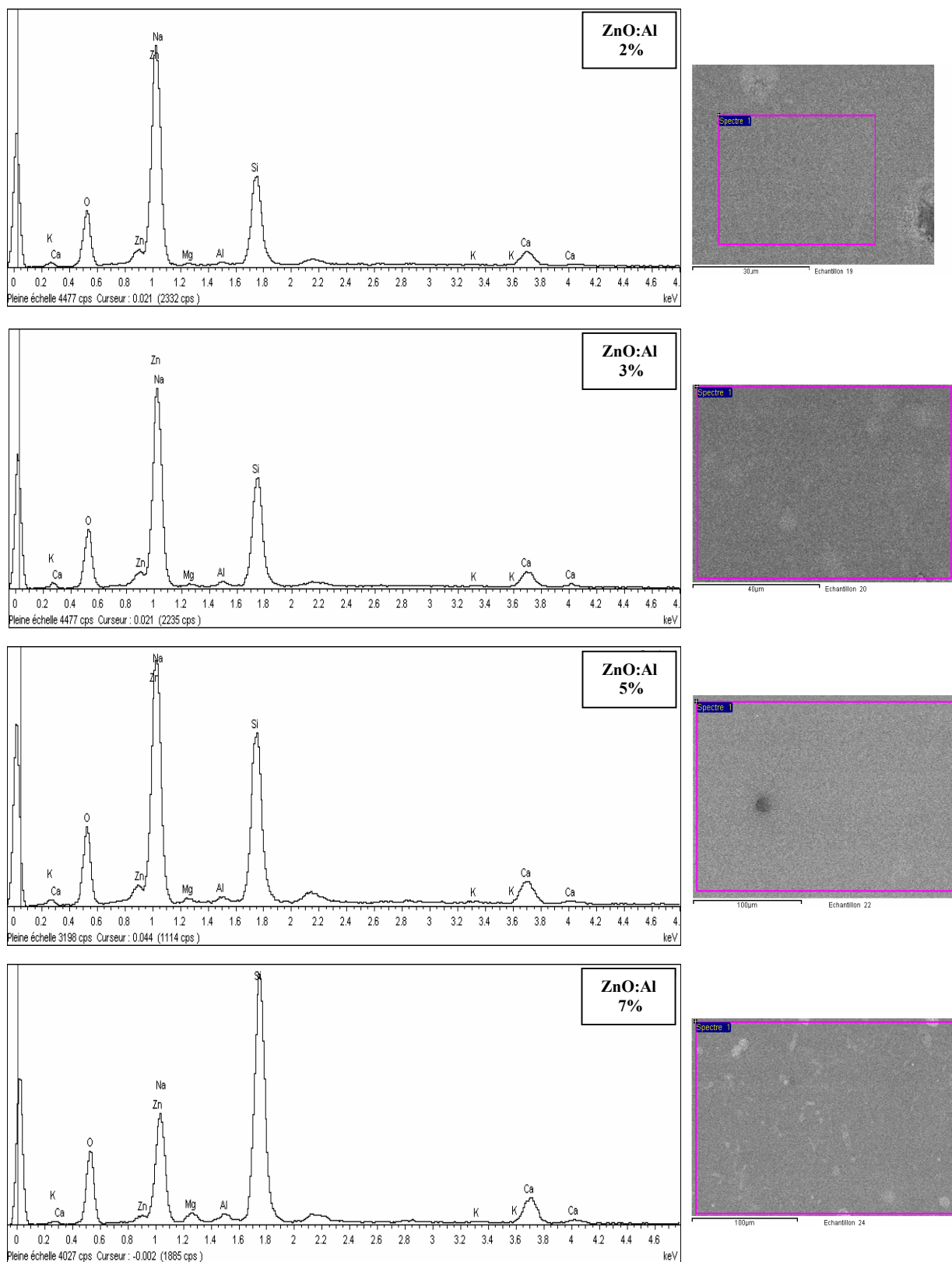


Fig.III.7: Micrographies MEB et spectre EDS des couches minces de ZnO:Al ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) à différents taux de dopage.

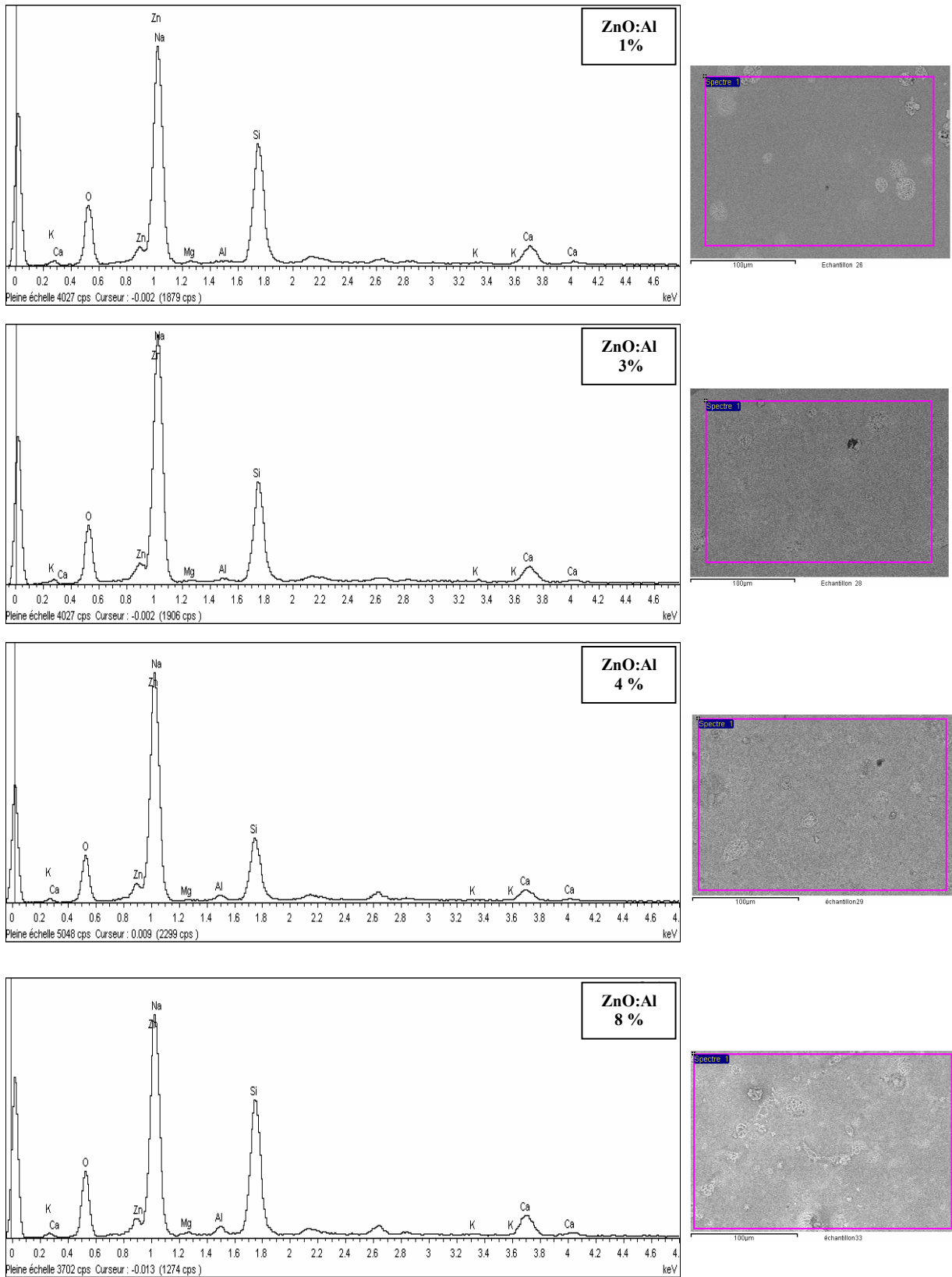


Fig.III.8: Micrographies MEB et spectre EDS des couches minces de ZnO:Al (Al(Cl3)) à différents taux de dopage

L'analyse par spectroscopie X en dispersion d'énergie (EDS) nous a permis de vérifier la composition chimique des couches.

Tous les spectres montrent une présence apparente de Zinc et d'oxygène, et on a observé la présence du Silicium et des traces de sodium, magnésium, Potassium et Calcium, venant du substrat [15].

L'objectif principal d'utilisation de cette technique (EDS) est la confirmation de l'existence d'Al. Tous les spectres montrent la présence de cet élément, venant du dopage et on a remarqué une augmentation dans le pourcentage d'Al avec l'accroissement du taux de dopage.

III.4. Propriétés optiques

Comme nous l'avons déjà indiqué, l'oxyde de zinc présente des propriétés optiques intéressantes pour plusieurs applications. Les caractérisations ont été basées sur la spectroscopie de transmission dans l'UV-Visible. En effet, comme il a été détaillé dans le chapitre II, l'exploitation des spectres nous permet de calculer le gap optique. Sur les figures (III.9) et (III.10), sont regroupés les spectres de transmission, dans la gamme de 200 à 1200 nm, des films élaborés avec deux différentes sources de dopant Al: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Al}(\text{Cl}_3)$ respectivement. De plus, chaque figure représente des pourcentages de dopage différents.

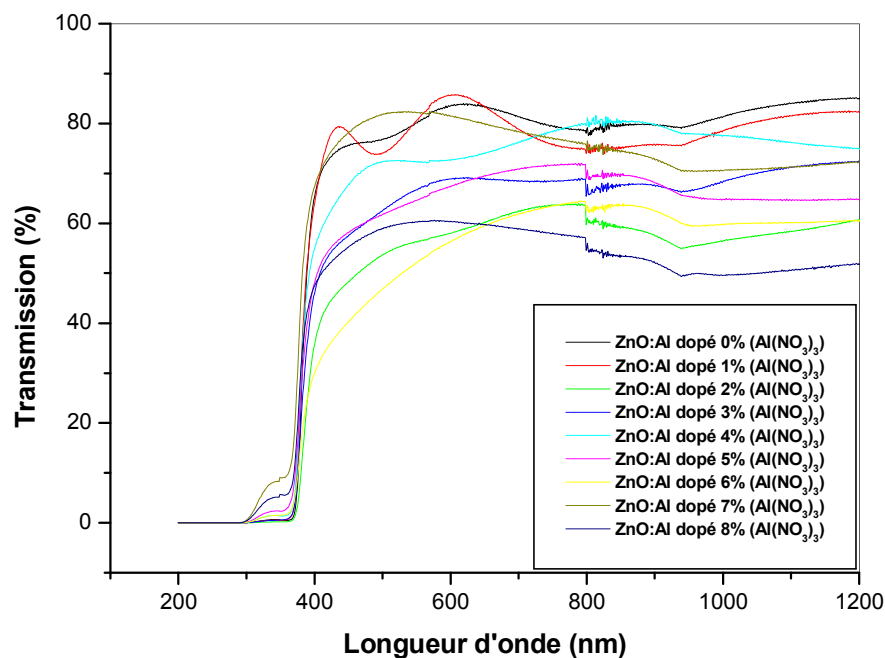


Fig.III.9: variation de la transmittance des films de ZnO dopés avec Al (NO₃)₃ en fonction de la longueur d'onde.

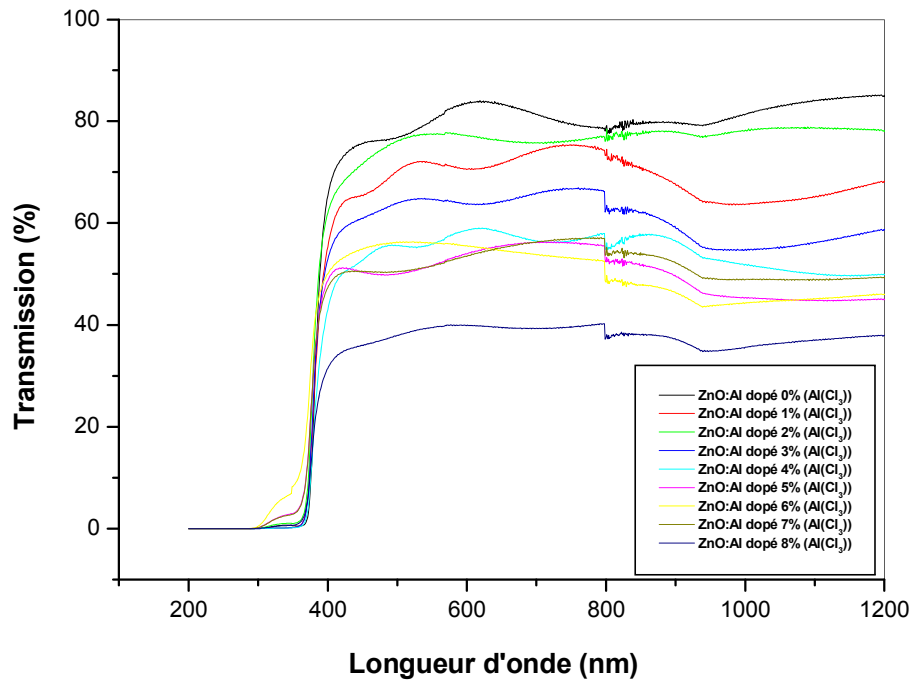


Fig.III.10: variation de la transmittance des films de ZnO dopés avec Al (Cl_3) en fonction de la longueur d'onde.

On remarque que tous les échantillons présentent une transmission moyenne à l'ordre de 50% à 85%, à des longueurs d'ondes > 380 nm, ceci confère aux nos couches de ZnO dopé et non dopé, le caractère de transparence dans le visible, comme l'on a observés par l'œil.

On observe, dans cette gamme de longueur d'onde, des ondulations des courbes appelées les franges d'interférences, ces franges sont dues à la réflexion multiple du rayonnement entre l'air, la couche et le substrat. Ce résultat indique que nos films sont homogènes et ont surfaces lisses.

On constate que les températures de dépôt optimales permettant d'obtenir des films de ZnO transparents, uniformes et stoechiométriques se situent au voisinage de $350^\circ C$.

La chute abrupte de la transmission pour les longueurs d'ondes inférieures à 380 nm, correspond à l'absorption dans ZnO due à la transition électronique entre la bande de valence et la bande de conduction. On peut exploités la transmission dans cette région pour déterminer le gap. On observe, d'autre part, un décalage du seuil d'absorption avec la variation de taux de dopage, ce décalage est dû à l'accroissement de la concentration des porteurs libres avec l'augmentation de taux du dopage dans nos couches.

Dans les taux de dopage forte, les échantillons ont des faibles épaisseurs et moins homogène, on n'observe pas les franges d'interférence nécessaires au calcul d'épaisseur.

III.4.1. Désordre (énergie d'Urbach):

Le spray ultrasonique est une méthode de dépôt dans laquelle la croissance du film se fait par condensation. Dans cette situation les atomes arrivant sur le substrat peuvent se coller au point de leur atterrissage. Par conséquent, les atomes dans le réseau du film ne sont pas généralement dans une position idéale, d'où l'apparition des écarts dans la largeur de la liaison Zn-O, cet écart est connu sous le nom de désordre.

On peut déduire le désordre à partir la loi d'Urbach :

$$\alpha = \alpha_0 \cdot \exp(h\nu/E_u) \quad (\text{III.1})$$

Où : α est le coefficient d'absorption et E_u est la largeur de queue de bande (ou queue d'Urbach) ; qui caractérise le désordre.

Nous avons calculé le largeur de queue E_u dans les films dopés et non dopé, les résultats obtenus sont sur la figure (III.11). Nos valeurs de l'énergie d'Urbach sont comparables à celles trouvées par d'autres auteurs (0,08 - 0,3 eV) [48].

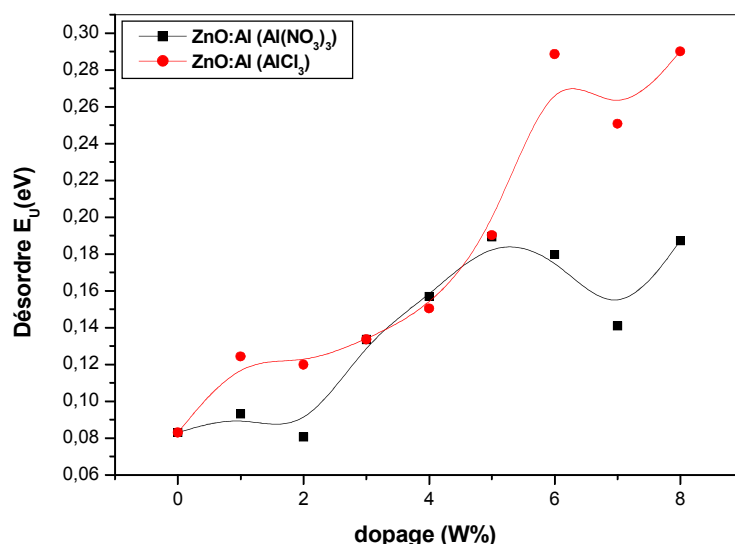


Fig.III.11: variation de désordre en fonction de pourcentage du dopage pour les deux dopants ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Al}(\text{Cl}_3)$)

On remarque une augmentation du désordre pour nos films entre 0% et 6% d'aluminium, cette augmentation du désordre apparaît, d'une part, dès à l'introduction des atomes étrangères dans le réseau de ZnO et d'autre part, l'oxygène provoque sa distorsion et cette dernière qui est à l'origine de son augmentation. Au delà de 6%, on remarque une presque stabilisation du désordre due à une saturation de réseaux par les atomes d'aluminium. Notons que durant la croissance du film la température du substrat influe sur la mobilité des atomes arrivant en surface. Dans notre cas la température du substrat est 350°C, les atomes

arrivant en surface auront suffisamment d'énergie pour se déplacer sur le substrat afin de trouver un site favorable.

III.4.2. Gap optique:

Sur la figure (III.12), nous avons rapporté la variation du gap optique des films ZnO dopés par les deux dopants Al (NO₃)₃ et Al (Cl₃) et pour différents pourcentages de dopage.

Les valeurs de la bande interdite dans nos couches de ZnO se situent entre 3,24 et 3,28eV. Elles sont en parfait accord avec les valeurs annoncées par d'autres auteurs [48] et restent proches celles de ZnO massif : 3,3 eV.

On remarque que, l'addition du dopant a tendance à augmenter légèrement le gap pour les faibles taux de dopage, cette augmentation qui est due à l'augmentation du nombre des porteurs libres, est expliquée par l'efficacité du dopage par les atomes de l'aluminium qui sont incorporées dans le sites substitutionnel. Pour les fortes concentrations d'aluminium, on assiste à une diminution du gap optique, cette diminution est peut être interpréter par la dégradation de la qualité cristalline ou par la formation de la phase de l'alumine (Al₂O₃) [49].

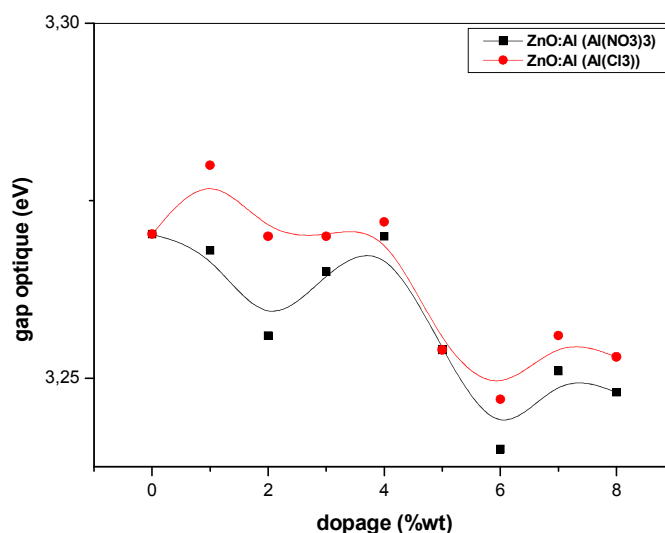


Fig.III.12: variation du gap optique dans les films de ZnO préparés avec différents dopants et des pourcentages de dopage variés (Al (NO₃)₃, Al (Cl₃))

Le désordre est caractérisé par le largueur de queue de bande de valence ou de conduction, le gap optique est l'écart énergétique entre les bandes de queue de bande. Donc, une augmentation de désordre (lorsque la concentration des atomes étrangères (dopants)) est accompagnée par une diminution du gap optique.

III.4.3. Indice de réfraction:

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 [37]. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. La variation des indices de réfraction de nos couches (dopé Al), en fonction du pourcentage de dopage sont montrées sur les figures (III.13) et (III.14). Les valeurs de n obtenues sont situées entre 1,6 et 1,9, tandis que l'indice de réfraction du ZnO non dopé est 1,52.

L'indice de réfraction est fonction de la densité électronique du matériau considéré [19], Okuyama et al. [50] a trouvé que l'indice de réfraction est en rapport inversement avec la concentration du porteur, notons que la concentration du porteur augmente avec l'augmentation de la concentration des dopant. Le dopage par Al, se désigne d'introduction substitutionnelle de Zn^{2+} par Al^{3+} ou incorporation d'Al ions dans les places interstitielles, produire des porteurs libres.

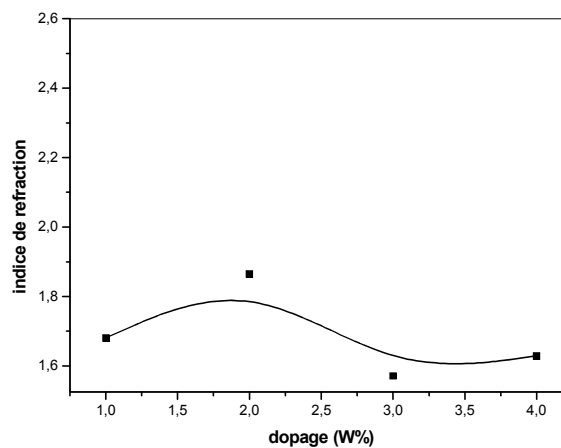


Fig.III.13: la variation de l'indice de réfraction en fonction du pourcentage de dopage pour la source de dopage Al (NO_3)₃.

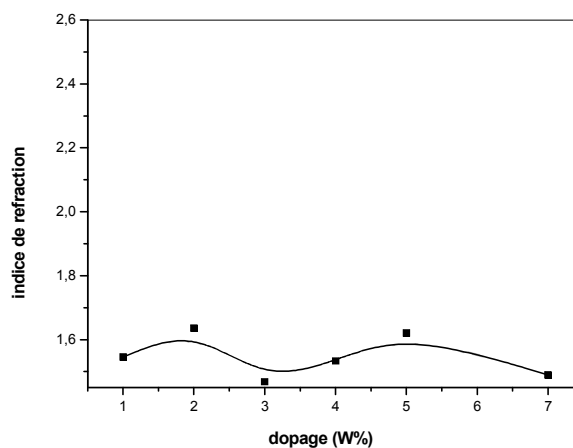


Fig.III.14: la variation de l'indice de réfraction en fonction du pourcentage de dopage pour la source de dopage Al (Cl_3).

Nos échantillons ont des diverses épaisseurs, l'indice de refraction diminue lorsque l'épaisseur de la couche augmente [19].

III.5. Les propriétés électriques

Les propriétés électriques des couches minces de ZnO dopé et non dopé sont d'un intérêt considérable dans plusieurs applications industrielles telles que les cellules solaires les écrans plats. Parmi ces propriétés on cite la conductivité électrique comme étant le paramètre le plus important (la méthode de deux points) et la densité des porteurs libres (l'effet de Hall).

III.5.1. Conductivité électrique:

Sur les figures (III.15) et (III.16), nous avons rapporté la variation de la conductivité électrique (σ) avec le pourcentage de dopage pour les deux dopants ($Al(NO_3)_3$, $AlCl_3$) des couche minces de ZnO.

D'abord, il faut noter que les valeurs de la conductivité de ZnO non dopé sont plus basses que ceux de ZnO dopé. Quand les atomes d'Al sont introduites dans le film de ZnO, les ions d'Al (Al^{3+}) substitué au Zn^{2+} [44].

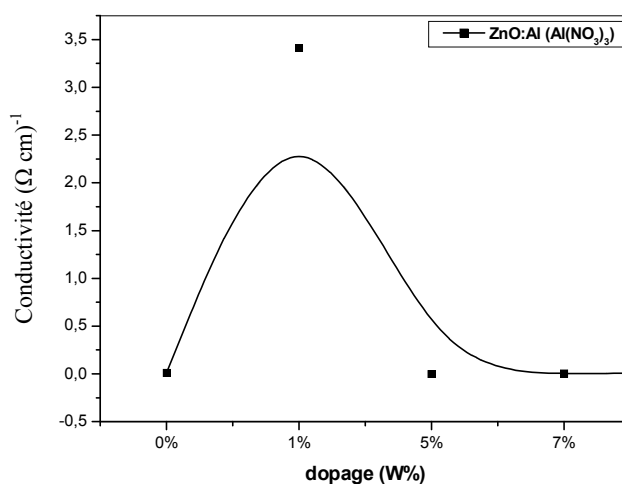


Fig.III.15: la variation de la conductivité électrique de ZnO en fonction du pourcentage de dopage pour la source de dopage $Al(NO_3)_3$.

On remarque, pour les couches minces de ZnO:Al utilisant $Al(NO_3)_3$ comme source, une augmentation de valeur de conductivité, suite par diminution. L'augmentation de la conductivité avec la concentration du dopant, on peut l'expliquer en termes de remplacement progressif des ions Zn^{2+} par Al^{3+} . Ce processus résulte un électron libre à la bande de

conduction pour chaque ion d'aluminium incorporé au réseau, et par conséquent mène à une augmentation de la concentration des porteurs libres dans la couche mince de ZnO:Al [51].

La diminution de la conductivité électrique est due, d'une part, à l'augmentation du nombre des atomes d'aluminium qui forme des défauts neutres (la densité de défaut agit d'une façon considérablement sur le mécanisme de transport des porteurs) et ces atomes ne contribuent pas par ses électrons libres, et d'autre part, à la formation d'une phase intermédiaire diélectrique (Al_2O_3) [52-54].

Par ailleurs, pour les couches minces de ZnO:Al utilisant $\text{Al}(\text{Cl}_3)$, on remarque une augmentation de la conductivité avec la variation du pourcentage de dopage, de telle sorte que, le transport dans les couches minces de ZnO dépend de la présence des défauts, en particulier, les lacunes d'oxygène, le Zinc en interstitiel et les dopants. En effet, ces trois types de défauts sont responsables de l'augmentation des porteurs libres et par conséquent celle de la conductivité [7].

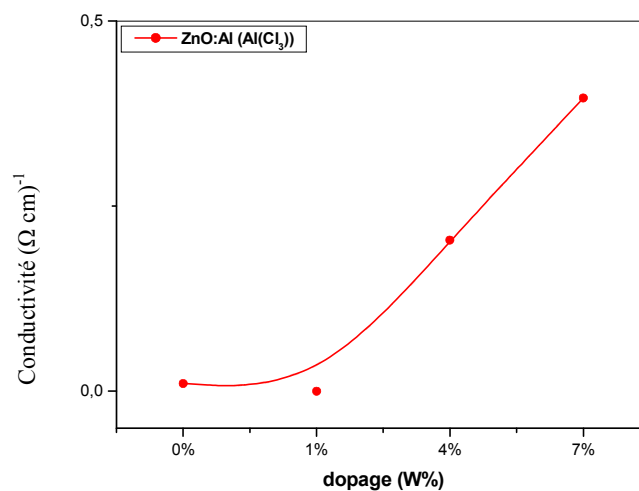


Fig.III.16: la variation de la conductivité électrique de ZnO en fonction du pourcentage de dopage pour la source de dopage $\text{Al}(\text{Cl}_3)$.

Notons que, il possible qu'une partie de la solution de départ, non dissociée ou partiellement dissociée, ne contribue pas à la formation des couches ou bien les réactions entrant dans leur cinétique de croissance sont lentes. Ce phénomène peut être à l'origine des variations de la conductivité et du gap optique en fonction de pourcentage de dopage.

Pas seulement la concentration des porteurs, peut influencer à la conductivité électrique, la méthode d'élaboration influe beaucoup sur la conductivité, elle varie de $10^3 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ pour des films obtenus par pulvérisation réactive jusqu'à une valeur de l'ordre $10^{-4} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ pour ceux obtenus par sol gel [7].

III.5.2. La mesure par l'effet de HALL :

Nous avons mesuré la concentration des porteurs de charge de nos couches et confirmé sa type. On a utilisé le dispositif présenté dans la figure III.17, qui est basé sur l'effet de HALL.

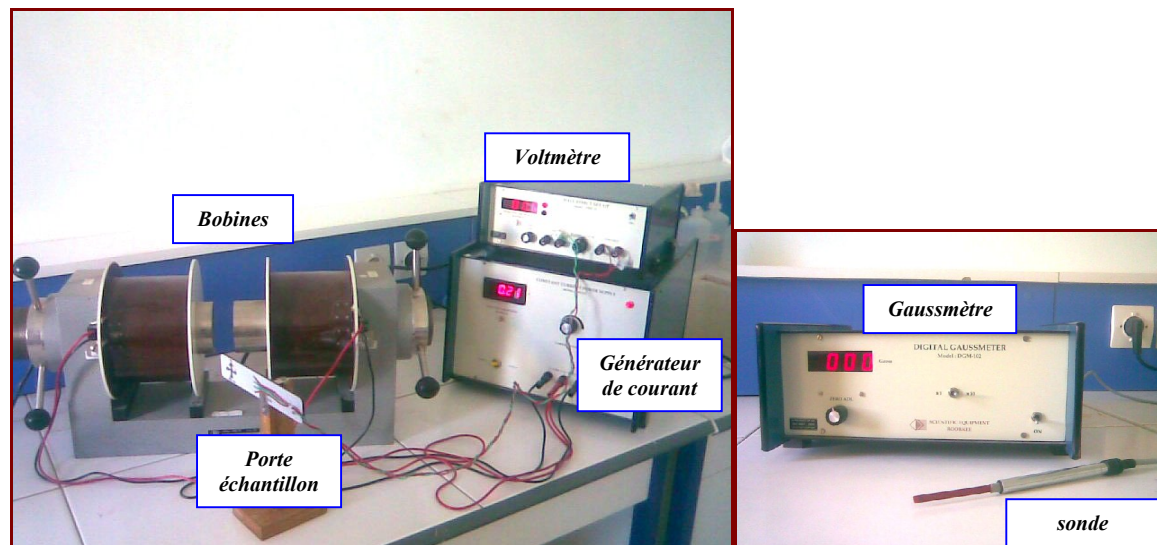


Fig.III.17 : La figure montre le dispositif utilisé pour les mesures par l'effet de HALL.

Nous avons trouvé, d'après les calculs que, le signe de la produit ($B \cdot R_H$) est toujours négatif, c'est-à-dire que notre film de ZnO:Al est un semiconducteur de type n.

D'une manière générale, la concentration des porteurs augmente avec l'augmentation de la concentration de dopage. Les valeurs de concentration des porteurs trouvées sont de l'ordre de 10^{20} et 10^{21} (cm^{-3}).

Nous avons mentionné dans le tableau ci-dessous une comparaison entre les valeurs de concentration des porteurs libres de nos couches de ZnO:Al déposé par spray ultrasonique et ceux obtenus par des différentes méthodes d'élaborations.

Table III.1: Propriétés électriques et optiques des couches minces en avant principales de TCO [55].

matériau	Technique de dépôt	Conductivité électrique ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)	Concentration des porteurs (cm^{-3})	Transmission (dans le visible)	réf
ZnO:Al	Spray Ultrasonique	3.4	10^{21}	>50	Nos couches
ZnO:Al	Spray Ultrasonique	0.01-0.17	--	--	[56]
ZnO:Al	Ablation laser	10-140	--	--	[57]
ZnO:Al	Sputtering	10^2	4.7×10^{20}	90	[55]
ZnO:Al	Sputtering	4×10^3	8.0×10^{20}	--	
ZnO:Al	Sputtering	4×10^3	10^{21}	--	
ZnO:Al	Sputtering	7×10^3	10^{21}	--	

D'après le tableau Ces valeurs sont comparables avec ceux trouvées par les autres auteurs.

Conclusion générale

Cette thèse se propose de réaliser des couches minces par la méthode spray pyrolyse ultrasonique. Pour ce faire notre travail s'est décomposé en deux points essentiels à la concrétisation de l'objectif :

- La réalisation d'un banc pour la déposition des couches minces au niveau de notre laboratoire (*laboratoire de couches minces de l'université de Biskra*).
- Caractérisation structurale, optique et électrique des couches d'oxyde de Zinc dopé par l'aluminium, élaborées par spray pyrolyse ultrasonique.

Pour le réaliser, on a choisi deux séries principales, avec deux sources différentes de dopage. Dans la première série, la source de dopage est le Nitrate d'Aluminium $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Pour la deuxième, la source de dopage a été le Chlorure d'Aluminium AlCl_3 . Les résultats présentés au chapitre III, ont permis de valider cette méthode de dépôt et d'obtenir des films minces de $\text{ZnO}:\text{Al}$.

Nous avons caractérisé nos couches de $\text{ZnO}:\text{Al}$ par des méthodes variées :

- ❖ La diffraction de rayons X (DRX) pour l'étude structurale, où, nous avons trouvé, à partir des pics des spectres, que tous les films de ZnO obtenus sont polycristallins avec une orientation préférentielle perpendiculaire au substrat (002).
- ❖ Les images obtenues par microscope électronique à balayage (MEB) ont permis de mettre en évidence la qualité des couches minces de ZnO préparées.
- ❖ la spectroscopie UV-Visible pour l'étude des propriétés optiques, où, nous avons trouvé que la largeur de bande interdite a diminué avec l'augmentation de pourcentage de dopage, cette diminution suggère la création du défaut et des impuretés telles que les atomes interstitiels des dopants. Dans le cas d'énergie d'Urbach, il y a une augmentation qui se traduit par une augmentation du désordre structurale.
- ❖ La technique de deux points et la technique de l'Effet de HALL pour l'étude des propriétés électriques, où, nous avons trouvé que la conductivité électrique croît avec l'augmentation de taux de dopage. Cette augmentation intervient par l'augmentation du nombre des porteurs de charges provenant des ions donneurs (Al^{3+}). Nous avons utilisé l'Effet de HALL pour assurer le type n de nos couches minces de ZnO et pour mesurer la densité des porteurs libres de charges, quel trouvé de l'ordre de 10^{20} et 10^{21} (cm^{-3}).

Les références

- [1] Jérôme Garnier, Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assisté par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques, Thèse de doctorat, Laboratoire d'Arts & Métiers ParisTech d'Angers, (2009).
- [2] Chunming Jin, Growth and characterisation of ZnO and ZnO-based Alloys $Mg_xZn_{1-x}O$ and $Mn_xZn_{1-x}O$, Thèse de doctorat, (2003).
- [3] B. JOSEPH, P. K. MANOJ and V K VAIDYAN, Bull. Mater. Sci, Vol. 28, No. 5, (2005)487–493.
- [4] P. Singh, A. Kumar, Deepak, and D. Kaur, Journal of Crystal Growth (2007) 306(2), p. 303-310.
- [5] B. Lilia, Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc obtenues par pulvérisation réactive et spray ultrasonique, Thèse magister, Université de Constantine, (2006).
- [6] D. Ouarda, Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc préparé par spray ultrasonique, Thèse de Magister, Université de Constantine, (2007).
- [7] A. Hafdallah, Etude du dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray Ultrasonique, Thèse de magister, Université de Constantine, (2007).
- [8] J. Kane, H.P. Schweizer and W. Kernm, Thin solid films 89 (1975) 155.
- [9] L.A. Goodman, RCA Rev. 35 (1974) 613.
- [10] C.M. Lampert. Energy Mater. (1981) 6-11.
- [11] K. L. Chopra. S. Major, D. K. Panday, Thin solid films (1983) 102-105.
- [12] N. Attaf «Etude énergétique d'une décharge luminescente Utilisée dans le Dépôt de Couches Minces de a-Si : H» Thèse de doctorat, Université de Constantine.
- [13] H. J. Michel, H. Leiste, K. D. Schiee-baiim, J. Halbritler. Appl. Surf. Sci. (1998) 126-157.
- [14] R. Ayouchi, D. Leinen, F. Martin, M. Gabas, E. Dalchiale, J.R. Ramos-Barrado, Thin Solid Films vol. 426(2003) 68-77
- [15] Maache. Mostafa, Dépôt et caractérisation de couche minces de ZnO par spray pyrolysis, Thèse de magister, Université de Biskra, (2005).
- [16] Géraldine Huertas «Etude de nouveaux matériaux d'électrode positive et d'électrolyte solide vitreux sous forme de couches minces pour des couches minces microbatteries au Lithium» Thèse de doctorat, L'université Bordeaux I, (2006).
- [17] Sihem Abed, Elaboration et caractérisation des couches minces d'Oxyde de Zinc obtenues par spray pyrolyse, (2005).
- [18] C. H. Lee, Y Lin, Thin Solid Films, App. Surf. Sci. 92 (1996) 163-166.
- [19] A. Moustaghfir, Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. application à la photoprotection du polycarbonate, Thèse doctorat, Université Blaise Pascal, (2004)
- [20] Mr Nicolas VIVET, Elaboration et caractérisation de films minces $Cr^{2+}:ZnSe$

- nanostructurés pour la fabrication de microlasers émettant dans le moyen infrarouge, these de doctorat, Université de Caen, (2008).
- [21] David.Vaufrey, Réalisation d'OLED à émission par la surface : Optimisation de structures ITO / semiconducteurs organiques, Thèse doctorat, L'Ecole Centrale De Lyon, (2003).
- [22] Z. Sofiani, Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nano particules en couches minces à base de ZnO, Thèse doctorat, Université d'Angers- Université d'Ibn Tofail, (2007).
- [23] Sylvie Faÿ «L'oxyde de zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires» Thèse de doctorat, École polytechnique fédérale de Lausanne, (2003).
- [24] S.K. Singh, S. Basu, Mater. Chem. Phys. 20 (1988) 381–396.
- [25] A. Dutta, S. Basu, Mater. Chem. Phys. 34 (1993) 41.
- [26] L.A. Goodman, RCA Rev. 1974; 35: 613.
- [27] SHI Shenlei, Exciton related optical properties of ZnO , these de doctorat, Université de Hong Kong, (2006).
- [28] Todd Steiner, Semiconductor nanostructures for optoelectronic applications, ARTECH HOUSE, Boston • London(2004).
- [29] MAJOR S., BANERJEE A. et CHOPRA K. L, Thin solid films 108 (1983) 333.
- [30] Miruna Dobre, Caractérisation stochastique des spraus ultrasonique: Le formalisme de l'entropie maximale, Thèse de doctorat, Université catholique de Louvain (UCL), (MAI 2003).
- [31] G. A. Olah (ed.), Friedel-Crafts and Related Reactions, Vol.1, Interscience, New York, (1963).
- [32] B. J. Lokhande, P. S. Patil, M.D. Uplane, 57(2002)573-579.
- [33] Dr J.Y. Haggège, TECHNOLOGIE GENERALE, Support de cours, Institut Supérieur des 'Etudes Technologiques de Rad'es Département de Génie Electrique(2003).
- [34] D. Vovard D, Électronique B0 les composantes électroniques, support de cours, Université du Maine, Le Mans.
- [35] J. L. Santailler, G. Chichignoud, B. Ferrand, G. Feuillet, F. Levy, C. Calvat, G. Basset, M. Couchaud, A. Basset. CEA / LETI / DOPT, Croissance de monocristaux de ZnO: état de l'art, Journée thématique INP Grenoble–inatec Cristallogenèse Haute Température: Application aux semiconducteurs grand Gap. (2007).
- [36] Christophe BALLIF, Propriétés électriques et optiques de couches minces de WS2 et MoS2 en vue d'applications photovoltaïques, Thèse de doctorat, École Polytechnique Fédérale De Lausanne, (1998).
- [37] M.S.Aida, Thèse d'état, Constantine (1994).
- [38] Courine nouveau, Cours post graduation (2007).
- [39] www.SEMlab.com

- [40] André Perrin (Directeur du C.M.E.B.A), Principe du MEB et de la microanalyse par EDS, cours de l'Université de Rennes 1.
- [41] Skoog, et. al. Principles of Instrumental Analysis. 6th ed. Thomson Brooks/Cole. (2007) 169-173.
- [42] Techniques de l'Ingénieur doc R. 6 490, Ellipsométrie, par F. Bernoux, Docteur en Optoélectronique.
- [43] H. Mondragón-Suárez, A. Maldonado, M. de la L. Olvera, A. Reyes, R. Castanedo-Pérez, G. Torres, Applied Surface Science, 193 (2002)52-59.
- [44] Jin-Hong Lee, Byung-Ok Park, Materials science and engineering B 106(2004)242–245
- [45] Benny Joseph, P.K. Manoj, V.K. Vaidyan, Ceramics international 32 (2006) 487–493
- [46] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouna, M. Troyon, Aerial Chemistry and physics 80 (2003) 438-445.
- [47] Y. Boontongkong, C. Euvananont, S. Pakdeesathaporn, P. Pratoomwan, C. Thanachayanont. Al-Doped ZnO films prepared by spray pyrolysis. National metal and materials technology center and department of materials engineering, Kasertsart University, Thailand.
- [48] B.N. Pawar, S.R. Jadhkar, M.G. Takwal. Solar energy materials & solar cell.
- [49] S.Rahmane, élaboration et caractérisation des couches minces par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron, Thèse de doctorat, Université de Biskra (2008).
- [50] K. Okuyama, I. Wuled Lenggorro, Chemical engineering science 58(2003)537-547.
- [51] H. Gómez, A. Maldonado, R. Castanedo-Pérez, G. Torres-Delgado, M. de la L. Olvera, 58 (2007) 708–714.
- [52] Y. Igasaki, H. Saito, J. Appl. Phys. 70 (1991) 3613.
- [53] Z. Ben Achour, T. Ktari, B. Ouertani, O. Touayar, B. Bessais, J. Ben Brahim, 134 (2007) 447–451
- [54] P. Nunes, E. Fortunato, P. Vilarinho, R. Martins, International journal of inorganic materials 3(2001)1211-1213.
- [55] Iyad SAADEDDIN, Preparation and characterization of new transparent conducting oxides based on SnO₂ and In₂O₃: Ceramics and thin films, Thèse de doctorat, L'Université de Bordeaux I, (2007).
- [56] Radhouan Bel Hadj Tahar; Journal of the european ceramic society 25 (2005) 3301- 3306.
- [57] J. Mass, P. Bhattacharya, R.S. Katiyar; Materials sciences and engineering B103 (2003)9-15.

ملخص:

قمنا في هذا العمل بتركيب جهاز الرش البيروليزي بالأموح فوق الصوتية، وهذا من أجل ترسيب الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك ZnO المطعمة بالألمنيوم Al، حيث كان انجاز الشرائح المطعمة على سلسلتين،

السلسلة الأولى: مصدر التطعيم كان نترات الألمنيوم $(Al(NO_3)_3)$ بنسبة للوزن تراوحت بين 0% إلى 8%.

السلسلة الثانية: مصدر التطعيم كان كلوريد الألمنيوم $(AlCl_3)$ بنسبة للوزن تراوحت بين 0% إلى 8% مع تثبيت الوسائط الأخرى، مثل: درجة الحرارة وتركيز أكسيد الزنك.

وذلك من أجل دراسة تأثير التطعيم على الخصائص الضوئية، البنيوية والكهربائية لهذه الشرائح.

Résumé :

Dans ce travail, nous avons réalisé un dispositif de Spray Pyrolyse Ultrasonique, pour déposer des couches minces d'oxyde de zinc dopé Al.

Nous avons classé deux séries :

La première série: la source de dopage a été Le nitrate d'aluminium $(Al(NO_3)_3)$ avec pourcentage varie entre 0% jusqu'à 8%.

La deuxième série: la source de dopage a été Le chlorure d'aluminium $(AlCl_3)$ avec pourcentage varie entre 0% jusqu'à 8%.

Notons que, les autres paramètres sont fixés, tel que: la température et la concentration d'oxyde de zinc.

L'objectif de ce travail est l'étude de l'effet de dopage sur les propriétés optiques, structurales et électriques des couches minces d'oxyde de zinc.

Abstract:

In this work, we have carried out a device of Ultrasonic Spray Pyrolysis to deposit thin films of zinc oxide doped Al.

We have classified two series:

The first series: the source of doping was the aluminium nitrate $(Al(NO_3)_3)$ with percentage varies between 0% up to 8%.

The second series: the source of doping was the aluminium chloride $(AlCl_3)$ with percentage varies between 0% up to 8%.

The other parameters are fixed, such as: the temperature and zinc oxide concentration.

The objective of this work is the study of the effect of doping on the optical, structural and electric properties of the thin films of zinc oxide.

P-EXP-02**Properties of ZnO and Al-ZnO Thin Film Deposited By Spray Ultrasonic Process**A. Attaf¹, N. Lehrakil¹, F. Bouaichi¹, M. Othmane¹ and M.Poulin²¹ Département de Physique, Faculté des Science exacts et Sciences de la nature et de la vie, Université Med Kheider, BP 145 RP, 07000 Biskra, Algérie²Laboratoire des Matériaux photoniques, Université de Rennes1, France
E-mail: ab_attaf@yahoo.fr

Ultrasonic sprayed undoped and Aluminum doped zinc thin film were deposited on glass substrates, the effect of the deposition condition (molarities, Al contents..) on the optical, structural and morphological properties have been studied. The study of optical properties from transmission spectra shows a slightly transmission value for Al:ZnO and becomes high for undoped ZnO. X-ray diffraction shows that these layers prepared for a spray solution of 1- 8%at.%Al doping rate are crystallized and oriented preferentially in the (002) direction. The thickness films were visualized by Scanning Electron Microscope photographs, we have found that the addition of zinc acetate to the starting solution increases the thickness, a further increase in the [Al/Zn] ratio leads to a decreases in the thickness.

PROPERTIES OF ZnO AND Al-ZnO THIN FILM DEPOSITED BY SPRAY ULTRASONIC PROCESS

A. Attaf*, N. Lehraki*, F. Bouaichi*, M. Othmane* and M. Poulain**

* *Laboratoire Matériaux Semi-conducteurs et Métalliques, Université M^{ed} Kheider, BP 145 RP, 07000 Biskra, Algérie*

** *Laboratoire des Matériaux photoniques, Université de Rennes1, France
ab_attaf@yahoo.fr*

Abstract:

Ultrasonic sprayed undoped and Aluminum doped zinc thin film were deposited on glass substrates, the effect of the deposition condition (molarities, Al contents..) on the optical, structural and morphological properties have been studied. The study of optical properties from transmission spectra shows a slightly transmission value for Al:ZnO and becomes high for undoped ZnO. X-ray diffraction shows that these layers prepared for a spray solution of 1- 8%at.%Al doping rate are crystallized and oriented preferentially in the (002) direction. The thickness films were visualized by Scanning Electron Microscope photographs, we have found that the addition of zinc acetate to the starting solution increases the thickness, a further increase in the [Al/Zn] ratio leads to a decreases in the thickness.

Keywords: *Zinc oxide; Al-Zinc oxide; ultrasonic spray process*

1.Introduction :

Among II–VI wide band gap semiconductor materials, ZnO is a very important material because of its large exciton binding energy (about 60meV) compared to other wide band gap semiconductor materials [1] with hexagonal wurzite structure. ZnO films have attracted interest as a transparent conductive coating material, because the materials consist of cheap and abundant element, are readily produced for large-scale coatings, have low growth temperature. And also the electrical resistivity of ZnO thin film is readily modified by the addition of impurity or the reactive deposition [2-5]. The applications of ZnO have been explored in gas sensors, varistors, surface Acoustic wave (SAW) filters, transparent electrodes in solar cells, and ultraviolet light emitting devices [6-10].

Different deposition techniques are used to prepare ZnO thin films such as pulsed laser deposition (PLD),

chemical vapour deposition, magnetron sputtering, sol–gel processing, etc. [11-14].

The ultrasonic offers many advantages compared with other techniques: low coast.

In this study, ZnO and ZAO thin films were deposited on glass substrates by spray ultrasonic with a different paramaters, The crystallinity, microstructure, optical transmittance properties, of deposited films were examined.

2. Experimental procedure:

The spray ultrasonic is a cheap and simple technique based on chemical vapor deposition, In this technique, the precursor of the material to be deposited is a solution and sprayed onto a heated substrates, the ZnO thin film were prepared by spraying a solution of zinc Acetate dehydrate $Zn(O_2CCH_3)_2(H_2O)_2$ in methanol with different concentration, the ZAO prepared with molar concentration of 0.1M, doping

was performed by adding the corresponding group III elements, Ga, Al, or In, in the form AlCl_3 in the our case. Slides of glass microscopic cleaned were used as the substrates to support the ZnO and ZAO films. The substrate temperature varied between 250 °C to 500°C for ZnO and fixed at 350°C for ZAO, and controlled by thermometer connected to the heater.

The structure and morphology of the films were analyzed by X-ray spectroscopy on a D8 ADVANCE Diffractometer using a Cu K α radiation ($\lambda=1.5405\text{\AA}$) in range of 20-55° and JOEL model JSM6301F a scanning electron microscopy, respectively. Finally ,the optical transmittance spectra were obtained using a Varian Carry UV–vis spectrophotometer. These measurements were performed using glass as reference in a wavelength range of 200–1200nm.

3. Results and discussion:

3.1. Structural properties:

Fig. 1 displays X-ray diffraction (XRD) patterns of ZnO and ZAO films deposited on glass.

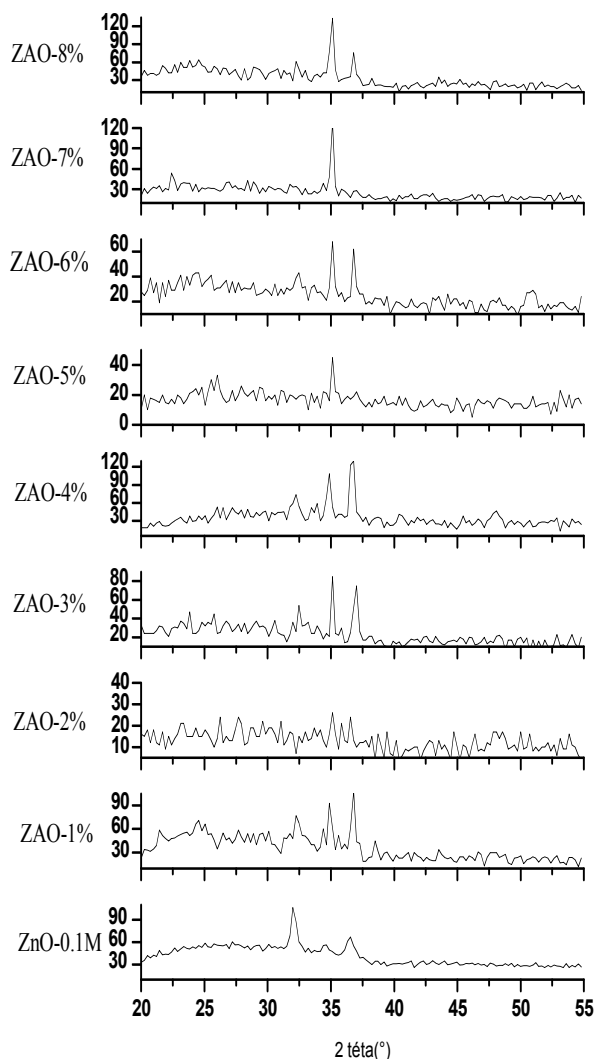


Fig.1. XRD patterns of ZnO and ZAO thin films deposited at 350°C

All the films showed a peak at 2θ near 35.12° in the diffraction angle (2θ) region from 20° to 60°, which were identified the (0 0 2) peak of hexagonal ZnO.

The diffraction patterns show the deposited ZAO films exhibit a hexagonal structure, which indicates that Al 3+ ions substituting Zn2+ ions did not change the hexagonal wurtzite structure in Al-doped ZnO films.

The results indicate that all these films has a polycrystalline hexagonal wurtzite structure, and the c-axis is preferred orientation. A marginal contribution of the (100) and (101) planes was observed in the two case, as can be seen in Fig. 1.

In the case of ZAO films, the diffraction peak position of 2θ first shifts from 35.12°, but for ZnO the diffraction peak position of 2θ shifts towards lower angle (34.64°), it can attribute to the residual stress in the films [15], and the stress arisen from the difference in the ion radii of Zn 2+ (0.074 nm) and Al3+ (0.053 nm) for ZAO

Table 1. Value of FWHM, grain size and strain for ZnO and ZAO

Samples	$2\theta(^{\circ})$	FWHM	D(nm)
ZnO-0.1M	34.64	0.506	29,970
ZAO-1%Al	34.88	0.380	39,976
ZAO-2%Al	35.12	0.380	40,003
ZAO-3%Al	35.12	0.691	22,009
ZAO-4%Al	34.88	0.380	39,966
ZAO-5%Al	35.12	0.273	51,999
ZAO-6%Al	35.12	0.321	47,274
ZAO-7%Al	34.88	0.380	40,003
ZAO-8%Al	35.12	0.380	40,003

The full width at half-maximum (FWHM) can used to estimate the crystallite size along c -axis, based on the XRD results, the average size D of the crystalline grains along thec-axis can be evaluated using the Debye–Scherrer formula:

$$D = \frac{0.9 \lambda}{B \cos \theta} \quad (1)$$

Where λ is the X-ray wavelength (0.1541 nm), θ is the Bragg angle, and B is the FWHM of the (0 0 2) diffraction peak.

3.2. Optical properties:

Figs.2 show the optical transmission in the UV–vis region of ZnO and ZAO thin films

between 1.6 and 1.7 and are fairly close to the index of the ZnO.

Note that we have samples of various thicknesses, the refractive index measured is low when the thickness of layer is important.

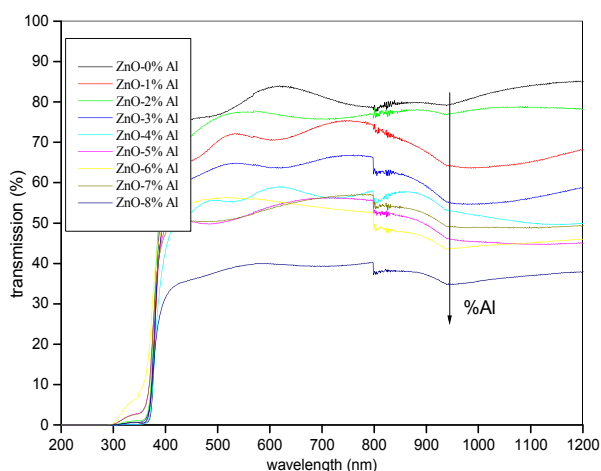


Fig.2. UV-vis transmission spectra for a ZnO and ZAO

The film transparency decreases when added AlCl_3 as doping. We can see that the absorption edges for undoped and doped ZAO was changed to shorter wavelength (370 to 360 nm) as the Aluminium concentration increases.

a-Optical band gap:

The optical band gap energy values, E_g were calculated by extrapolation of the linear region of the plot of square of the absorption coefficient as a function of the photonic energy, the E_g values slightly decrease with increases of Al content; the values estimated oscillated between 3.24 and 3.27eV (Fig.3)

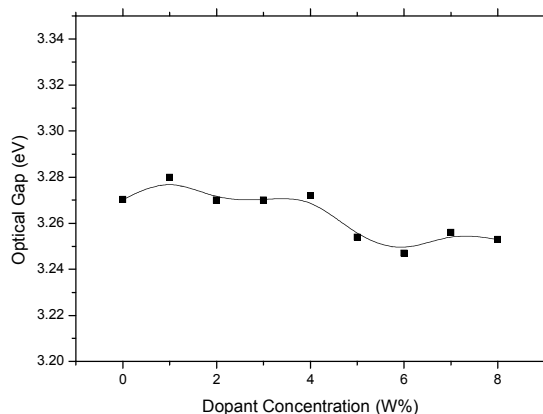


Fig. 3. Variation of optical band gap with the dopant concentration for undoped and doped ZnO

b-Refractive index:

Zinc oxide is a transparent material whose refractive index is equal to 2. From thin film; its refractive index and absorption coefficient varied with the conditions of preparation. The variation of refractive indices of our layers (doped Al), depending on the percentage of doping are shown in Fig. 4. The n values obtained are

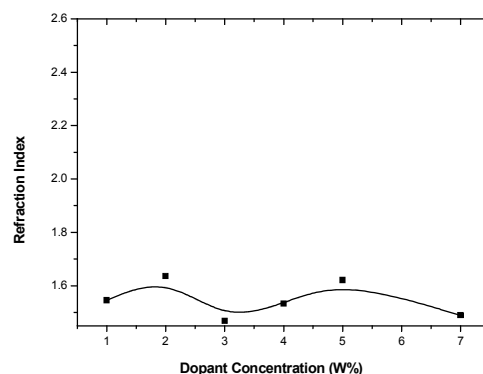


Fig. 4. Index of refraction as a function of doping rate for ZAO

3.3. Electrical properties:

The electrical properties of thin film of ZnO doped and undoped are considerable interest in several industrial application such as solar cells, etc.... Among these properties are cited as the electrical conductivity is the most important parameter.

a- Electrical conductivity:

In the fig.5 we reported the variation of (electrical conductivity) with the percentage of doping for $(\text{Al}(\text{NO}_3)_3)$ of ZnO thin film. We note, in the case of Al doping using AlCl_3 as the source, an increase of conductivity value. The increase in conductivity with doping concentration, can be interpreted by the increasing number of charge carriers (electrons) from the donor ions are incorporated in interstitial sites or substitutional cation of ZnO,

Not only the concentration of carriers, can affect the electrical conductivity, the method of preparation greatly affects conductivity varies from $10^3 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ for films obtained by reactive sputtering to a value of the order $10^{-4} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ to those obtained by sol gel [17].

We note that it possible that part of the starting solution, not separated or partially separated, do not contribute to the formation of layers or the reactions involved in their growth kinetics are slow. This can cause variations in conductivity and optical gap as a function of percentage of doping

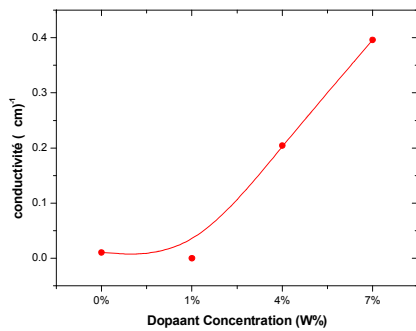


Fig. 5. Variation of electrical conductivity of ZnO and ZAO doped with AlCl_3

b- Carrier concentration n:

We measure the concentration of holders of our layers and confirmed its n-type, using the Hall effect. Generally, the carrier concentration increases with increasing doping concentration. The concentrations of carriers found in our films are about 10^{20} and 10^{21} (cm^{-3}). These values are comparable with those found by other authors[18].

4. Conclusion:

Transparent and conductive ZnO and ZnO films doped with III elements Al were deposited by the Ultrasonic spray technique. In this work, the effect of the dopant element on the structural, electrical and optical characteristics has been reported. The effect of dopant type was mainly evidenced in the electric and structure results.

It is important to remark that high conductivity ZnO:Al thin film can be obtained by using low cost chemical deposition technique.

References:

[1] M. Kumar, R. M. Mehra, A. Wakahara, M. Ishida, A. Yoshida, *Thin Solid Films* 484 (2005) 174.
 [2] S. Ghosh, A. Sarkar, S. Chaudhuri, A.K. Pal, *Thin Solid Films* 205 (1991) 64.
 [3] A. Sarkar, S. Ghosh, S. Chaudhuri, A.K. Pal, *Thin Solid Films* 204 (1993) 255.
 [4] K. Tabuchi, W. Wenas, A. Yamada, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 (1993) 3764.
 [5] F.S. Hickernell, *Proc. IEEE Ultrasonic Symp.* (1980) 785.
 [6] Brilis N, Romesis P, Tsamakias D, Kompitsas M. *Superlattices Microstruct* 2005;38:283–90.
 [7] Mistaa W, Ziaja J, Gubanski A. *Vacuum* 2004;74:293–6.

[8] Emanetoglu NW, Gorla C, Liu Y, Liang S, Lu Y. *Mater Sci Semicond Process* 1999;2:247–52.
 [9] Yoo J, Lee J, Kim S, Yoon K, Park I, Dhungel SK, et al. *Thin Solid Films* 2005;480–481:213–7.
 [10] Moon TH, Jeong MC, Lee W, Myoung JM. *Appl Surf Sci* 2005; 240:280–5.
 [11] Subramanyam TK, Srinivasulu Naidu B, Uthanna S. *Cryst Res Technol* 2000;35:1193–202.
 [12] Moustaghfir A, Tomasella E, BenAmor S, Jacquet M, Cellier J, Sauvage T. *Surf Coat Technol* 2003;174–175:193–6.
 [13] Nakata Y, Okada T, Maeda M. *Appl Surf Sci* 2002;197–198:368–70.
 [14] Suzuki A, Matsushita T, Wada N, Sakamoto Y, Okuda M. *Jpn J Appl Phys L* 1996;35:56–9.
 [15] M. Chen, Z.L. Pei, C. Sun, L.S. Wen, X. Wang, *J. Cryst. Growth* 220 (2000) 254.
 [16] A. Hafdallah, *Etude du Dodape des couches minces de ZnO Elaborées par Spray Ultrasonique* Thèse de magister, (2007)
 [17] Sylvie Faÿ «L'oxyde de zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires» These de doctorat, (2003)
 [18] I. saadeddine, *preparation and characterization of new transparent conducting oxides based on SnO_2 and In_2O_3 : ceramics and thin films*, thèse de doctorat. (2007).