

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Mohamed Khider – Biskra



Faculté des Sciences exactes et science de la nature et la vie

Département : science de la matière

Thèse présentée en vue de l'obtention du diplôme de:

Doctorat LMD

En Physique

Option : Physique des énergies renouvelables

**Elaboration des couches minces à base de ZnO pour
transistors couches minces TFTs**

Présenté par :

Amri Abdelhek

Devant le jury composé de :

Sengouga Nouredine	Professeur	Univ. M ^{ed} Khider-Biskra	Président
Arab Louiza	MCA	Univ. M ^{ed} Khider-Biskra	Rapporteur
Meftah Afak	Professeur	Univ. M ^{ed} Khider-Biskra	Co-Rapporteur
Guergouri Kamal	Professeur	Univ. Constantine 3	Examineur
Rahmane Saâd	Professeur	Univ. M ^{ed} Khider-Biskra	Examineur

2023/2024

وَقَالَ
رَبِّ زَيْنَبُ عَمَلِكُنَا

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

*À mes parents les deux vrais exemples d'amour, et les plus
beaux cadeaux de ma vie, que dieu les protège.*

À mes frères et mes sœurs.

À mes cousines et toute la famille Amri.

À tous mes amis

Remerciements

Je remercie ALLAH le tout puissant de m'avoir donné le courage, la volonté, la santé et la patience de mener à terme ce travail.

*Je remercie vivement mon encadreur de thèse Mme **Louiza Arab**, Maître de Conférences à l'Université de Biskra, pour avoir proposé et dirigé ce travail efficacement, ses observations m'ont été précieuses pour amender ce mémoire. Toutes ces compétences, ses qualités humaines, son optimisme et son honnêteté ont été pour moi un soutien précieux au cours de ces années. Je la remercie pour toute son aide précieuse, et surtout pour le temps qu'elle a consacré à toutes les étapes de ce manuscrit.*

*Je tiens également à remercier mon Co-encadrant professeur **Afak Meftah** d'avoir partagé son expérience avec moi, pour les conseils et l'assistance tout au long de ce travail.*

*J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur **Nouredine Sengouga**, professeur à l'Université de Biskra, d'avoir accepté de présider le Jury de cette thèse.*

*Je remercie sincèrement Monsieur **Kamel Guergouri**, professeur à l'Université de Constantine et Monsieur **Saad Rahmane**, professeur à l'Université de Biskra, de m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être examinateurs de ce travail.*

*Je tiens également à exprimer mes remerciements aux membres du Laboratoire des Semi-conducteurs et des Matériaux Métalliques de l'Université de Biskra. Je voudrais citer particulièrement son directeur, professeur **Toufik Tibermacine**.*

Je tiens à remercier tout particulièrement tous mes professeurs de l'école primaire à l'université, chacun en son nom.

Je remercie vivement à mes généreux parents et à ma famille pour leur soutien, leur encouragement et leur foi en moi. Je remercie également mes amis et tous ceux qui m'ont soutenu et m'ont aidé à réaliser ce travail.

Résumé

Dans ce travail, nous avons élaboré et caractérisé des couches minces à base de ZnO. Le dépôt a été réalisé sur des substrats en verre par la méthode sol gel dip-coating.

L'effet de la température de séchage, de l'épaisseur des couches, de la méthode de recuit et de la concentration de dopage sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques des couches minces de ZnO a été étudié. Les analyses ont révélé que les films ont une structure polycristalline de format wurtzite hexagonal, et que les échantillons séchés à des températures élevées et les échantillons plus épais et recuits dans des conditions de choc thermique présentent une meilleure qualité, une meilleure cristallisation et des caractéristiques supérieures. Le dopage à l'aluminium améliore les propriétés des couches minces de ZnO.

Nous avons simulé un transistor à couches minces (TFT), en nous basant sur les propriétés de ces couches de ZnO. Nous avons étudié l'effet des paramètres du ZnO (l'épaisseur, la longueur et la mobilité des électrons des couches ZnO), ainsi que l'effet des diélectriques de grille sur les performances et la fiabilité des TFT ZnO.

D'après les résultats de la simulation, il a été montré que la mobilité des électrons et le changement de longueur du canal ne sont pas des facteurs critiques dans les performances des TFTs - ZnO. Concernant l'effet de l'isolant de grille, les résultats montrent qu'un TFT à double diélectrique de grille présente de meilleures caractéristiques électriques par rapport à un TFT à simple diélectrique de grille.

Mots clés : ZnO, Sol-gel dip-coating, Dopage, Transistor couches minces (TFT), Silvaco Atlas.

Abstract

In this thesis, we have developed and characterized thin films based on ZnO. The deposition was carried out on glass substrates using the sol-gel dip-coating method.

The effect of drying temperature, layer thickness, annealing method, and doping concentration on the structural, morphological, optical, and electrical properties of ZnO thin films has been studied. Analyzes revealed that the films have a polycrystalline structure of hexagonal wurtzite format, and that samples dried at high temperatures and Thicker samples and those annealed under thermal shock conditions exhibit better quality, better crystallization and superior characteristics. Aluminum doping improves the properties of ZnO thin films.

We simulated a thin-film transistor (TFT), based on the properties of these ZnO layers. We studied the effect of ZnO parameters (thickness, length, and electron mobility of ZnO layers), as well as the effect of gate dielectrics on the performance and reliability of ZnO TFTs.

From the simulation results, it was shown that electron mobility and change in channel length are not critical factors in the performance of ZnO TFTs. Regarding the gate dielectric effect, the results demonstrate that a double gate dielectric TFT exhibits better electrical characteristics compared to a single gate dielectric TFT.

Keywords: ZnO, Sol-gel dip-coating, Doping, Thin films transistor (TFT), Silvaco Atlas.

ملخص

في هذا العمل، قمنا بتحضير طبقات رقيقة من أكسيد الزنك. تم إجراء الترسيب على ركائز زجاجية بواسطة طريقة سائل هلام من نوع سحب وغمس.

تمت دراسة تأثير درجة حرارة التجفيف، سماكة الطبقة، طريقة التلدين وتركيز التطعيم على الخصائص البنيوية، المورفولوجية، الضوئية والكهربائية لأغشية أكسيد الزنك الرقيقة. كشفت التحاليل أن الأغشية لها بنية متعدد البلورات على شكل ورتزايت سداسي، وأن العينات المجففة في درجات حرارة مرتفعة والعيّنات الأكثر سمكًا والمُلدنة تحت ظروف الصدمة الحرارية تظهر جودة أفضل، وتبلور أفضل، وخصائص متفوقة. أدى التطعيم بالألمنيوم إلى تحسين خصائص الأغشية الرقيقة من أكسيد الزنك.

قمنا بمحاكاة ترانزستور الغشاء الرقيق (TFT) بناءً على خصائص طبقات ZnO هذه. قمنا بدراسة تأثير معلمات ZnO (السمك، الطول والناقلية الإلكترونية لطبقات ZnO)، بالإضافة إلى تأثير عازل البوابة على أداء وموثوقية TFT-ZnO.

من نتائج المحاكاة، تبين أن حركة الإلكترون والتغير في طول القناة ليست عوامل حاسمة في أداء TFT- ZnO. بالنسبة لتأثير عازل البوابة أظهرت النتائج أن TFT مع عازل البوابة المزدوجة لديه خصائص كهربائية أفضل مقارنة بـ TFT مع عازل بوابة أحادي.

الكلمات المفتاحية: أكسيد الزنك، سائل هلام، سحب-غمس، التطعيم، ترانزستور الأغشية الرقيقة (TFT)، سيلفاكو أطلس.

Sommaire

Résumé	I
Abstract	II
ملخص	III
Sommaire	IV
Liste des figures	VIII
Liste des tableaux	XI
Introduction générale	1
Références bibliographiques	5
Chapitre I: Généralités sur les transistors en couches minces (TFT)	7
I.1 Introduction	8
I.2 Historique des transistors en couches minces (TFT)	10
I.2.1 Dispositif à effet de champ	11
I.2.2 TFT basé sur $a - Si : H$ et poly cristal Si	12
I.2.3 TFT organique	13
I.2.4 TFT Semi-conducteurs à oxyde transparent	14
I.3 Structures des TFTs	16
I.4 Processus physiques dans le TFT	17
References bibliographiques	23
Chapitre II: Etude bibliographique sur l'oxyde de zinc et les techniques d'élaborations ...	27
II.1 Introduction	28
II.2 Les oxydes transparents conducteurs (TCO)	28
II.2.1 Les propriétés électriques des TCO	29
II.2.2 Les propriétés optiques des TCO	30
II.2.3 Différents types de défauts dans les oxydes transparents conducteurs (TCO) ...	31

II.3 L'oxyde de zinc	32
II.3.1 Propriétés structurales du ZnO	34
II.3.2 Propriétés électriques du ZnO	35
II.3.3 Propriétés optiques et luminescence du ZnO	36
II.3.4 Propriétés chimiques et catalytiques du ZnO	38
II.4 Dopage pour les matériaux semi-conducteur	39
II.5 Applications des couches minces d'oxyde de zinc	41
II.6 Les méthodes d'élaboration des couches minces	42
II.6.1 Les couches minces	42
II.6.2 Les techniques d'élaboration des couches minces	43
II.7 La technique sol-gel	45
II.7.1 Centrifugation ou spin-coating	46
II.7.2 Dip-Coating ou méthode de trempage-retrait	46
II.7.3 Avantages et inconvénients du sol-gel	48
II.8 Conclusion	48
Références bibliographiques	49
Chapitre III: Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO	56
III.1 Introduction	57
III.2 Elaboration des couches minces à base de ZnO	57
III.2.1 Préparation de la solution	58
III.2.2 Nettoyage des substrats	59
III.2.3 Dépôt et traitement des couches minces de ZnO pure	60
III.2.4 Dépôt et Traitement des couches minces de ZnO dopées	60
III.3 Techniques de caractérisations	62
III.3.1 Diffraction des rayons X (DRX)	62
III.3.1.1 Détermination des distances interréticulaires et des paramètres de maille	63

III.3.1.2 Détermination de la taille des grains et des contraintes	64
III.3.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)	65
III.3.3 Spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis)	66
III.3.4 Caractérisation électrique avec méthode de sonde à quatre points	70
Références bibliographiques	72
Chapitre IV: Résultats et discussions	75
IV.1 Effet de la température de séchage	77
IV.1.1 Caractérisation structurale	77
IV.1.2 Caractérisation optique	79
IV.2 Effet de l'épaisseur des couches et la technique de recuit	81
IV.2.1 Caractérisation structurale	81
IV.2.2 Caractérisation morphologique	86
IV.2.3 Caractérisation optique	87
IV.2.4 Caractérisation électrique	90
IV.3 L'effet de dopage à l'aluminium	91
IV.3.1 Caractérisation structurale	91
IV.3.2 Caractérisation morphologique	95
IV.3.3 Caractérisation optique	96
IV.3.4 Caractérisation électrique	98
IV.4 Conclusion	99
Références bibliographiques	100
Chapitre V: Simulation des transistors couches minces à base de ZnO	104
V.1 Introduction	105
V.2 Fondements de la Simulation numérique du transistor.....	105
V.3 SILVACO TCAD Simulation	108
V.3.1 Fichier de commande	108

V.3.1.1	Spécification de la structure	109
V.3.1.2	Spécification du matériau et du modèle	112
V.3.1.3	Choix de la méthode numérique	113
V.3.1.4	Spécification de la solution	114
V.3.1.5	Analyse des résultats	115
V.4	Simulation d'un transistor en couches minces ZnO	117
V.4.1	La Structure	117
V.4.2	Effet des paramètres du ZnO sur les performances du TFT	120
V.4.2.1	Effet de l'épaisseur de la couche active	120
V.4.2.2	Effet de la longueur de la couche active	123
V.4.2.3	Effet de la mobilité des électrons	125
V.4.3	Simulation de l'influence des diélectriques de grille dans les TFTs - ZnO	126
V.5	Conclusion	130
	Références bibliographiques	131
	Conclusion générale	134
	Publications et conférences	137

Liste des figures

Figure I.1 Historique des transistors en couches minces d'oxyde (TFT), du développement des circuits intégrés et des écrans plats utilisant un fond de panier TFT à semi-conducteur à oxyde amorphe transparent (TAOS)	10
Figure I.2 La structure TFT CdS à gradient de grille supérieure de Weimer	11
Figure I.3 Premier TFT avec une couche active de type a-Si	12
Figure I.4 Le premier transistor à couches minces organiques	14
Figure I.5 Le premier TFT basé sur SnO ₂	15
Figure I.6 Le premier a-IGZO déposé à température ambiante par Nomura et al. a) $I_{DS} - V_{DS}$ courbe. b) structure de a-IGZO TFT. c) le substrat flexible	16
Figure I.7 Les structures TFT les plus typiques en fonction du positionnement des couches	17
Figure I.8 Une image de bande d'énergie du contact source "ohmique" et le contact de grille isolée dans un TFT conçu pour fonctionner dans le mode d'enrichissement	19
Figure I.9 Caractéristiques typiques a) de sortie et b) de transfert d'un TFT de type n	20
Figure II.1 Structure cristalline de l'oxyde de zinc	34
Figure II.2 Représentation du niveau énergétique de l'élément dopant (a) Dopage de type n, (b) Dopage de type p	40
Figure II.3 Méthodes générales pour déposer une couche mince	44
Figure II.4 Représentation schématique de la méthode de dépôt en couche mince par la technique du dip-coating	47
Figure III.1 Diagramme décrivant l'élaboration des couches minces de ZnO par voie trempage-tirage	61
Figure III.2 Schéma représentant le principe de la diffraction de rayons X par les plans réticulaires d'indices h, k et l d'un cristal	63
Figure III.3 Illustration montrant la définition de β à partir du pic de diffraction des rayons X	64

Figure III.4 Schéma d'un MEB	65
Figure III.5 Le principe de fonctionnement de l'UV-visible	67
Figure III.6 Spectres typiques de transmittance d'une couche mince de ZnO	68
Figure III.7 Le spectre de transmission d'une couche mince du ZnO et ses enveloppes maximales et minimales	69
Figure III.8 Détermination de E_g	70
Figure III.9 Schéma d'un dispositif à quatre pointes	71
Figure IV.1 Diffraction des rayons X (DRX) de couches minces de ZnO préparé à différentes températures de séchage (180°C, 300°C, et 350°C)	77
Figure IV.2 Spectres DRX du la base de données JCPDS [00-036-1451] de ZnO	78
Figure IV.3 La transmission des couches minces de ZnO préparé à différentes températures de séchage (180°C, 300°C, et 350°C)	80
Figure IV.4 Variation de la taille des grains et de la résistivité des couches minces en fonction de la température de séchage	81
Figure IV.5.a Diffraction des rayons X des couches minces de ZnO pour différentes épaisseurs et recuits par chauffage thermique progressif	82
Figure IV.5.b Diffraction des rayons X des couches minces de ZnO pour différentes épaisseurs et recuits par choc thermique	83
Figure IV.6 Variation de la taille des grains en fonction du nombre des couches	84
Figure IV.7 Images en microscopie électronique à balayage (MEB) des échantillons de différentes épaisseurs qui ont été recuits par : (A, C, E) Recuit progressif, (B, D, F) recuit choc	86
Figure IV.8 La transmission des couches minces de ZnO de différentes épaisseurs qui ont été recuits par : (A) chauffage thermique progressif, (B) choc thermique	88
Figure IV.9 Variation de la resistivity en fonction du nombre des couches	90
Figure IV.10 Spectre de diffraction des rayons X (DRX) des couches minces de ZnO dopés à l'aluminium	92

Figure IV.11 Variation de la taille des grains des couches minces Al-ZnO avec concentration dopée à l'aluminium	94
Figure IV.12 Images au microscope électronique à balayage (MEB) de couches minces dopées à l'aluminium	95
Figure IV.13 Spectres de transmission optique des couches minces Al-ZnO	96
Figure IV.14 Variation de la résistivité des couches minces Al-ZnO avec concentration dopée à l'aluminium	98
Figure V.1 Diagramme schématique du maillage de TFT en ZnO	110
Figure V.2 Diagramme schématique d'une structure de TFT en ZnO	112
Figure V.3 Caractéristique $I_{DS} - V_{GS}$	116
Figure V.4 Schématique en 2D de la structure TFT en ZnO	117
Figure V.5 L'évolution des caractéristiques de sortie ($I_{DS} - V_{DS}$) des TFTs à base de ZnO à des tensions de grille de 0, 10, 20, 30 et 40 volts	119
Figure V.6 Les caractéristiques de transfert simulées pour différentes épaisseurs du canal du TFT	121
Figure V.7 La densité d'électrons libres extraite de la simulation pour des épaisseurs de canal de 100, 200, 300, 420 et 500 nm dans les TFT en ZnO	122
Figure V.8 Effet de l'épaisseur sur la tension de seuil et la pente de la tension en sous-seuil	123
Figure V.9 Les caractéristiques de transfert simulées pour différentes longueurs du canal du TFT	124
Figure V.10 Les caractéristiques de transfert simulées pour différentes mobilités électroniques du canal du TFT	125
Figure V.11 Vue schématique en 2D de la structure de TFT en ZnO avec diélectrique bi-couche	127
Figure V.12 Les caractéristiques de transfert ($I_{DS} - V_{GS}$) du TFT en ZnO en fonction de la constante diélectrique	128

Liste des tableaux

Tableau II.1 Récapitule les propriétés physiques de l'oxyde de zinc	33
Tableau II.2 Rayons atomiques et ioniques des atomes de zinc et d'oxygène dans ZnO ...	35
Tableau II.3 Les propriétés optiques du l'oxyde de Zinc	37
Tableau III.1 Représente les propriétés physiques et l'aspect morphologique de différents précurseurs utilisés	58
Tableau IV.1 Les paramètres structurels des couches minces de ZnO préparés à différentes températures de séchage (180°C, 300°C, et 350°C) et les valeurs de la fiche ASTM	79
Tableau IV.2 La bande interdite d'énergie des couches minces de ZnO à différentes températures	80
Tableau IV.3 Les paramètres structurels des couches minces de ZnO	85
Tableau IV.4 Les valeurs de bande interdite optique et la résistivité électrique des couches minces de ZnO	89
Tableau IV.5 Les paramètres structurels des couches minces de ZnO dopés à l'aluminium	94
Tableau IV.6 Les valeurs de bande interdite optique et la résistivité électrique de Al-ZnO	97
Tableau V.1 L'ordre des commandes Atlas	109
Tableau V.2 Les paramètres physiques de la couche ZnO	118
Tableau V.3 Valeurs de la résistivité électrique des couches active des dispositifs TFT en ZnO à différentes tensions de grille (V_{GS})	120
Tableau V.4 L'effet de l'épaisseur de la couche active sur les paramètres de sortie du TFT	121
Tableau V.5 L'effet de la longueur de la couche active sur les paramètres de sortie du TFT	124
Tableau V.6 L'effet de la mobilité sur les paramètres de sortie du TFT	126
Tableau V.7 Parameters of the SiO ₂ and the used high-k materials	128
Tableau V.8 L'effet des diélectriques de grille sur les paramètres de sortie du TFT	129

Introduction
Générale

Introduction Générale

Les TCO (oxydes conducteurs transparents) sont des matériaux inhabituels qui présentent deux propriétés physiques remarquables : une transparence optique élevée dans le domaine visible (plus de 80 %) et une conductivité électrique élevée (environ $10^3 (\Omega cm)^{-1}$ ou plus). Pour qu'un matériau soit transparent, il doit présenter une énergie de la bande interdite supérieure à la fréquence la plus élevée de la lumière visible qui équivaut en énergie 3,1 eV. Par exemple, les métaux sont très conducteurs mais ne transmettent pas la lumière visible, tandis que les matériaux transparents tels que le verre sont des isolants, tandis que la conductivité électrique est attribuée à une concentration élevée de porteurs de charge libres (électrons ou trous) [1,2].

Au cours de ces dernières années les oxydes transparents conducteurs ont joué et jouent encore un rôle de plus en plus important dans le domaine de la nanotechnologie. Parmi ces matériaux l'oxyde de zinc (ZnO) est actuellement l'un des oxydes les plus étudiés en littérature grâce à la grande disponibilité de la matière première dans la nature, sa non toxicité pour l'environnement, sa grande stabilité thermique [3,4], et pour ses propriétés remarquables qui font de lui le candidat potentiel approprié pour des applications nano-technologiques [5,6], en l'occurrence sous forme de couches minces.

L'oxyde de zinc est un composé semi-conducteur transparent de la famille II-VI à grand gap direct compris entre 3,1 et 3,4 eV à température ambiante [7], ayant une conductivité de type n et une énergie de liaison excitonique de 60 meV [8], une excellente stabilité thermique et chimique, ainsi qu'une structure hexagonale de type Wurtzite [9].

Les matériaux élaborés sous la forme de couches minces possèdent des propriétés physico-chimiques différentes de celles des matériaux massifs. Donc, pour obtenir des films minces de bonne qualité, il existe de nombreuses voies d'élaboration que l'on peut classer en voies physiques et voies chimiques dont les plus importantes sont : dépôt laser pulsé (PLD), dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [10], pulvérisation [11], sol gel [12], magnétron sputtering [13] et spray pyrolyse [14].

Les avancées dans la technologie des transistors ont conduit à la découverte des transistors à semi-conducteur à base d'oxyde métallique, qui étaient la clé du développement de la technologie numérique. Les transistors à couches minces (TFT) sont l'un des types de transistors à semi-conducteur à base d'oxyde métallique (SOM) et ont suscité beaucoup d'attention en raison de leur facilité de fabrication et de leurs nombreuses applications, notamment dans les écrans plats et les écrans mobiles [2].

De nombreux matériaux semi-conducteurs ont été utilisés comme canal dans les TFT. a-Si:H était le matériau le plus utilisé dans les TFT. Le silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) présente de nombreux inconvénients tels qu'une faible mobilité [15], de nombreux défauts [16] et une instabilité [17], ainsi qu'une fabrication compliquée [16].

L'oxyde de zinc (ZnO), l'oxyde d'indium (In_2O_3) et l'oxyde d'étain (SnO_2), connus sous le nom de semi-conducteurs à oxyde transparents (TOS), sont largement utilisés dans les TFT en raison de leurs propriétés uniques, telles qu'une grande stabilité dans l'atmosphère, une facilité de fabrication et une grande mobilité par rapport au a-Si:H [2].

C'est dans ce contexte que s'inscrit notre travail de thèse à deux aspects. Il s'agit en premier lieu d'élaborer des couches minces d'oxyde de zinc ZnO non dopées, dopées avec l'aluminium pour différentes concentrations par la technique Sol-Gel Dip-coating, en vue d'améliorer ses propriétés structurales, optiques et électriques.

Et en second lieu vient l'aspect de la simulation concernant la conception d'un modèle numérique exact pour les transistors en couches minces de ZnO. Pour cela nous avons utilisé le simulateur (SILVACO) ATLAS à deux dimensions, et on a basé sur les propriétés des couches de ZnO extraites de la partie expérimentale.

Notre travail de recherche est présenté dans un manuscrit structuré en cinq chapitres:

Premier chapitre : Généralités sur les transistors en couches minces (TFT) : nous avons passé l'évolution réalisé jusqu'à présent des matériaux et des structures des transistors à couches minces (TFT). Nous avons également expliqué les processus physiques mis en jeu dans le TFT.

Deuxième chapitre : Etude bibliographique sur l'oxyde de zinc et les techniques d'élaborations : nous avons présenté les principales propriétés de l'oxyde de zinc et les techniques classiques utilisées pour son dépôt en couches minces. Ensuite, une attention particulière a été accordée à la technique sol-gel utilisée dans cette étude.

Troisième chapitre : Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO : nous avons présenté les conditions de croissance des couches minces d'oxyde de ZnO dopées et non dopées, ainsi que la description des techniques de caractérisation utilisées dans cette étude.

Quatrième chapitre : Résultats et discussions : nous avons exposé dans ce chapitre les résultats de caractérisations structurales, morphologiques, optiques et électriques pour les couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) non dopées et dopées par l'aluminium et déposées par la technique sol-gel dip-coating sur substrats de verre. Plusieurs paramètres ont été pris en considération : la température de séchage, la méthode de traitement thermique, le nombre de couches déposées et la concentration de dopage.

Cinquième chapitre : Simulation des transistors en couches minces à base de ZnO : dans ce chapitre, nous avons présenté en détail la simulation des TFTs-ZnO. La simulation est réalisée à l'aide de Silvaco Atlas. Ensuite, nous nous sommes concentrés sur les performances et la fiabilité des TFTs-ZnO en simulant l'effet des paramètres du ZnO (l'épaisseur, la longueur et la mobilité des électrons de la couche ZnO), ainsi que l'effet des diélectriques de grille.

Ce travail est terminé par une conclusion générale où nous récapitulons les principaux résultats expérimentaux obtenus au cours de ce modeste travail ainsi que les perspectives envisagées.

Références bibliographiques

- [1] M. Dahnoun, Preparation and characterization of Titanium dioxide and Zinc oxide thin films via Sol-Gel (spin coating) technique for optoelectronic applications, Thèse doctorat, Université Mohamed Khider - Biskra, Algérie (2020).
- [2] M. Labeled, Design of a-IGZO Thin film transistors, Thèse doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra, Algérie (2019).
- [3] B. J. Lokhand, M. D. Uplane, Structural, optical and electrical studies on spray deposited highly oriented ZnO films, *App. Surf. Sci.*, 167 243-246 (2000).
- [4] J. Mass, P. Bhattacharya, R. S. Katiyar, Effect of high substrate temperature on Al-doped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition, *Materials Science and Engineering*, 103 9-15 (2003).
- [5] N. Mukherjee, S. F. Ahmed, K. K. Chattopadhyay, A. Mondal, Role of solute and solvent on the deposition of ZnO thin films, *Electrochimica Acta*, 54 4015– 4024 (2009).
- [6] C. Jagadish, S. Pearton, Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures, processing, properties, and applications, Oxford Elsevier (2006).
- [7] A. Mondal, N. Mukherjee, S. K. Bhar, Galvanic deposition of hexagonal ZnO films on TCO glass substrate, *Materials Letters*, 60 1748–1752 (2006).
- [8] L. Ma , X. Ai, X. Huang, S. Ma, Effects of the substrate and oxygen partial pressure on the microstructures and optical properties of Ti-doped ZnO thin films, *Superlattices and Microstructures*, 50 703–712 (2011).
- [9] U. Chaitra, D. Kekuda, K. Mohan Rao, Effect of annealing temperature on the evolution of structural, microstructural, and optical properties of spin coated ZnO thin films, *Ceram. Int.* 43 7215-7122 (2017).
- [10] S. Ilican, Y. Caglar, M. Caglar, *Journal Of Optoelectronics And Advanced Materials*, 10 (2008) 2578-2583.
- [11] Z. B. Ayadi, L. E. Mir, K. Djessas, S. Alaya, Effect of the annealing temperature on transparency and conductivity of ZnO:Al thin films, *Thin Solid Films*, 517 6305-6309 (2009).

- [12] J. Ramesh, G. Pasupathi, R. Mariappan, V. Senthil Kumar, V. Ponnuswamy, Structural and optical properties of Ni doped ZnO thin films using sol–gel dip-coating technique, *Optik*, 124 2023–2027 (2013).
- [13] H. Zhang, S. Yang, H. Liu, Yuan Changkun, Preparation and characterization of transparent conducting ZnO:W films by DC magnetron sputtering, *J. Semicond*, 32 p. 043002 (2011).
- [14] S. Benramache, B. Benhaoua, H. Bentrach, Preparation of transparent, conductive ZnO:Co and ZnO:In thin films by ultrasonic spray method, *J. Nanostruct. Chem.*, 3 (2013).
- [15] AM. Meftah, AF. Meftah, F. Hiouani, A. Merazga, Numerical simulation of the defect density influence on the steady state response of a silicon-based p–i–n cell, *J. Phys. Condens. Matter.*, 16 2003–2016 (2004).
- [16] S. C. Deane, F. J. Clough, W. I. Milne, M. J. Powell, The role of the gate insulator in the defect pool model for hydrogenated amorphous silicon thin film transistor characteristics, *J. Appl. Phys.*, 73 2895–2901 (1993). Hewett, J., Powell, M. J., & Robertson, J.
- [17] R. B. Wehrspohn, S.C. Deane, I. D. French, I. Gale, j. Hewett, M. J. Powell, J. Robertson, Relative importance of the Si–Si bond and Si–H bond for the stability of amorphous silicon thin film transistors, *J. Appl. Phys.*, 87 144–154 (2000).

Chapitre I :

Généralités sur les transistors en couches minces (TFT)

L'histoire et l'évolution des matériaux et des structures des transistors à couches minces (TFT) vers les formes les plus couramment utilisées aujourd'hui est l'objet de ce chapitre, tout en expliquant les processus physiques dans le TFT.

I.1 Introduction

Les transistors à couches minces (TFT) ont atteint leur maturité plus tard que les circuits intégrés en silicium, mais au cours de dernières quinze ans, la technologie s'est développée pour devenir une énorme industrie basée sur les applications d'affichage, avec le silicium amorphe et polycristallin en tant que technologie dominante. Récemment, une recherche intense s'est développée pour de nouveaux matériaux et de nouvelles techniques de fabrication qui peuvent améliorer les performances, réduire les coûts de fabrication, et permettre de nouvelles fonctionnalités. Il existe maintenant de nombreuses nouvelles options - des semi-conducteurs organiques (OSC), des oxydes métalliques, des nanofils, la technologie d'impression ainsi que des matériaux en silicium en couches minces avec de nouvelles propriétés. Tous les nouveaux matériaux ont quelque chose à offrir, mais aucun n'est totalement exempt de problèmes techniques [1].

Les transistors à couches minces (TFT) sont des dispositifs électroniques qui ont gagné une popularité ces dernières années, en raison de leur faible coût de fabrication et de leur polyvalence. Ces transistors sont largement utilisés dans les écrans à cristaux liquides (LCD), les panneaux solaires et les circuits intégrés.

Les transistors à couches minces (TFT) sont une catégorie de transistors à effet de champ (FET) qui régulent le courant passant à travers le dispositif selon le même principe fondamental que le transistor à effet de champ semi-conducteur à oxyde métallique (MOSFET) [2]. Du fait que leur structure et leur principe de fonctionnement ressemblent à ceux des MOSFET, qui représentent les composants les plus essentiels des circuits intégrés (CI) contemporains, ils sont également considérés comme des composants de dispositif importants dans ces circuits [3].

Les TFTs sont des dispositifs à trois bornes qui se fondent sur l'effet de champ et comportent une grille isolante qui repose sur un substrat ou une surface isolante. Le courant qui traverse les électrodes de drain et de source du TFT est régulé par l'injection capacitive de porteurs situés près de l'interface diélectrique/semi-conducteur, ce qui est connu sous le nom d'effet de champ [2,4].

Les TFTs fonctionnent selon le même principe que les MOSFET, mais ils sont généralement fabriqués sur des substrats en verre isolant, avec une couche active mince polycristalline ou amorphe, contrairement aux MOSFET qui sont fabriqués sur un substrat en silicium monocristallin. La fabrication des TFTs est plus souple que celle des MOSFET, car elle offre plus de choix des semi-conducteurs autres que le silicium. Par exemple, il est possible d'utiliser des semi-conducteurs à bande interdite large, tels que le CdSe et le CdS. En utilisant des semi-conducteurs à bande interdite large comme couche active, la densité des porteurs thermiquement générés peut être nettement inférieure à la densité des porteurs majoritaires [2,5].

Les transistors à couches minces (TFT) constituent un élément essentiel de l'électronique à couches minces, notamment pour les écrans plats (FPD) où leur utilisation en tant qu'éléments de commutation de pixels est primordiale. Les matériaux semi-conducteurs qui permettent des TFTs plus rapides, tels que le silicium polycristallin à basse température (LTSP) ou les oxydes semi-conducteurs transparents (TSO), offrent la possibilité d'étendre l'utilisation des TFTs aux pilotes de porte et de données, voire même aux systèmes complets sur panneau. Cette approche promet une amélioration de la fiabilité et une réduction des coûts de production [6].

I.2 Historique des transistors en couches minces (TFT)

La recherche dans le domaine des transistors à couches minces a commencé il y a environ 90 ans. Les historiques de développement des TFT et des MOSFET sont similaires, comme le montre la Figure I.1 [7].

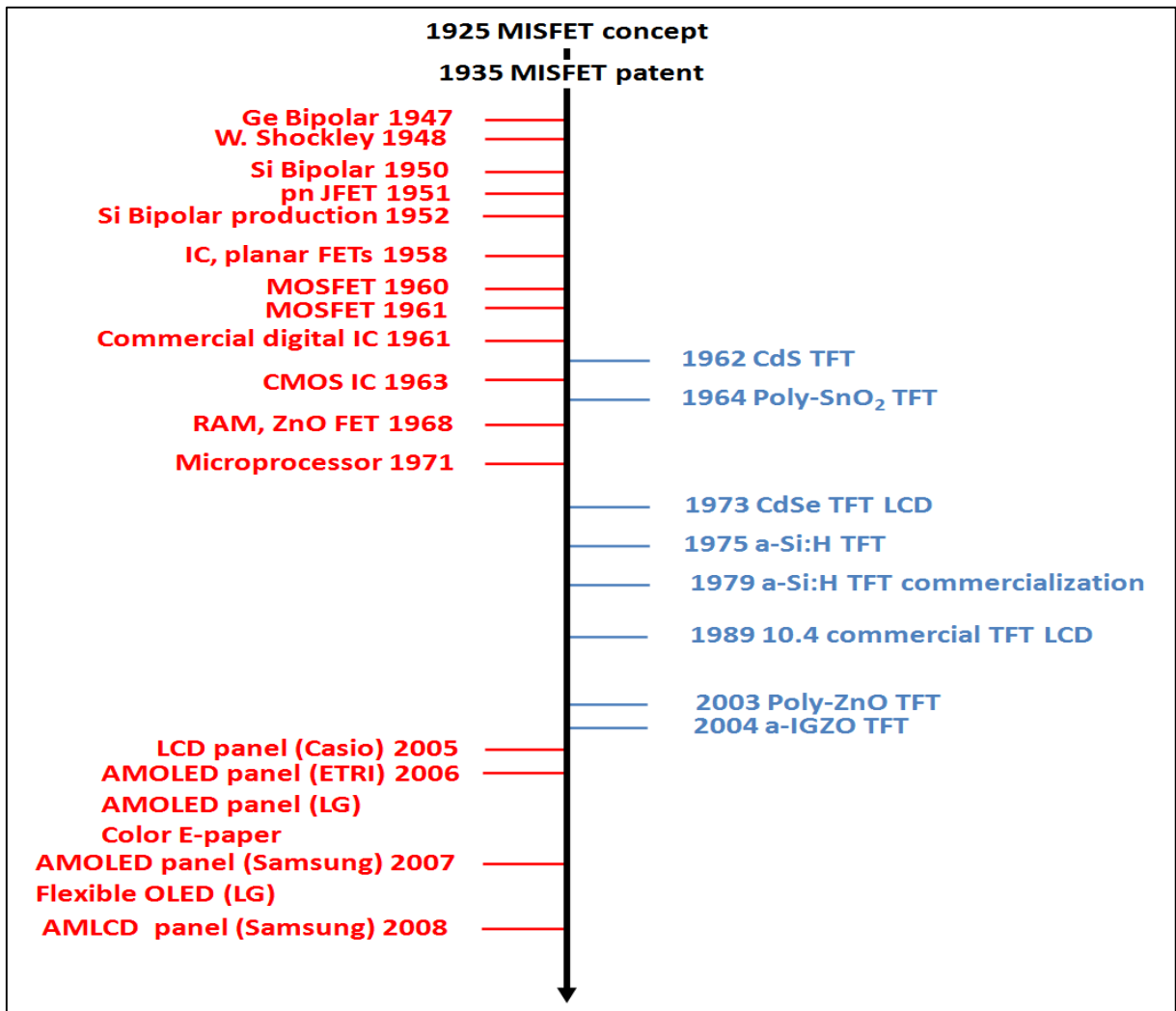


Figure I.1 Historique des transistors en couches minces d'oxyde (TFT), du développement des circuits intégrés et des écrans plats utilisant un fond de panier TFT à semi-conducteur à oxyde amorphe transparent (TAOS)

I.2.1 Dispositif à effet de champ

L'idée du dispositif à effet de champ, maintenant connu sous le nom de JFET (Junction Field Effect Transistor), a été initiée par un brevet déposé en 1930 par J.E Lilenfeld [8-10] et O. Hei [11]. Le transistor à effet de champ, qu'ils ont décrit, était probablement le premier amplificateur à semi-conducteurs inventé avec succès, dans lequel ils ont suggéré l'utilisation d'un contrôleur de tension. Cependant, ils n'ont pas pu décrire leur invention de manière adéquate en raison de la compréhension limitée des semi-conducteurs à cette époque.

La recherche menée par Shockley sur les semi-conducteurs, ainsi que la découverte du transistor à contact ponctuel par Bardeen et Brattain vers la fin de l'année 1947, ont abouti à la fabrication du tout premier transistor à effet de champ en 1952. En outre, les travaux de Shockley ont permis de mieux comprendre les phénomènes d'effet de champ observés dans les matériaux semi-conducteurs [12].

Le premier TFT fonctionnel a été démontré par Weimer en 1962 [13]. La couche active du dispositif a été composée de films minces de sulfure de cadmium polycristallin (CdS), qui ont été déposés sur un substrat en verre par évaporation. Les contacts de la source, du drain et de la grille ont également été créés par évaporation. En outre, un film mince d'isolant en monoxyde de silicium a été placé entre l'électrode de la grille et le semi-conducteur.

Cette structure CdS TFT est illustrée à la Figure I.2.

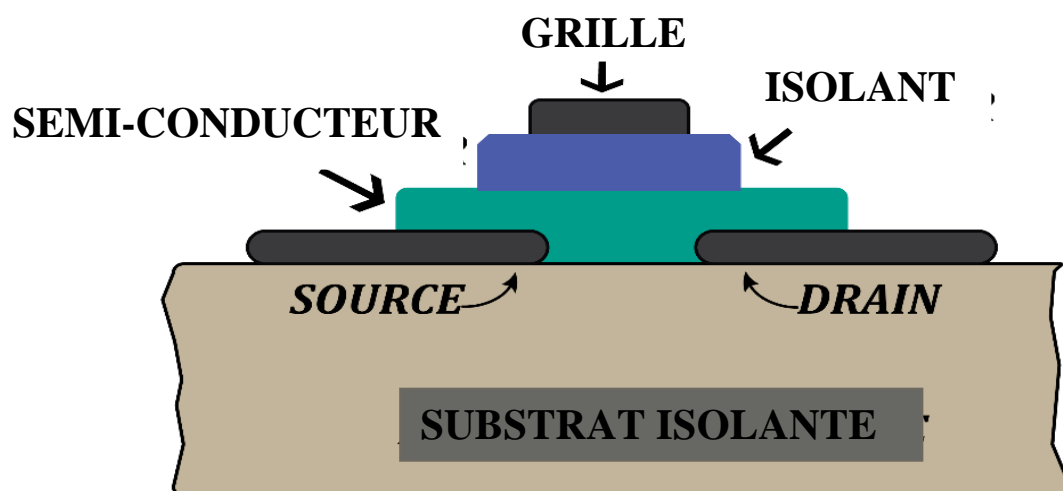


Figure I.2 La structure TFT CdS à gradient de grille supérieure de Weimer.

En 1964, Weimer [14] a rapporté des TFTs *p channel* fabriqués avec du tellure comme matériau actif. Sur le plan théorique, en 1963 Berkan et Weimar [15] publient leur analyse des propriétés du TFT. Comme mentionné précédemment, cela était basé sur l'analyse Shockley du JFET, qui est maintenant connue sous le nom d'approximation progressive du canal.

I.2.2 TFT basé sur *a-Si : H* et poly cristal Si

Les travaux de Lecnher et ses collègues [16] ont représenté une source majeure d'inspiration pour la recherche sur les TFTs. Les chercheurs ont réussi à contrôler les pixels d'un écran à cristaux liquides (LCD) à l'aide de TFT, ce qui a permis d'obtenir des temps de réponse plus rapides, une diaphonie nettement réduite et des rapports de contraste supérieurs à ceux obtenus avec les électrodes conventionnelles disposées selon l'axe $x - y$. À l'époque, les applications d'affichage pour les écrans TFT étaient l'une des principales motivations pour la plupart des groupes de recherche. En conséquence, les efforts de recherche se sont de plus en plus focalisés sur des problématiques telles que la stabilité, le rapport on/off ainsi que la fuite ou le courant off. Un débat important a émergé pour déterminer quel matériau serait le mieux adapté pour être utilisé dans les TFTs, en particulier pour les applications critiques telles que les écrans à cristaux liquides.

Comber, Spear et Ghaith ont opté pour l'utilisation de silicium amorphe (a-Si) en tant que couche active pour les transistors à couches minces [17]. La figure I.3 montre la première structure d'un TFT a-Si.

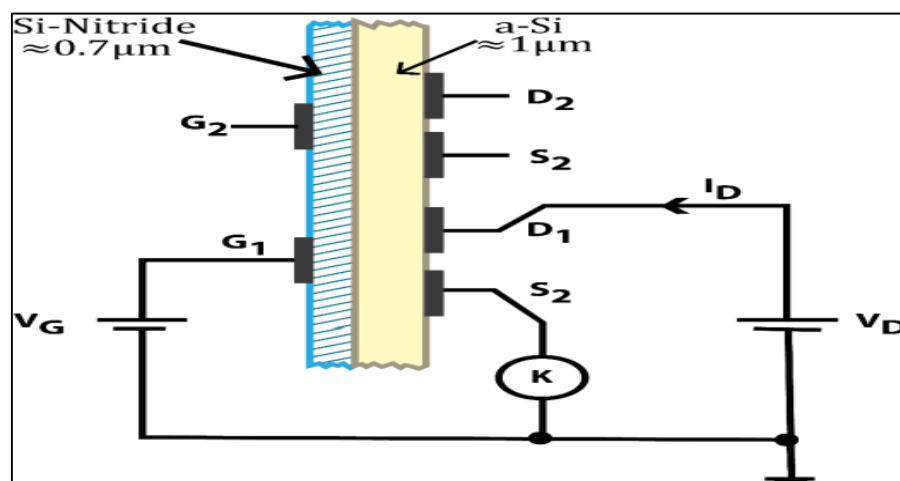


Figure I.3 Premier TFT avec une couche active de type a-Si

Bien que les caractéristiques des TFTs basés sur le silicium amorphe (a-Si) soient médiocres en raison de la forte concentration de défauts, il présente néanmoins des perspectives prometteuses pour une utilisation dans les écrans à cristaux liquides (LCD).

Le silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) possède une mobilité plus élevée et stable dans l'atmosphère contrairement au silicium amorphe pur (a-Si) [18]. Ces propriétés en font un matériau prometteur pour les applications TFT au cours de la prochaine décennie. Le silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) présente des caractéristiques particulièrement adaptées pour une utilisation en tant que transistors à couches minces (TFT) dans les écrans à cristaux liquides (LCD), notamment en raison de son faible coût, de sa bonne reproductibilité et de son uniformité sur de grandes surfaces, ainsi qu'un rapport on/off supérieur à 10^6 , une tension de seuil (V_{th}) inférieure à 3V et une pente sous-seuil (SS) inférieure à 0,5 V/dec [19].

En 1982, le groupe IBM [20] et Nishimura et al [21] utilisaient du silicium polycristallin (Poly-Si) comme canal sur les TFTs dans les LCD. Les TFTs Poly-Si ont d'excellentes performances et une mobilité à effet de champ (μ_{FE}) des centaines de fois supérieure à celle des TFTs a-Si. Le développement des TFTs poly-Si pour les écrans a commencé avec la réalisation de TFT poly-Si basse température, basés sur la technologie d'épitaxie par faisceau moléculaire (MBE) par Matsui et ses collègues [22]. Ils ont fabriqué des TFTs sur un substrat de verre à basse température inférieure à 610 °C.

I.2.3 TFT organique

Les matériaux organiques comme les plastiques sont généralement associés à l'isolation électrique. Dans les années 1960, on a découvert que certains matériaux organiques pouvaient transporter un courant électrique [23, 24].

Les travaux de Shirakawa et al, ont stimulé la recherche en matière organique lorsqu'ils ont découvert que la conductivité électrique des semi-conducteurs polymères pouvait être plus élevée et plus proche du a-Si [25]. La première application de matière organique sur TFT a été rapportée dans la littérature en 1983 [26]. La figure I.4 montre la structure d'un TFT organique.

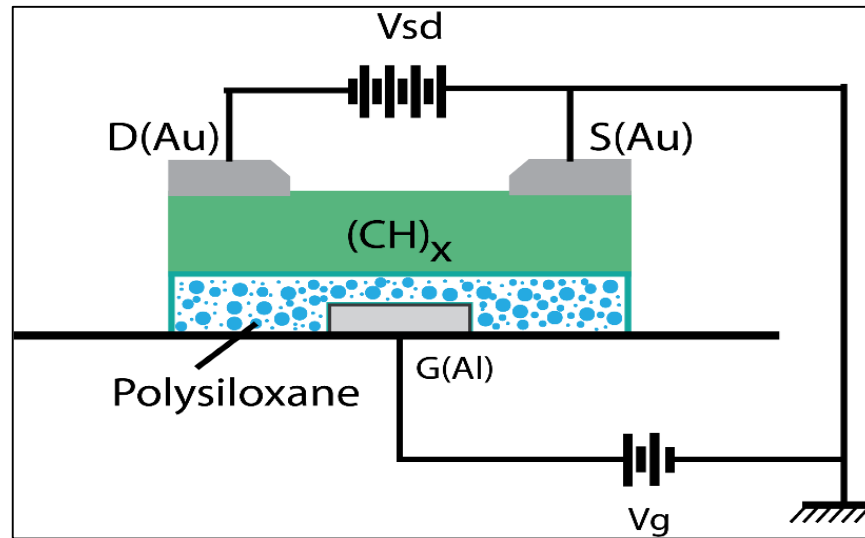


Figure I.4 Le premier transistor à couches minces organiques

Le défi pour les chercheurs dans le domaine des semi-conducteurs organiques est d'augmenter les faibles mobilités et de résoudre le problème de l'oxydation rapide qui se produit lors de l'exposition à l'air. Une autre préoccupation courante concerne la stabilité des TFTs organiques dans l'atmosphère, car les électrodes métalliques présentent un risque en raison de la faible température de fusion des matériaux organiques. En raison de leur faible résistance à la chaleur, les couches minces de semi-conducteurs organiques limitent grandement les applications commerciales des TFTs organiques, d'autant plus que ces derniers présentent une tension de seuil élevée, avoisinant les 15 V [27].

I.2.4 TFT Semi-conducteurs à oxyde transparent

Bien que les oxydes conducteurs transparents (TCO) soient considérés comme des conducteurs satisfaisants par rapport aux semi-conducteurs, ils sont en réalité de très mauvais conducteurs par rapport aux métaux. Ces matériaux sont également connus sous le nom d'oxydes semi-conducteurs transparents (TSO) [28, 29].

Les propriétés et la stabilité des oxydes semi-conducteurs transparents (TSO) face à l'atmosphère ont suscité l'intérêt de plusieurs groupes universitaires et industriels. L'utilisation de l'oxyde semi-conducteur transparent (TSO) en tant que couche de canal dans les TFTs

remonte à 1964, où du SnO_2 a été évaporé sur un substrat en verre avec des électrodes source-drain et une grille en aluminium, tandis que l' Al_2O_3 a servi de diélectrique de grille. La figure I.5 montre la structure TFT SnO_2 [30]. Plus tard, le ZnO a été utilisé comme couche de canal TSO pour les TFTs [31].

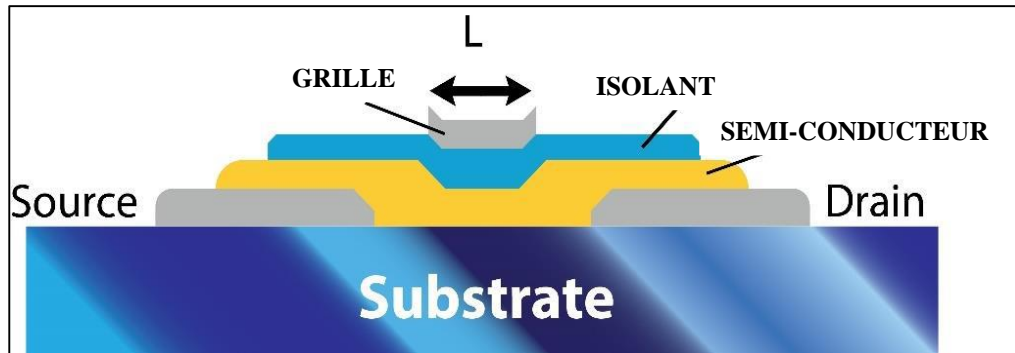


Figure I.5 Le premier TFT basé sur SnO_2

Les premières générations de TFT basés sur des oxydes semi-conducteurs transparents (TSO) ont présenté des caractéristiques de sortie très médiocres. En 2001, les travaux d'Ohya et al, ont permis d'obtenir une valeur satisfaisante de courant de sortie (I_{on}), mais le problème de saturation est resté présent [32]. En 2003, la révolution des transistors transparents basés sur des oxydes semi-conducteurs a été déclenchée par les résultats obtenus pour les TFTs ZnO par Hoffman et al [33], Carcia et al [34] et Masuda et al [35], qui étaient comparables, voire supérieurs, à ceux des TFTs a-Si:H et organiques.

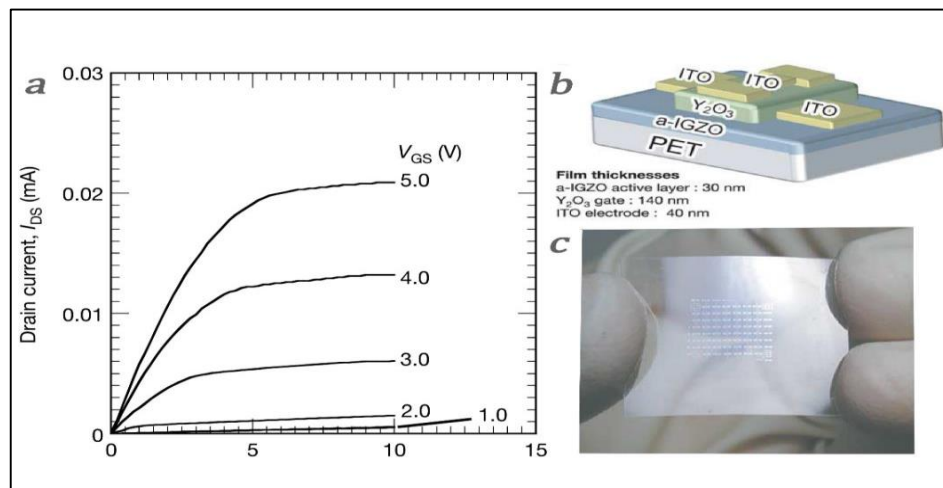
L'avantage du ZnO réside dans les bonnes propriétés pouvant être obtenues par des méthodes sans vide et par des procédés à basse température ou à température ambiante [36–38].

La première modélisation et simulation du transistor à couches minces polycristallines ZnO a révélé les grandes propriétés de la structure polycristalline TSO [39]. D'autres TSO, tels que In_2O_3 [40] et SnO_2 [41], ont été utilisés comme couche active dans les TFTs. Cependant, le ZnO a finalement pris le dessus en raison de son abondance et de son faible coût.

En 2003, Nomura et al. ont introduit un nouveau type de TFT en utilisant une couche semi-conductrice monocristalline complexe appelée IGZO ($\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_5$) comme canal [42]. Cette couche a été épitaxiée sur un substrat de zircone stabilisé à l'yttria, ce qui a entraîné un résultat remarquable : une tension d'activation de $-0,5 \text{ V}$, un rapport on/off de 10^6 et une mobilité effective d'environ $80 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Cette publication a suscité un grand intérêt et a ouvert un nouveau domaine de recherche sur les semi-conducteurs à oxyde multicomposants. Un an après, Nomura et al, ont fait l'histoire en réalisant des performances élevées de TFT basés sur IGZO amorphe, déposé à des températures ambiantes, grâce à la technique de dépôt laser pulsé (PLD) sur des substrats flexibles [43].

La figure I.6 montre les courbes $I_{DS} - V_{DS}$ et la structure d'un TFT a-IGZO sur un substrat flexible.



I.3 Structures des TFTs

Quatre structures TFT sont généralement considérées en fonction de la disposition des couches. Les transistors peuvent être décalés ou coplanaires, c'est-à-dire que les électrodes de drain/source et de grille peuvent être placées soit du même côté que le semi-conducteur, soit sur des côtés opposés. En outre, la grille peut être soit supérieure soit inférieure, selon son emplacement [44].

La Figure I.7 présente ces structures. Chacune présente des avantages et des inconvénients en termes de fabrication, et le choix entre elles dépendent des procédés de dépôt, des températures de post-traitement et du nombre de masques lithographiques requis.

En général, les structures de grille inférieure décalées sont préférées lorsqu'une couche diélectrique nécessite une température de traitement élevée, tandis que les structures de grille supérieure coplanaires sont couramment utilisées pour les semi-conducteurs à haute température tels que le poly-Si [6].

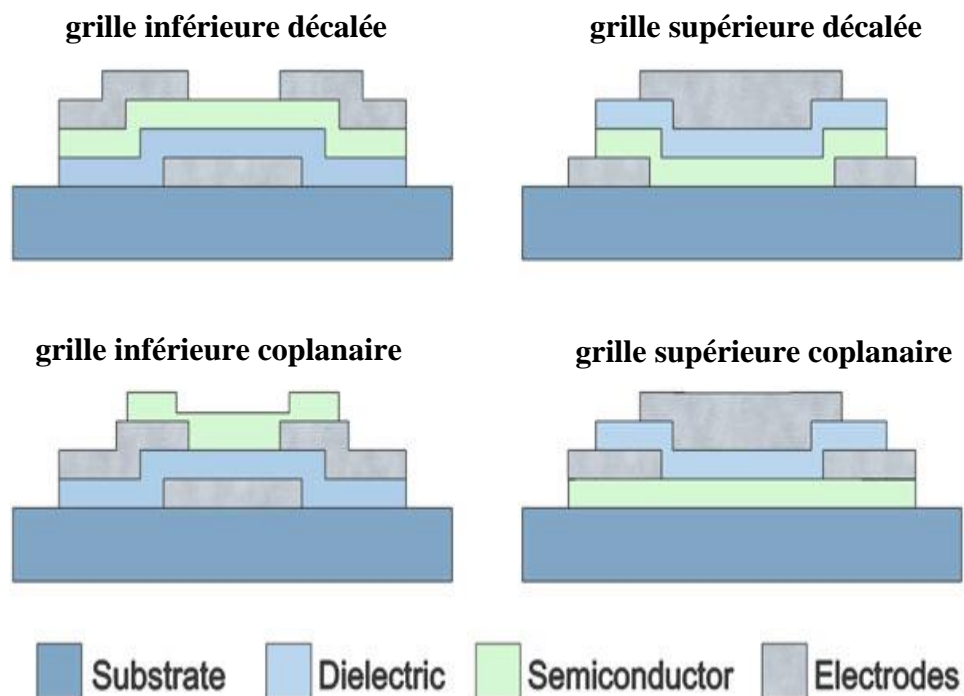


Figure I.7 Les structures TFT les plus typiques en fonction du positionnement des couches

I.4 Processus physiques dans le TFT

Une description approximative du fonctionnement du TFT à grille isolée peut être dérivée de la considération d'une expérience typique d'effet de champ [45, 46] telle que celle utilisée dans l'étude des surfaces semi-conductrices. Dans ce type d'expérience, un champ transversal est appliqué à la surface du semi-conducteur au moyen d'une plaque métallique à espacement réduit. La partie de la charge induite à la surface du semi-conducteur qui n'est pas liée à des états de surface ou à d'autres sites immobiles apparaîtra comme une variation de

densité des porteurs mobiles. Ainsi, la conductivité de surface peut être soit augmentée, soit diminuée par la plaque de champ d'une quantité dépendant du potentiel appliqué et de la nature du contact semi-conducteur-isolant.

Le TFT se distingue de la plupart des expériences d'effet de champ mentionnées ci-dessus par l'utilisation de dimensions plus petites et par le choix d'un semi-conducteur à large bande interdite. Dans tel matériaux, la densité de porteurs générés thermiquement est faible par rapport à la densité des porteurs majoritaires qui peuvent être injectés depuis l'électrode source. Avec un contact à faible résistance approprié au niveau de la source, des densités de courant de l'ordre de centaines ou de milliers d'ampères par centimètre carré peuvent être tirées à travers le film de semi-conducteur malgré sa résistance normalement élevée [13].

La figure I.8 présente une représentation des bandes d'énergie des contacts utilisés au niveau des électrodes source et grille d'un TFT. À une polarisation nulle dans une unité conçue spécifiquement pour fonctionner en mode amélioration, les bandes devraient se courber vers le haut aux interfaces semi-conducteur-isolant, comme illustré. Lorsque la grille est polarisée positivement, les électrons sont attirés vers l'interface, ce qui entraîne une diminution du fond de la bande de conduction au niveau de l'interface par rapport au niveau de Fermi, créant ainsi un canal hautement conducteur près de la surface de l'isolant. (La faible chute de tension dans le semi-conducteur à travers l'épaisseur de la couche est ignorée dans ce schéma.) À l'inverse, un contact conçu pour le mode d'épuisement viserait à avoir un canal de surface conducteur présent initialement à une polarisation nulle de la grille, qui serait ensuite épuisé par l'utilisation d'une polarisation négative de la grille [13].

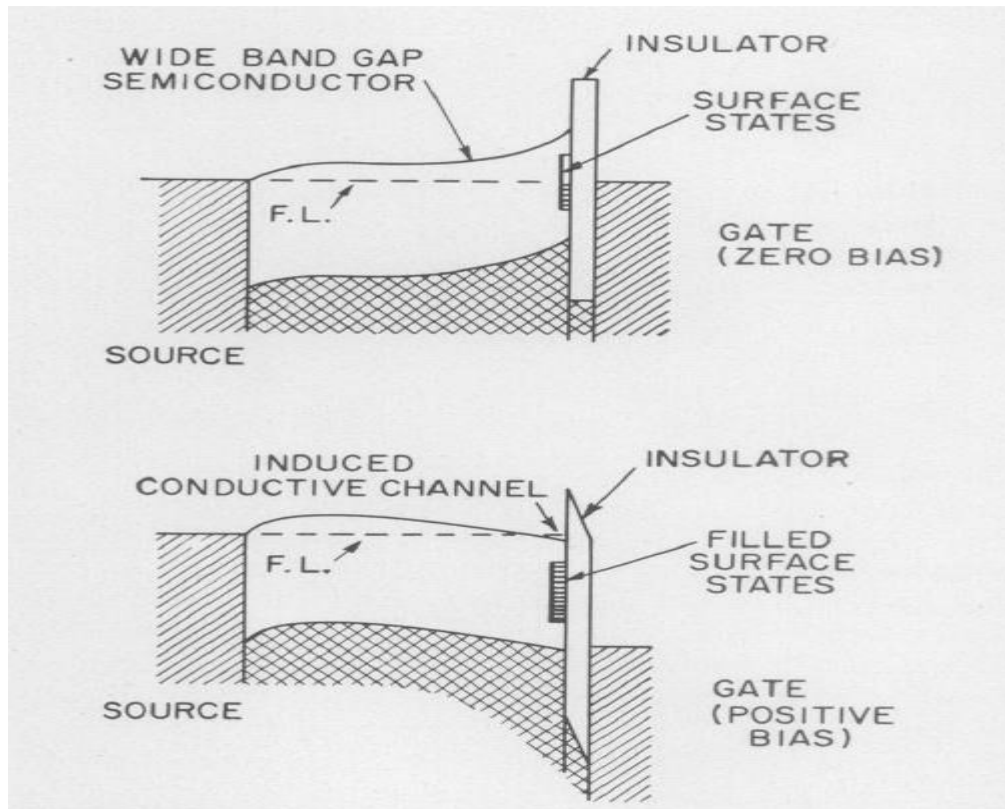


Figure I.8 Une image de bande d'énergie du contact source "ohmique" et le contact de grille isolée dans un TFT conçu pour fonctionner dans le mode d'enrichissement.

En ce qui concerne le fonctionnement et compte tenu des TFT de type n, ceux-ci peuvent être désignés par le mode d'amélioration ou de déplétion en fonction que la tension de seuil (V_{th}) soit positive ou négative. Le mode d'amélioration est généralement préférable car une tension de grille n'est pas nécessaire pour éteindre l'appareil (pour atteindre son état désactivé) [47]. Cependant, les dispositifs en mode de déplétion sont également utiles pour la fabrication de circuits (par exemple, en tant que charges pour la logique n-MOS).

Lorsque $V_{GS} > V_{th}$, une densité significative d'électrons s'accumule à l'interface diélectrique/semi-conductrice et un grand courant I_{DS} commence à circuler, en fonction du potentiel drain-source (V_{DS}). Cet état est désigné par l'état actif (On-state) et implique deux régimes principaux selon la valeur de V_{DS} :

- Si $V_{DS} < V_{GS} - V_{th}$, le TFT est en mode linéaire/triode et I_{DS} est décrit par [12] :

$$I_{DS} = C_i \mu_{FE} \frac{W}{L} \left[(V_{GS} - V_{th}) V_{DS} - \frac{1}{2} V_{DS}^2 \right] \quad I.1$$

Où C_i est la capacité de grille par unité de surface, μ_{FE} la mobilité par effet de champ, W la largeur du canal et L la longueur du canal du dispositif. Pour $V_{DS} \ll V_{GS} - V_{th}$ le terme quadratique est typiquement négligé.

- Si $V_{DS} \gg V_{GS} - V_{th}$, l'appareil est en mode saturation. I_{DS} est indépendant de V_{DS} et est décrit par [12]:

$$I_{DS} = \frac{1}{2} C_i \mu_{sat} \frac{W}{L} (V_{GS} - V_{th})^2 \quad I.2$$

Où μ_{sat} est la mobilité de saturation.

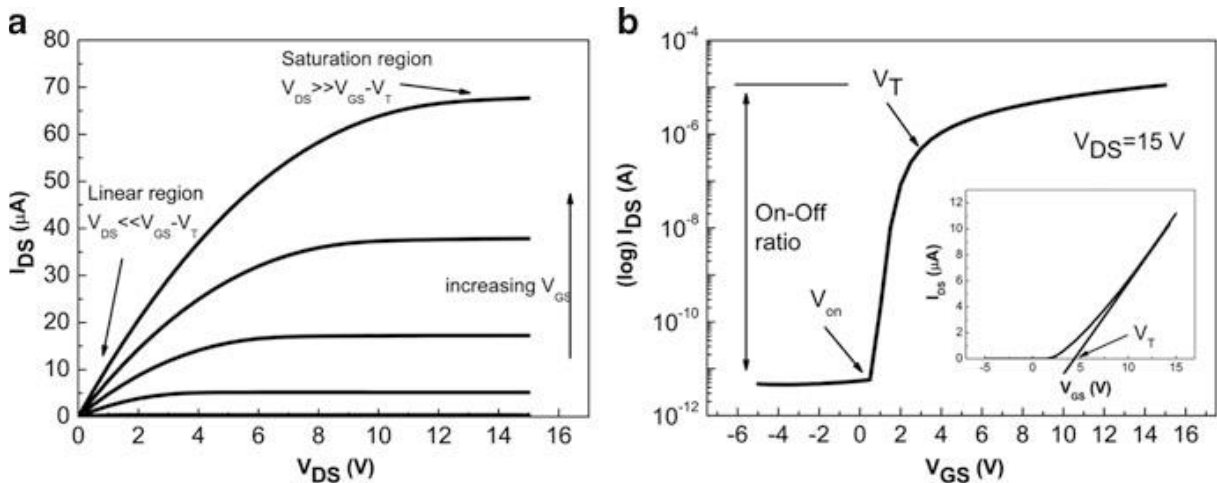


Figure I.9 Caractéristiques typiques a) de sortie et b) de transfert d'un TFT de type n.

Une caractérisation typique des TFTs implique des mesures de tension de courant statique où les courbes de sortie et de transfert sont obtenues comme indiqué sur la Figure I.9. Alors que la courbe de sortie fournit principalement une information qualitative concernant l'efficacité du pincement du canal (donc la saturation) et la résistance de contact, la courbe de

transfert offre une analyse plus quantitative où certains paramètres électriques peuvent être déterminés : [44,48-50].

- Rapport I_{on}/I_{off} , Ce paramètre est le rapport entre I_{DS} maximum et minimum. Le courant I_{DS} minimum est généralement déterminé par le niveau de bruit de l'équipement de mesure ou par le courant de fuite de grille, tandis que le courant I_{DS} maximum dépend du matériau semi-conducteur lui-même et de l'efficacité de l'injection capacitive par l'effet de champ.

Il est connu qu'un courant I_{on} plus élevé offre une meilleure capacité de commande, tandis qu'un courant I_{off} plus faible entraîne un faible courant de fuite. Par conséquent, un rapport plus élevé est préférable.

- Tension de seuil (V_{th}) : Correspond à la V_{GS} pour laquelle une charge significative s'accumule près de l'interface diélectrique/semi-conducteur. Une méthodologie possible pour déterminer ce paramètre consiste à utiliser une extrapolation linéaire du courant $I_{DS} - V_{GS}$ à faible V_{DS} .

- Tension d'activation (V_{on}) : Correspond au V_{GS} auquel I_{DS} commence à augmenter. Il est facilement visible dans le graphique $\log I_{DS} - V_{GS}$ (figure I.9).

- Oscillation sous-seuil (SS) : Ce paramètre indique le V_{GS} requis pour augmenter I_{DS} d'une décade, comme on le voit dans la région sous-seuil. Elle est définie en $V/décade$:

$$SS = \left(\frac{d \log(I_{DS})}{dV_{GS}} \Big|_{max I_{DS}} \right)^{-1} \quad I.3$$

Un SS plus petit est préférable, ce qui entraîne une consommation d'énergie plus faible et une vitesse plus élevée.

- Mobilité (μ) : Cela est lié à l'efficacité du transport des porteurs dans un matériau, affectant directement le courant I_{DS} maximum et la vitesse de commutation. En se basant sur les formules analytiques, la mobilité dans chaque région peut être calculée séparément pour les deux régions. Les mobilités dans les régions linéaire et de saturation sont appelées mobilité de l'effet de champ et mobilité de saturation respectivement, et sont données par les formules suivantes:

- Mobilité à effet de champ (μ_{FE}) :

$$\mu_{FE} = \frac{L}{WC_i} \frac{1}{V_{DS}} \frac{\partial I_{DS}}{\partial V_{GS}} \quad \mathbf{I.4}$$

- Mobilité de saturation (μ_{sat}) :

$$\mu_{sat} = \frac{2L}{WC_i} \left(\frac{\partial \sqrt{I_{DS}}}{\partial V_{GS}} \right)^2 \quad \mathbf{I.5}$$

Tous ces paramètres sont extrêmement pertinents pour évaluer les performances des TFTs et comprendre s'ils peuvent être intégrés dans des systèmes plus complexes.

References bibliographiques

- [1] R. A. Street, Thin-Film Transistors, *Advanced Materials* 21 2007–2022 (2009).
- [2] M. Adaika, The effect of defects on thin film transistor performance: Comparison between a-Si:H TFT and a-IGZO-TFT by SILVACO-ATLAS, Thèse doctorat, Université Mohamed Khider - Biskra, Algérie (2016).
- [3] Y. Kuo, Thin Film Transistor Technology—Past, Present, and Future, *The Electrochemical Society Interface* 22 55-61 (2013).
- [4] A. C. Tickle, Thin-film transistors: a new approach to microelectronics, John Wiley & Sons (1969).
- [5] F. Y. Gan, Thin film transistors with chemically deposited active channels, Thèse doctorat, McGill University, (2001).
- [6] A. P. P. Correia, P. M. Cândido, J. Carlos, A Second-Order $\Sigma \Delta$ ADC Using Sputtered IGZO TFTs, *SpringerBriefs in Electrical and Computer Engineering*, (2015).
- [7] T. E. Taouririt, Etude des Transistors couches minces (TFTs) à base d'alliages des oxydes amorphes d'In, Sn et Zn, Thèse doctorat, Université Mohamed Khider - Biskra, Algérie (2019).
- [8] L. J. Edgar, "US Patent# 1,745,175." Method and Apparatus for Controlling Electric Currents, (1930).
- [9] L. J. Edgar, Amplifier for electric currents, US Patent 1,877,140, Google Patents, (1932).
- [10] L. J. Edgar, Device for controlling electric current, US Patent 1,900,018, Google Patents (1933).
- [11] O. Heil, British Patent 439 457, Application filed, vol. 4 (1935).
- [12] M. Labeled, Design of a-IGZO Thin film transistors, Thèse doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra, Algérie (2019).
- [13] P. K. Weimer, The TFT a new thin-film transistor, *Proceedings of the IRE*, 50 1462-1469 (1962).
- [14] P. K. Weimer, A p-type tellurium thin-film transistor, *Proceedings of the IEEE*, 52 608–609 (1964).

-
- [15] P. K. Weimer, F. V. Shallcross, H. Borkan, A coplanar-electrode insulated-gate thin-film transistor, *IEEE Transactions on Electron Devices*, 10, 335–335 (1963).
- [16] B. J. Lechner, F. J. Marlowe, E. O. Nester, J. Tufts, Liquid crystal matrix displays, *Proceedings of the IEEE*, 59 1566–1579 (1971).
- [17] P. G. Le Comber, W. E. Spear, A. Ghaith, Amorphous-silicon field-effect device and possible application, *Electronics Letters*, 15 179–181 (1979).
- [18] T. Moustakas, Sputtered hydrogenated amorphous silicon, *J. Electron. Mater.*, 8 391–435 (1979).
- [19] A. Madan, R. Martins, From materials science to applications of amorphous, microcrystalline and nanocrystalline silicon and other semiconductors. Taylor & Francis, *Philosophical Magazine*, 89 2431-2434 (2009).
- [20] A. Juliana, S. W. Depp, B. Huth, T. Sedgwick, Thin-film polysilicon devices for flat-panel display circuitry, In *SID International Symposium Digest of Technical Papers*, 38–39 (1982).
- [21] T. Nishimura, Y. Akasaka, H. Nakata, A. Ishizu, T. Matsumoto, Characteristics of TFT fabricated in laser-recrystallized polysilicon for active LC display, In *Proceedings of the SID*, 23 209–213 (1982).
- [22] M. Matsui, Y. Shiraki, Y. Katayama, K. L. I. Kobayashi, A. Shintani, E. Maruyama, Polycrystalline-silicon thin-film transistors on glass, *Appl. Phys. Lett.*, 37 936–937 (1980).
- [23] R. D. Surville, M. Jozefowicz, L. T. Yu, J. Pepichon, R. Buvet, Electrochemical chains using protolytic organic semiconductors, *Electrochimica Acta*, 13 1451-1458 (1968).
- [24] M. Pope, C. E. Swenberg, *Electronic processes in organic molecular crystals*, Oxford University Press N. Y. Tang CW VanSlyke SA 1987 *Org. Electroluminescent Diodes Appl Phys Lett*, 51 89-103 (1982).
- [25] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 578–580 (1977).
- [26] F. Ebisawa, T. Kurokawa, S. Nara, Electrical properties of polyacetylene/polysiloxane interface, *J. Appl. Phys.*, 54 3255–3259 (1983).
-

-
- [27] K. Hagen, *Organic electronics: materials, manufacturing, and applications*, John Wiley & Sons, (2006).
- [28] Y. W. Kwon, Y. Li, Y. W. Heo, M. Jones, B. S. Jeong, J. Zhou, S. Li, P. Holloway, D. P. Norton, *Transparent Transistors Based on Semiconducting Oxides*, MRS Online Proc. Libr. Arch., 786 (2003).
- [29] Z. Galazka, *Growth Measures to Achieve Bulk Single Crystals of Transparent Semiconducting and Conducting Oxides*, Handbook of Crystal Growth (Second Edition), P. Rudolph, Ed. Boston: Elsevier, 209–240 (2015).
- [30] H. A. Klasens, H. Koelmans, A tin oxide field-effect transistor, *Solid-State Electron.*, 7 701–702 (1964).
- [31] G. F. Boesen, J. E. Jacobs, ZnO field-effect transistor, *Proc. IEEE*, 56 2094–2095 (1968).
- [32] Y. Ohya, T. Niwa, T. Ban, Y. Takahashi, Thin Film Transistor of ZnO Fabricated by Chemical Solution Deposition, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 40 p. 297 (2001).
- [33] R. L. Hoffman, B. J. Norris, J. F. Wager, ZnO-based transparent thin-film transistors, *Appl. Phys. Lett.*, 82 733–735 (2003).
- [34] P. F. Carcia, R. S. McLean, M. H. Reilly, G. Nunes, Transparent ZnO thin-film transistor fabricated by rf magnetron sputtering, *Appl. Phys. Lett.*, 82 1117-1119 (2003).
- [35] S. Masuda, K. Kitamura, Y. Okumura, S. Miyatake, H. Tabata, T. Kawai, Transparent thin film transistors using ZnO as an active channel layer and their electrical properties, *J. Appl. Phys.*, 93 1624–1630 (2003).
- [36] J. Nishii, F. M. Hossain, S. Takagi, T. Aita, K. Saikusa, Y. Ohmaki, I. Ohkubo, S. Kishimoto, A. Ohtomo, T. Fukumura, F. Matsukura, Y. Ohno, H. Koinuma, H. Ohno, M. Kawasaki, High Mobility Thin Film Transistors with Transparent ZnO Channels, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 42, p. 347 (2003).
- [37] E. M. C. Fortunato, P. M. C. Barquinha, A. C. M. B. G. Pimentel, A. M. F. Gonçalves, A. J. S. Marques, R. F. P. Martins, L. M.N. Pereira, Wide-bandgap high-mobility ZnO thin-film transistors produced at room temperature, *Appl. Phys. Lett.*, 85 2541–2543 (2004).
- [38] B. J. Norris, J. Anderson, J. F. Wager, D. A. Keszler, Spin-coated zinc oxide transparent transistors, *J. Phys. Appl. Phys.*, 36 20 p. 105 (2003).
-

-
- [39] F. M. Hossain, J. Nishii, S. Takagi, A. Ohtomo, T. Fukumura, H. Fujioka, H. Ohno, H. Koinuma, M. Kawasaki, Modeling and simulation of polycrystalline ZnO thin-film transistors, *J. Appl. Phys.*, 94 7768–7777 (2003).
- [40] D. Zhang, C. Li, S. Han, X. Liu, T. Tang, W. Jin, C. Zhou, Electronic transport studies of single-crystalline In₂O₃ nanowires, *Appl. Phys. Lett.*, 82 (1) 112–114 (2002).
- [41] R. E. Presley, C. L. Munsee, C.-H. Park, D. Hong, J. F. Wager, D. A. Keszler, Tin oxide transparent thin-film transistors, *J. Phys. Appl. Phys.*, 37 p. 2810 (2004).
- [42] K. Nomura, H. Ohta, K. Ueda, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, Thin-Film Transistor Fabricated in Single-Crystalline Transparent Oxide Semiconductor, *Science*, 300 1269–1272 (2003).
- [43] K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, Room temperature fabrication of transparent flexible thin-film transistors using amorphous oxide semiconductors, *Nature*, 432 488–492 (2004).
- [44] J.-H. Lee, S.-T. Wu, D.N. Liu, *Introduction To Flat Panel Displays*, Wiley, West Sussex, p. 280 (2008).
- [45] W. H. Brattain, C. G. B. Garrett, Surface states, *Methods of Experimental Physics Solid State*, K. Lark-Horovitz, V. A. Johnson, Eds., Academic Press, London Ltd., Eng., 6B 136-143 (1959).
- [46] G. Heiland, Feildefekt und Photoleitunig an ZnO-Einkristallen, *J. Phys. Chem. Solids*, 6 155-168 (1958).
- [47] R.L. Hoffman, B.J. Norris, J.F. Wager, ZnO-based transparent thin-film transistors, *Appl. Phys. Lett.*, 82 p. 733 (2003).
- [48] P. Barquinha, *Transparent oxide thin-film transistors: production, characterization and integration*, Thèse doctorat, Université Nova de Lisboa, Portugal, (2010).
- [49] S. D. Brotherton, *Introduction to thin film transistors: physics and technology of TFTs*, Cham; New York: Springer (2013).
- [50] A. Facchetti, T. J. Marks, *Transparent Electronics: From Synthesis to Applications*, John Wiley & Sons (2010).

Chapitre II :

*Etude bibliographique sur
l'oxyde de zinc et les
techniques d'élaborations*

Ce chapitre recouvre, dans sa première partie, les différentes propriétés d'oxyde de zinc. La deuxième partie est réservée à une étude généralités sur les techniques d'élaborations.

II.1 Introduction

Depuis de nombreuses années, il est connu que certains matériaux peuvent être à la fois transparents à la lumière et conducteurs d'électricité. Le premier oxyde à avoir été étudié dans ce domaine est le CdO, par Badeker en 1907 [1]. Depuis lors, plusieurs autres oxydes transparents et conducteurs, tels que le ZnO, In₂O₃ et le SnO₂, ont été identifiés.

Ces derniers temps, l'oxyde de zinc a suscité un vif intérêt au sein de la communauté scientifique en tant que matériau prometteur pour l'avenir. Bien que des études sur le ZnO aient été menées depuis 1935 [2], des recherches plus approfondies sur cet oxyde n'ont véritablement débuté qu'après les avancées technologiques dans les techniques de croissance permettant de produire des films minces de haute qualité. Ces avancées ont considérablement amélioré les performances des composants électriques et optoélectroniques basés sur le ZnO.

II.2 Les oxydes transparents conducteurs (TCO)

Lorsque les couches minces d'oxyde de cadmium (CdO) ont été découvertes en 1907 [1], cela a marqué la première observation d'oxydes transparents et conducteurs. Les recherches sur les films TCO (oxydes transparents conducteurs) ont réellement débuté dans les années 1930-1940, avec l'obtention de deux brevets portant sur l'oxyde d'étain (SnO₂), tant non dopé et dopé en 1931 et 1942 respectivement [3,4].

Quelques années plus tard, des études de recherche ont été réalisées sur les couches TCO (oxydes transparents conducteurs) à base d'oxyde d'indium dopé à l'étain (In₂O₃:Sn ou ITO), révélant leur excellente transparence optique et leur faible résistivité électrique [5, 6].

En 1960, les chercheurs ont observé que les couches minces constituées de ZnO, In₂O₃, SnO₂ et de leurs alliages étaient également de bons oxydes transparents conducteurs (TCOs) [7]. Par la suite, en 1971, des couches minces de ZnO dopé à l'aluminium (ZnO:Al) ont été élaborées pour la première fois [8].

À l'heure actuelle, les oxydes transparents conducteurs (TCOs) les plus reconnus et utilisés sont des composés binaires tels que le In_2O_3 , le SnO_2 et le ZnO , ainsi que leurs versions dopées, comme le $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, le $\text{SnO}_2:\text{F}$ et le $\text{ZnO}:\text{Al}$, et ainsi de suite. Ces TCOs sont préparés en utilisant diverses techniques [8].

Les TCO (oxydes conducteurs transparents) sont des matériaux inhabituels qui présentent deux propriétés physiques remarquables : une transparence optique élevée dans le domaine visible (plus de 80 %) et une conductivité électrique élevée (environ $10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ou plus). La transparence optique est due à une large bande interdite (>3.0 eV), tandis que la conductivité électrique est attribuable à une concentration élevée de porteurs de charge (électrons ou trous) d'environ 10^{19}cm^{-3} , avec des mobilités élevées d'environ $> \sim 1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [9,10].

Afin qu'un matériau demeure transparent dans la plage du spectre visible, il doit éviter d'absorber la lumière dans l'intervalle de longueurs d'onde compris entre 380 et 750 nm, ce qui signifie qu'il doit avoir une bande interdite optique supérieure à 3,1 eV. En conséquence, la plupart de ces matériaux présentent donc un caractère isolant.

II.2.1 Les propriétés électriques des TCO

Les propriétés électriques des TCO sont décrites par la physique des semi-conducteurs à large gap.

L'expression de la conductivité σ ($\Omega.\text{cm}$)⁻¹ est donnée par le produit de la densité de porteurs de charge N (cm^{-3}), de la mobilité de porteurs de charge μ ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$), et de la charge électrique élémentaire de l'électron q (C), comme indiqué dans l'équation II.1 [11].

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = N \cdot q \cdot \mu \quad \text{II.1} \quad (\text{Pour un semi conducteur de type N})$$

La résistivité ρ , qui est l'inverse de la conductivité, s'exprime en ($\Omega.\text{cm}$). Dans le domaine des TCO, une propriété de surface importante est la résistance carrée R_s (Ω), qui est définie comme le rapport entre la résistivité ρ et l'épaisseur d de la couche, selon la relation donnée [11] :

$$R_s = \frac{\rho}{d} \quad \text{II.2}$$

Les TCO peuvent acquérir leur conductivité soit par la présence de défauts de structure qui induisent une non-stoechiométrie de l'oxyde, soit par un dopage approprié. Le dopage permet d'augmenter la densité de porteurs libres pour placer le niveau de Fermi très proche de la bande de conduction, voire même à l'intérieur de celle-ci pour les TCO fortement dopés. Par conséquent, à température ambiante, une partie de la bande de conduction est remplie d'électrons, ce qui confère aux TCO leur caractère conducteur [11].

La mobilité des Porteurs est un facteur clé pour augmenter la conductivité, mais elle dépend intrinsèquement des mécanismes de diffusion, ce qui rend difficile son contrôle direct. En outre, lorsque la concentration des porteurs augmente, ces mécanismes limitent généralement la mobilité. Ainsi, la mobilité est un paramètre crucial qui influence la conductivité [12].

II.2.2 Les propriétés optiques des TCO

Trois phénomènes fondamentaux régissent les propriétés optiques des matériaux :

La transmission T (facteur de transmission), la réflexion R (facteur de réflexion) et l'absorption A (facteur d'absorption) [13].

a. Le facteur de transmission T

Le rapport entre l'intensité de la lumière transmise (ϕ_T) à travers un matériau et l'intensité de la lumière incidente à sa surface (ϕ_0) est défini comme étant la transmittance [13].

$$T = \frac{\phi_T}{\phi_0} \quad \text{et} \quad T_{\%} = 100.T \quad \text{II.3}$$

b. Le facteur de réflexion R

La réflectance est définie comme l'intensité de la lumière réfléchie (ϕ_R) par rapport à l'intensité lumineuse incidente (ϕ_0) au niveau de la surface du matériau [13].

$$R = \frac{\phi_R}{\phi_0} \quad \text{et} \quad R_{\%} = 100.R \quad \text{II.4}$$

c. Le facteur d'absorption A

Le facteur d'absorption est défini comme le rapport entre l'intensité de la lumière absorbée (ϕ_A) et l'intensité lumineuse incidente (ϕ_0) [13].

$$A = \frac{\phi_A}{\phi_0} \quad \text{et} \quad A_{\%} = 100.A \quad \text{II.5}$$

L'équation suivante, basée sur la loi de Beer-Lambert, permet de lier le flux transmis, le coefficient d'absorption (α) et l'épaisseur de la couche (d) [13]:

$$T = (1 - R)e^{-\alpha d} \quad \text{II.6}$$

Avec :

T et R : Transmission et réflexion du film d'oxyde transparent conducteur.

α étant le coefficient d'absorption du film, lié au coefficient d'extinction k qui traduit l'absorption du rayonnement par le matériau par la relation suivante :

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad \text{II.7}$$

En mesurant la réflexion, la transmission et l'épaisseur des oxydes transparents conducteurs, il est possible de déduire le coefficient d'extinction (k), l'indice de réfraction (n) et le gap d'énergie (E) [13].

II.2.3 Différents types de défauts dans les oxydes transparents conducteurs (TCO)

Les défauts observés dans les oxydes transparents conducteurs (TCO) sont dépendants de la méthode de croissance et des conditions d'élaboration de ce matériau. Les défauts qui peuvent être observés incluent [14]:

1. Défauts ponctuels (interstitiels, lacunes, atomes étrangers)
2. Défauts linéaires (dislocations et sous-joints de grains)
3. Défauts plans (macles, joints de grains)

Il existe d'autres types de défauts d'ordre thermique (Phonon) ou électrique (électrons, trou).

II.3 L'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc (ZnO) est également connu sous le nom blanc de zinc ou blanc de neige, c'est une poudre blanche obtenue par combustion de la vapeur de zinc.

Le ZnO est un semi-conducteur possédant une bande interdite large, qui a la propriété d'émettre de la lumière dans l'ultraviolet (UV) autour de 374 nm à température ambiante [15]. En revanche, il est transparent dans le spectre visible et dans le proche infrarouge (IR) [16].

Les chercheurs et les industriels ont constamment été attirés par l'oxyde de zinc, qu'il soit pur ou allié à d'autres matériaux ou oxydes, en raison de ses propriétés remarquables qui s'étendent sur une large gamme d'utilisations potentielles.

Voici les principaux avantages du ZnO :

1. Conductivité thermique élevée de $0.54 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$.
2. La plus grande énergie de liaison d'excitons 60 meV.
3. Détecteurs UV avec une réponse spectrale maximale à 350 nm.
4. Très abondants sur terre.
5. Non toxiques.

Tableau II.1 Récapitule les propriétés physiques de l'oxyde de zinc [17].

Type du matériau	Coordinnence	Oxyde métallique semi-conducteur tétraédrique
Type de conductivité		n
Type du gap		Direct
Valeur du gap intrinsèque		3,3 eV
Masse molaire		81,63 g/mole
Masse volumique		5,61 g/cm ³
Température de fusion		1975 °C
Dureté		4 à 4,5 Mohs
Résistivité		10 ⁻⁴ à 10 ¹² Ω.cm selon le dopage.
Autres propriétés		piézoélectrique, pyroélectrique, non toxique, moins coûteux que d'autres matériaux
Réseau		Hexagonal, Wurtzite
Paramètre de maille		a = 3,2499 Å c = 5,2060 Å c/a = 1,6019
Distance entre O²⁻ et Zn²⁺, les plus proches voisins		Suivant l'axe c : d = 1,96 Å Pour les trois autres : d = 1,98 Å
Rayon Ionique pour une coordination tétraédrique	Liaison covalente	Zn neutre = 1,31 Å O neutre = 0,66 Å
	Liaison ionique	Zn ²⁺ = 0,60 Å O ²⁻ = 1,38 Å
Rayon cristallin pour une coordination Tétraédrique		Zn ²⁺ = 0,74 Å O ²⁻ = 1,24 Å

II.3.1 Propriétés structurales du ZnO

La zincite, qui est l'oxyde de zinc à l'état naturel, adopte une structure cristalline hexagonale compacte de type würtzite [18,19], telle que représentée dans la figure II.1, avec les paramètres de maille : $a=b= 3,25 \text{ \AA}$, $c = 5,12 \text{ \AA}$.

En réalité, l'environnement de chaque ion n'a pas une symétrie tétraédrique exacte ; la distance entre les ions proches voisins dans la direction « c » est plus courte que pour les trois autres directions voisines. Cette caractéristique confère au ZnO ses propriétés piézoélectriques.

La structure wurtzite contient quatre atomes par maille dont les positions sont [20]:

$$\text{O}^{2-} : (0, 0, 0) \text{ et } (2/3, 1/3, 1/2)$$

$$\text{Zn}^{2+} : (0, 0, 3/8) \text{ et } (2/3, 1/3, 7/8)$$

La distance séparant les plans réticulaires d'indices (h k l) est donnée par la relation [21]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3a^2} (h^2 + k^2 + hk) + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{II.8}$$

Le zinc oxyde (ZnO) possède une structure hexagonale compacte (Joussot-Dubien 1962) [20]. Deux schémas correspondant à cette structure sont représentés à la figure II.1.

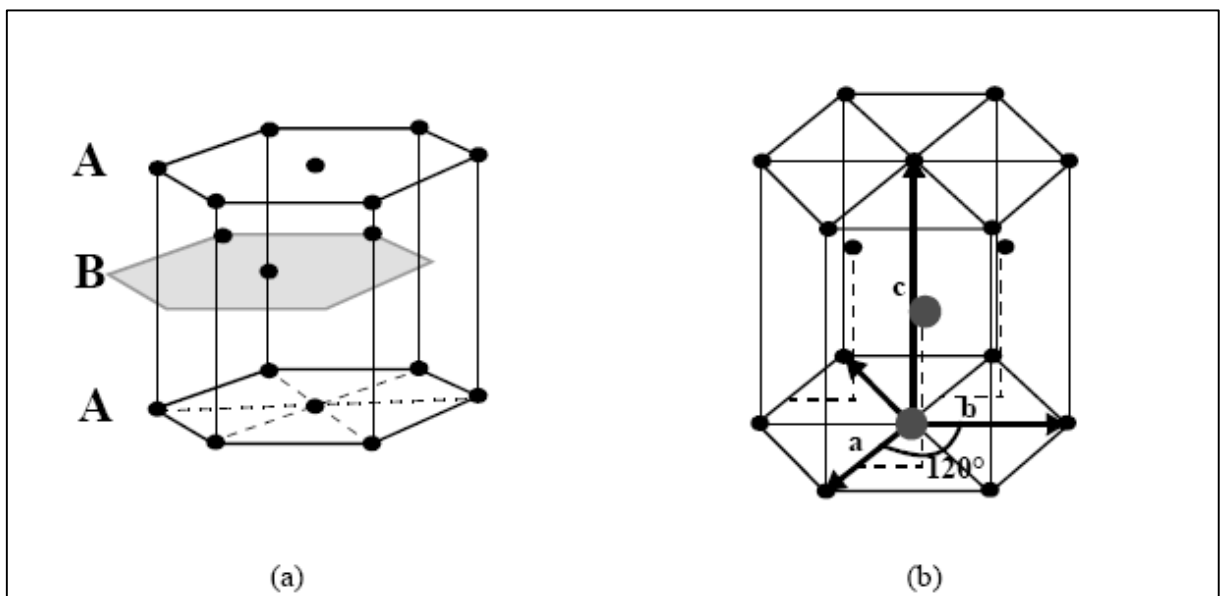


Figure II.1 Structure cristalline de l'oxyde de zinc.

En se référant aux valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion qui sont indiquées dans le tableau II.2, il est observé que la structure est relativement ouverte. Les atomes de zinc et d'oxygène ne prennent que 40% du volume du cristal [20], laissant des vides de taille 0,95 Å. Sous certaines conditions, ces vides pourraient potentiellement être occupés par des atomes de zinc en excès en position interstitielle. Cette propriété est responsable des certaines des caractéristiques uniques de l'oxyde, notamment en termes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi que des propriétés catalytiques et chimiques du solide [20].

Tableau II.2 Rayons atomiques et ioniques des atomes de zinc et d'oxygène dans ZnO [22-24].

Liaison covalente	Zn neutre : 1,31 Å	O neutre : 0,66 Å
	Zn ²⁺ : 0,70 Å	O ²⁻ : 1,32 Å
Liaison ionique	Zn ²⁺ : 0,78 Å	O ²⁻ : 1,24 Å
	Zn ²⁺ : 0,60 Å	O ²⁻ : 1,38 Å

II.3.2 Propriétés électriques du ZnO

L'oxyde de zinc appartient au groupe II-IV des semi-conducteurs et possède une bande interdite d'environ 3,3 eV, ce qui le classe parmi les semi-conducteurs à large bande interdite [25]. Cependant, la valeur de cette bande interdite peut varier de 3,30 eV à 3,39 eV en fonction du mode de préparation et du taux de dopage [26, 27].

Les propriétés électriques de ZnO peuvent subir une modification significative grâce à un traitement thermique sous hydrogène ou à un dopage approprié, en particulier par substitution cationique. Dans ce dernier scénario, la substitution d'atomes de zinc par des atomes trivalents entraîne une augmentation de la conductivité, tandis que la substitution par des atomes monovalents la réduit. Ces actions ont également un impact sur les propriétés optiques du matériau [28].

L'étude des propriétés électriques des couches minces de ZnO se concentre principalement sur la résistivité, qui peut être modulée sur une vaste plage, allant de 10^{12} à 10^{-4} Ω .cm, grâce à l'effet de la stœchiométrie et du dopage [28].

La conductivité élevée des couches d'oxydes purs provient principalement de la présence d'une forte concentration de porteurs de charge libres (électrons). Bien que la mobilité des électrons dans ces couches soit inférieure à celle dans le volume correspondant du matériau, leur concentration élevée est attribuée à la déviation de la stœchiométrie ou à la présence de défauts structuraux [28].

Il est remarquable que le dopage de l'aluminium dans le ZnO ait pour effet de réduire la concentration de Zn en position interstitielle, ce qui ralentit la vitesse d'oxydation du Zn [22]. Ce phénomène est significatif car il peut grandement réduire l'adsorption d'oxygène, ce qui était une principale limite à l'utilisation du ZnO comme conducteur transparent.

II.3.3 Propriétés optiques et luminescence du ZnO

Le matériau transparent de l'oxyde de zinc a un indice de réfraction égal à 2 dans sa forme massive [29]. Cependant, sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption dépendent des conditions d'élaboration. Selon divers auteurs, la valeur de l'indice de réfraction varie entre 1,90 et 2,20. [30, 31]. Lorsque la stœchiométrie de ZnO est améliorée, cela entraîne une réduction du coefficient d'absorption et une élévation de l'énergie de la bande interdite [32, 33].

L'oxyde de zinc dopé est considéré comme un oxyde transparent conducteur TCO. Même très peu dopé, il peut servir à des fins de luminescence [34].

Lorsqu'il est exposé à un faisceau lumineux de haute énergie ($E > 3,4$ eV) ou à un bombardement d'électrons, il émet des photons, ce qui correspond à un phénomène de luminescence. Les différentes bandes de photoluminescence observées, allant du proche UV (350 nm) au visible (rayonnement de couleur verte avec une longueur d'onde proche de 550 nm), dépendent des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs appliqués.

La luminescence visible dans les couches minces de ZnO provient des défauts, en particulier des émissions des niveaux profonds comme les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène [35].

Selon Fons et al. [36], l'analyse des propriétés de photoluminescence des couches dans la plage de longueurs d'onde visibles peut révéler des informations utiles sur la qualité et la pureté du matériau.

La propriété de luminescence du matériau étant sensible au dopage, elle est utilisée dans des dispositifs optoélectroniques tels que les tubes cathodiques, les diodes électroluminescentes pour l'affichage de couleurs, la signalisation et l'éclairage.

Les propriétés optiques de l'oxyde de Zinc sont présentées dans le tableau II.3.

Table II.3 Les propriétés optiques du l'oxyde de Zinc

Constante diélectrique	$\epsilon_{\parallel} = 8.7$ $\epsilon_{\perp} = 7.8$
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 %

Les propriétés optiques de ZnO sont sensiblement affectées par les traitements thermiques. Après un recuit sous air ou sous une atmosphère d'azote [37, 38], l'absorption optique de ZnO dans la région UV et violette augmente considérablement, tandis que l'intensité de l'émission verte est fortement influencée par les conditions d'élaboration et la température de recuit [39, 40]. Cette intensité est régie par la loi d'Arrhenius, et sa variation dépend de la température de recuit.

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{Ea}{KTr}\right) \quad \text{II.9}$$

Où :

Tr : température de recuit

Ea : énergie d'activation = 1,035 eV.

N. Pawar et ses collaborateurs [41] ont observé que la transparence optique de ZnO dans les régions du spectre solaire visibles et proches de l'infrarouge est due à son grand gap ($E_g = 3,3$ eV), étant donné que le seuil d'absorption fondamental de ZnO se trouve dans l'ultraviolet. La forme du spectre d'absorption intrinsèque n'est observable que sur les couches minces en raison de leur coefficient d'absorption élevé. Leur étude a révélé une augmentation significative du coefficient d'absorption vers $\lambda = 385$ nm ($E_g = 3,3$ eV).

II.3.4 Propriétés chimiques et catalytiques du ZnO

La capacité d'une substance à agir comme catalyseur dans un système spécifique est influencée par sa composition chimique ainsi que ses propriétés de surface. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend du procédé de fabrication utilisé. Cette efficacité est principalement attribuée au niveau de perfection de la structure cristalline ainsi qu'aux propriétés semi-conductrices telles que les lacunes et les atomes situés dans les positions interstitielles [42].

L'oxyde de zinc est polyvalent dans ses applications, il peut être utilisé comme un détecteur et un piège de gaz tels que : H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4 [43, 44]. Lorsqu'il est en suspension dans l'eau, il peut également jouer le rôle de catalyseur photochimique dans plusieurs réactions, notamment l'oxydation de l'ammoniac en nitrate, l'oxydation de l'oxygène en ozone, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène [45], ainsi que l'oxydation des phénols [46]. En outre, les couches minces de ZnO ont été employées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre [47].

Des recherches récentes se concentrent sur l'élaboration de nouvelles formes de ZnO pour une utilisation en tant que capteurs ou catalyseurs, avec des propriétés chimiques améliorées. Un matériau poreux novateur a été créé à basse température dans un réacteur à cavitation acoustique à partir de $Zn(OH)_2$. Le processus implique l'activation ultrasonique en milieu aqueux pour initier la réaction entre NH_3 et $Zn(OH)_2$ [48].

II.4 Dopage pour les matériaux semi-conducteur

Un semi-conducteur intrinsèque ou pur s'il ne contient aucun atome dopant. Dans ce cas, tous les électrons présents dans la bande de conduction proviennent de la bande de valence. La concentration d'électrons et de trous est donc la même : $n = p = n_i$, où n_i est la concentration intrinsèque. Tout dopage vise à modifier cet équilibre entre les électrons et les trous, afin de favoriser la conduction électrique par l'un des deux types de porteurs.

On a toujours la loi d'action de masse:

$$p \cdot n = n_i^2 \quad \text{II.10}$$

Le dopage des semi-conducteurs peut être effectué selon deux types :

- le dopage de type N qui engendre un surplus d'électrons et leur confère une charge négative.
- le dopage de type P, qui induit une pénurie d'électrons et crée un excès de trous, considérés comme une chargés positivement.

Les effets provoqués par un atome d'impureté dépendent de sa position dans la classification périodique de Mendeleïev, par rapport à l'atome qu'il remplace dans la colonne correspondante.

- Si l'atome dopant remplaçant appartient à la même colonne que l'atome initial, ils sont dits isovalents (ou isoélectriques). Les électrons de valence de l'atome dopant remplacent exactement les électrons de l'atome initial, sans modifier les propriétés de conduction électrique du matériau.
- Si l'atome dopant se trouve dans la colonne précédente, une liaison covalente est rompue, ce qui entraîne une carence en électrons, créant un trou dans la bande de valence. L'atome inséré est appelé accepteur d'électrons, car il peut recevoir un électron supplémentaire de la bande de valence. Cela conduit à un dopage P.
- Si l'atome dopant se trouve dans la colonne suivante de l'élément qu'il remplace, il possède un électron de valence supplémentaire. Bien que les liaisons covalentes soient maintenues, cet électron supplémentaire n'est pas impliqué dans ces liaisons et il est donc libre de se déplacer. L'atome inséré est appelé donneur d'électron, car il peut fournir des électrons supplémentaires à la bande de conduction. Ce type de dopage est appelé dopage de type N.

Certains atomes dopants sont amphotères, c'est-à-dire qu'ils peuvent être à la fois donneurs et accepteurs d'électrons. Le Silicium (Si, colonne IV) est un exemple d'atome amphotère, lorsqu'il est utilisé comme dopant dans l'Arséniure de gallium (GaAs). S'il remplace un atome de Gallium (colonne III), il agit comme un donneur d'électron. En revanche, s'il remplace un atome d'Arsenic (colonne V), il agit comme un accepteur. L'ionisation des atomes d'impureté dépend de l'énergie d'ionisation ΔE par rapport à l'énergie thermique ambiante kT (où k est la constante de Boltzmann et T la température). Si ΔE est inférieure à kT , alors les atomes d'impuretés peuvent être ionisés à température ambiante [49].

- Modification de la structure en bandes d'énergie

Lorsque le dopage est effectué sur un matériau, de nouveaux niveaux donneurs et accepteurs d'électrons se forment dans la structure de bande du matériau dopé. Ces niveaux apparaissent dans l'espace vide, également connu sous le nom de gap, qui se trouve entre la bande de valence et la bande de conduction.

En dopage N (figure II.2.a), l'incorporation d'atomes donneurs d'électrons conduit à la formation d'un niveau d'énergie artificiel juste en dessous de la bande de conduction. Par conséquent, l'énergie requise pour que les électrons se déplacent vers la bande de conduction est atteinte plus facilement que dans un semi-conducteur intrinsèque.

Dans le cas d'un dopage de type P (Figure II.2.b), l'introduction d'atomes accepteurs d'électrons induit de manière similaire l'émergence d'un pseudo-niveau positionné au-dessus de la bande de valence. L'énergie requise pour que les électrons de valence franchissent ce niveau accepteur est faible, et le déplacement des électrons conduit à la formation de trous au sein de la bande de valence.

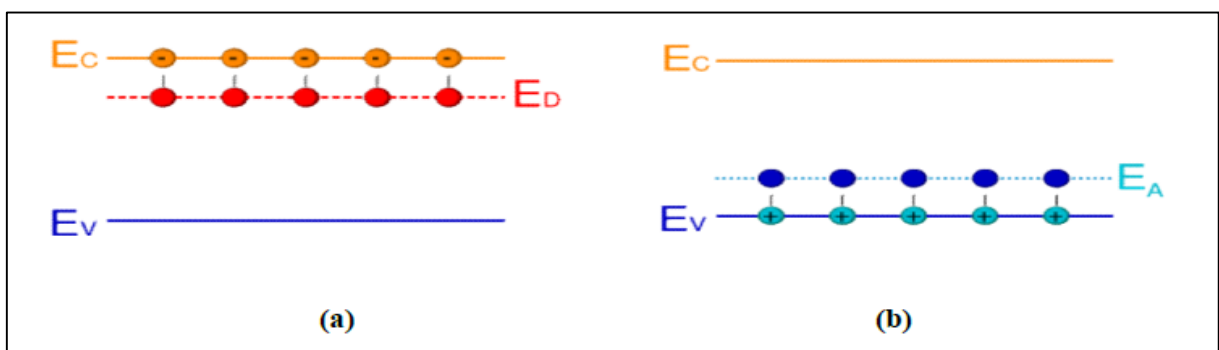


Figure II.2 Représentation du niveau énergétique de l'élément dopant

(a) Dopage de type n, (b) Dopage de type p.

Dans ce travail on a utilisé l'aluminium (Al) pour le dopage. Le ZnO dopé à l'aluminium est généralement obtenu avec une conductivité de type (n) significative et une transmittance optique raisonnable. Cela le classe parmi les oxydes transparents et conducteurs TCOs.

Sur le plan physique, lorsque des atomes d'aluminium sont incorporés dans la matrice ZnO, un processus de substitution des ions Zn^{2+} par des ions Al^{3+} se produit. En conséquence de l'état d'oxydation des ions Al^{3+} , des électrons libres supplémentaires se positionnent dans la bande de conduction (BC), ce qui entraîne une augmentation notable de la conductivité [50].

Les propriétés de l'aluminium sont résumées comme suit [51] :

- Numéro atomique : $Z = 13$.
- Masse atomique : $M = 26,9815$.
- Mode du réseau : Cubique à face centré.
- Paramètre de maille : $a = 2,7015 \pm 0,00002 \text{ \AA}$.
- Température de fusion : $T_f = 660,37^\circ\text{C}$.
- Température d'ébullition : $T_{ebu} = 2467^\circ\text{C}$.
- Densité : $d = 2,702 \text{ g/cm}^3$.
- Rayon ionique $Al^{3+} = 0,51 \text{ \AA}$.

II.5 Applications des couches minces d'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc en couches minces présente de nombreuses applications grâce à ses propriétés optiques, semi-conductrices, piézo-électriques et catalytiques [52]. Il est largement utilisé dans l'industrie électronique.

Parmi les nombreuses utilisations de ce matériau dans les dispositifs optoélectroniques, nous pouvons mentionner :

- Cellules solaires (les électrodes transparentes) [53,54].
- Les media acousto-optiques et les varistances [55,56].
- Détecteurs de gaz (les senseurs de gaz conducteurs) [57,58].
- Guide d'ondes optiques [59].
- Protecteur de pression [60,61].
- Oscillateurs ultrasoniques et transducteurs piézoélectriques [61].

- Détecteurs dans le laser à (UV) et les photos détectrices [62].
- Des couches transparentes et antiréflexives [63].
- Les cellules photo électrochimiques et les dispositifs d'affichage [64,65].

II.6 Les méthodes d'élaboration des couches minces

II.6.1 Les couches minces

Les couches minces de ZnO sont des empilements d'atomes ayant une épaisseur très faible, allant de quelques dizaines de nanomètres à quelques micromètres. Cette caractéristique confère à ces couches une quasi-bidimensionnalité qui entraîne des modifications significatives de la plupart des propriétés physiques [66,67]. C'est pourquoi les propriétés physiques des couches minces de ZnO diffèrent de manière importante de celles des matériaux massifs. Il est évident que plus l'épaisseur de la couche est réduite, plus cet effet bidimensionnel est prononcé. Cependant, une fois que l'épaisseur dépasse un certain seuil, cet effet devient minime, et le matériau reprend alors les propriétés bien connues du ZnO massif [68].

Les couches minces de ZnO suscitent un intérêt particulier en raison des propriétés physicochimiques uniques qu'elles acquièrent dans cette configuration. C'est pourquoi elles jouent un rôle de plus en plus crucial dans le domaine de la nanotechnologie. De plus, elles représentent un enjeu économique important grâce à la simplicité relative des techniques de fabrication, ce qui réduit leur coût de production. De nos jours, une large gamme des matériaux est utilisée pour créer ces couches minces, tels que les métaux, les alliages métalliques, les composés réfractaires tels que les oxydes, nitrures, carbures, ainsi que les composés intermétalliques et les polymères. Au cours des dernières décennies, les applications des couches minces ont connu un développement accéléré, notamment ces deux dernières décennies, illustrant leur croissance significative dans divers domaines.

Ils sont principalement utilisés dans divers domaines [69]:

- Dans la fabrication de composants électroniques tels que les cellules photovoltaïques.
- Pour améliorer les propriétés mécaniques, la résistance à l'usure et à la corrosion, ou en tant que barrière thermique pour la protection d'objets. Un exemple bien connu est le chromage.
- Pour modifier les propriétés optiques d'objets, y compris les revêtements décoratifs comme la dorure, ou pour altérer le pouvoir réflecteur des surfaces, comme dans les verres anti-reflets ou les miroirs.

II.6.2 Les techniques d'élaboration des couches minces

La création de couches minces est une étape d'une importance capitale, car les propriétés des films obtenus sont directement liées à la méthode de dépôt utilisée. Par conséquent, il est essentiel de sélectionner la méthode de préparation la mieux adaptée à l'application souhaitée et de surveiller de près les paramètres et les conditions de fabrication pour obtenir les résultats désirés.

Il existe deux principales catégories de méthodes pour élaborer des couches minces : les méthodes physiques et les méthodes chimiques (Figure II.3). Généralement, les méthodes physiques permettent d'obtenir des films de haute qualité, mais elles nécessitent des coûts élevés. En revanche, les techniques chimiques sont plus faciles, plus simples à mettre en œuvre et moins coûteuses, et elles ont également connu un développement important au cours des dernières décennies.

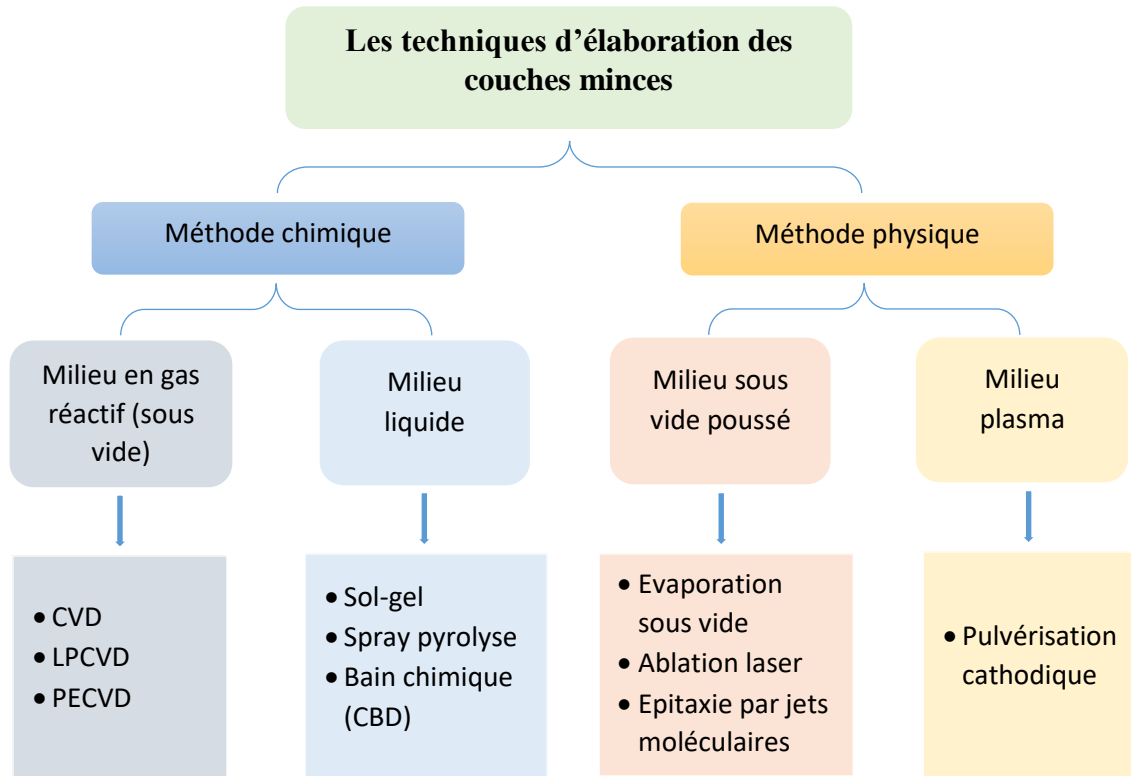


Figure II.3 Méthodes générales pour déposer une couche mince.

Au cours de cette thèse, nous avons opté pour une méthode chimique, spécifiquement la méthode sol-gel (trempage-tirage), pour déposer des couches minces de l'oxyde de zinc pures et dopées. Cette approche présente de nombreux avantages et se révèle très prometteuse. Nous fournirons une description détaillée de cette méthode.

II.7 La technique sol-gel

La méthode sol-gel est un processus de fabrication de matériaux qui permet la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux à partir de précurseurs en solution. Cette technique s'effectue à des températures bien inférieures à celles des méthodes de synthèse classiques. Grâce à cette méthode, il est possible de fabriquer une large gamme d'oxydes dans différentes configurations telles que des monolithes, des films minces, des fibres et des poudres. Cette grande diversité tant au niveau des matériaux que des formes obtenues rend cette méthode extrêmement attrayante dans divers domaines technologiques. Elle peut être utilisée, par exemple, pour l'encapsulation et la fabrication de matériaux hyper-poreux, mais ses principales applications se situent dans la réalisation de dépôts en couches minces. En outre, cette approche présente l'avantage d'utiliser une chimie douce, conduisant ainsi à la formation de matériaux très purs et stœchiométriques [70-74].

Le procédé sol-gel, abréviation de "solution-gélification", repose sur le principe suivant: une solution contenant des précurseurs sous forme liquide se transforme en un solide par une série de réactions chimiques de type polymérisation, à température ambiante. La solution de départ comprend généralement un précurseur, un solvant (habituellement un alcool), parfois un catalyseur (acide ou base), ainsi que de l'eau. Chaque composé est dosé avec une grande précision, car les propriétés du gel dépendent de ces proportions. Le choix du précurseur est déterminé par la nature du matériau souhaité, tandis que les solvants et catalyseurs sont sélectionnés en fonction des propriétés chimiques du précurseur. Ce dernier joue un rôle central dans la solution. Plusieurs facteurs contrôlent ce processus, notamment le taux d'humidité et la température de la salle de préparation, le pH de la solution, la nature du catalyseur et la concentration de la solution de dépôt. De manière synthétique, le processus sol-gel peut être décrit en quatre grandes étapes :

1- L'étape de préparation de la solution de dépôt est principalement caractérisée par des paramètres chimiques. C'est à cette étape que la solution de départ, contenant les précurseurs, solvants et éventuellement catalyseurs, est préparée avec une précision importante pour influencer les propriétés du gel final.

2- L'étape de dépôt des couches minces est dominée par des paramètres physico-chimiques. C'est à ce stade que la couche mince de gel se forme, en utilisant des techniques de dépôt adaptées à l'application souhaitée.

3- L'étape de séchage est caractérisée par l'influence fondamentale de la température. À ce moment, la couche mince de xérogel amorphe se forme en évaporant le solvant de la solution, et le gel acquiert une structure solide.

4- L'étape de densification par traitements thermiques est marquée par l'importance des paramètres physiques et mécaniques qui influent sur les performances de la couche finale. Pendant cette étape, le matériau cristallin se forme, acquérant ainsi ses propriétés finales.

Le dépôt par voie sol-gel peut être effectué de deux manières différentes :

II.7.1 Centrifugation ou spin-coating

La méthode du "spin-coating" [75] implique la création d'une couche mince par centrifugation d'une solution en excès sur un substrat. Cette approche présente l'avantage d'être facile à mettre en œuvre avec un investissement modéré. Le processus de dépôt selon cette technique peut être divisé en quatre phases distinctes.

1. le dépôt de la solution.
2. le début de la rotation : la phase d'accélération provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur de substrat.
3. la rotation à vitesse constante permet l'éjection de l'excès de liquide sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme.
4. l'évaporation des solvants les plus volatils.

II.7.2 Dip-Coating ou méthode de trempage-retrait

La méthode "dip-coating", est également connue sous le nom de "méthode de trempage-tirage", consiste à immerger le substrat dans une solution et le retirer dans des conditions soigneusement contrôlées et stables afin d'obtenir une couche d'épaisseur régulière. Pendant le processus de remontée, le liquide s'étale uniformément sur le substrat. À la fin du procédé, le substrat est recouvert d'une couche uniforme et hautement poreuse [76] (Figure II.4).

La technique de trempage-tirage ou "dip-coating" est particulièrement bien adaptée pour produire des couches minces car elle permet le dépôt de films très homogènes sur des substrats de grande taille [77]. De plus, elle offre la possibilité d'ajuster la microstructure (porosité, cristallinité) des dépôts et de contrôler leur épaisseur.

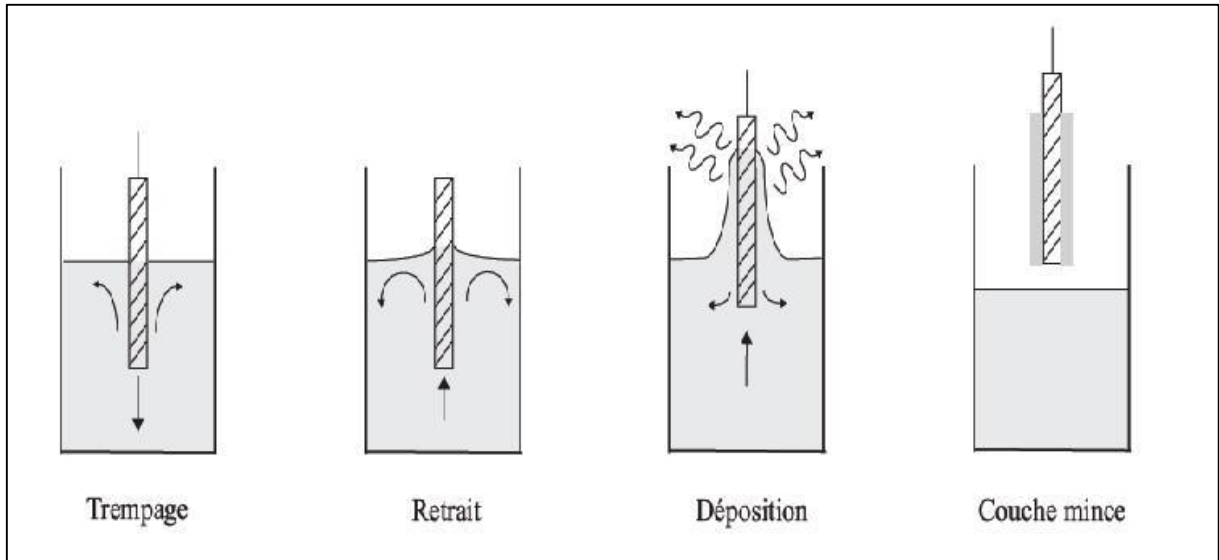


Figure II.4 Représentation schématique de la méthode de dépôt en couche mince par la technique du dip-coating.

Le dispositif utilisé pour le dépôt des couches minces comprend un béccher contenant la solution à déposer, et un câble relié à un moteur pour introduire et retirer le substrat de manière constante dans la solution.

La qualité des dépôts dépend de la régularité du moteur et de la stabilité du béccher, car il est essentiel que l'ensemble reste exempt de vibrations pour maintenir la surface de la solution immobile pendant le dépôt. Toute perturbation légère à cette étape peut entraîner des stries horizontales sur le film, dues à de petites ondulations dans le liquide.

Après l'étape de dépôt et de formation des gels, le processus est suivi de deux autres opérations : le séchage et le traitement thermique, également connu sous le nom de recuit. Le séchage vise à éliminer la quasi-totalité du solvant présent. Ensuite, le gel subit un traitement thermique de recuit afin d'être transformé en un film céramique dense. Ces deux opérations sont essentielles pour obtenir des couches minces de bonne qualité, et elles entraînent des modifications des propriétés structurales des matériaux utilisés.

II.7.3 Avantages et inconvénients du sol-gel [78-82]

- ❖ Les principaux avantages de la méthode sol-gel sont :
 - ✓ Une meilleure homogénéité.
 - ✓ Une meilleure pureté, la haute qualité optique.
 - ✓ Une distribution de taille des particules pouvant être très étroites (échelle nanométrique).
 - ✓ le contrôle de la composition et de la microstructure du matériau utilisé.
 - ✓ Des températures de préparation plus basses.
 - ✓ La possibilité de déposer sur des substrats de grande taille et de forme complexe.

- ❖ Les limites de la méthode sol-gel sont :
 - ✓ Le prix élevé des alkoxydes.
 - ✓ Manipulation de grandes quantités de solvants.
 - ✓ Certains composés chimiques sont dangereux pour la santé humaine.
 - ✓ La faible épaisseur des couches.

II.8 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons réalisé une étude bibliographique sur les oxydes conducteurs transparents, et nous avons spécifiquement mentionné l'oxyde de zinc, où nous avons abordé ses propriétés structurales, électriques, optiques et chimiques, ainsi que ses applications.

Dans une deuxième partie de ce chapitre, nous avons couvert les techniques de dépôt de couches minces et fourni un aperçu de la méthode sol-gel.

Références bibliographiques

- [1] K. Badeker, Concerning the electricity conductivity and the thermoelectric energy of several heavy metal bonds, *Annalen der Physik*, vol. 22, p. 749 (1907).
- [2] C. W. Bunn, The lattice-dimensions of zinc oxide, *Proc. Phys. Soc.*, 47 p. 835 (1935).
- [3] K. Ellmer, Resistivity of polycrystalline zinc oxide films: current status and physical limit, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 34 p. 3097 (2001).
- [4] H. A. McMaster, Conductive coating for glass and method of application, US Patent (1947).
- [5] G. Rupprecht, Études de la conductivité électrique et lumière-électricité des couches minces d'oxyde d'indium, *Zeitschrift für Physik*, 139 504-517 (1954).
- [6] H. Kim, A. Pique, J. S. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z. H. Kafafi, D.B. Chrisey, Electrical, optical, and structural properties of indium–tin–oxide thin films for organic light-emitting devices, *J. Appl. Phys.*, 86 6451–6461 (1999).
- [7] G. Haacke, Transparent conducting coatings, *Annual Review: Mater Sci*, 7 73-93 (1977).
- [8] T. Minami, Present status of transparent conducting oxide thin-film development for Indium-Tin-Oxide (ITO) substitutes, *Thin Solid Films*, 516 5822-5828 (2008).
- [9] M. Dahnoun, Preparation and characterization of Titanium dioxide and Zinc oxide thin films via Sol-Gel (spin coating) technique for optoelectronic applications, Thèse doctorat, Université Mohamed Khider - Biskra, Algérie (2020).
- [10] M. Labed, Design of a-IGZO Thin film transistors, Thèse doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra, Algérie (2019).
- [11] F. Ynineb, Etude et réalisation de structure a base d'oxyde de zinc, Thèse doctorat, Université Mentouri de Constantine, Algérie (2015).
- [12] S. Adachi, "Properties of group-IV, III-V and II-VI semiconductors", John Wiley & Sons Ltd, England, (2005).
- [13] N. Boubrik, Comparaison des effets antireflets du SnO₂ et ZnO utilisé comme couches antireflet sur les propriétés de la cellule solaire à homo-jonction, Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, Algérie (2013).

- [14] A. M. Karroubi, structure oxyde/métal;oxyde destinée à remplacer les oxydes transparents conducteurs classiques dans les cellules solaires par effet photovoltaïque, Mémoire de Magister, Université d'Oran 1 - Ahmed Ben Bella, Algérie (2012).
- [15] D. Tainoff, Influence des défauts sur les propriétés optiques et électroniques de nanoparticules de ZnO, Thèse doctorat, Université de Lyon, France (2009).
- [16] L. Arab, Elaboration par différentes méthodes et étude optique de poudres nanocristallines de ZnO pur et dopé par différents oxydes, Thèse doctorat, Université de Constantine, Algérie (2012).
- [17] J. Jousot-Dubien, Nouveau Traité de Chimie Minérale, vol. V, Masson & Cie, Paris, 13 1-20 (1962).
- [18] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, C.H. Fischer, Optical properties of ZnO thin films: Ion layer gas reaction compared to sputter deposition, *App. Phys. Lett.*, 80 3518–3522 (2002).
- [19] L. Ma, X. Ai, X. Huang, S. Ma, Effects of the substrate and oxygen partial pressure on the microstructures and optical properties of Ti-doped ZnO thin films, *Superlattices and Microstructures* 50 703–712 (2011).
- [20] A. Rivaton, B. Mailhot, J. Soulestin, H. Varghese, J. L. Gardette, Influence of the chemical structure of polycarbonates on the contribution of crosslinking and chain scissions to the photothermal ageing, *Euro. Polym. J.* 38 1349-1363 (2002).
- [21] A. Rivaton, B. Mailhot, J. Soulestin, H. Varghese, J.-L. Gardette, *Euro. Polym. J.* 38, 1349 (2002).
- [22] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C. G. Van de Walle, First-principles study of native point defects in ZnO, *Phys. Rev.B.*, 61 15019–15024 (2000).
- [23] T.L.Chu, S.S.Chu, Thin film II–VI photovoltaics, *Solid-State Electronics* 38 533–549 (1995).
- [24] Y. Igasaki, H. Saito, Substrate temperature dependence of electrical properties of ZnO:Al epitaxial films on sapphire (1210), *J. Appl. Phys.* 69 2190–2195 (1991).
- [25] T. Jiu, H. Liu, H. Gan, Y. Li, S. Xiao, H. Li, Y. Liu, F. Lu, L. Jiang, D. Zhu, A new class of approach for hybrid inorganic/organic materials containing semiconductor ZnO, *Synthetic Metals*, 148 313–319 (2005).

- [26] V. Srikant, D. R. Clarke, On the optical band gap of zinc oxide, *J. Appl. Phys.* 83 5447–5451 (1998).
- [27] M. Ohtsu. *Progress in Nano-Electro Optics VII: Chemical, Biological, and Nanophotonic Technologies for Nano-Optical Devices and Systems*, Springer Series in Optical Sciences, (2002).
- [28] Y. Larbah, *Elaboration et caractérisation des couches minces conductrices et transparentes pour les cellules solaire de type TCO/ZnS/CIS*, Mémoire de Magister, Université d'Oran, Algérie (2011).
- [29] D. Charles, M.S. Hodgman, *The Handbook of Chemistry and Physics*, compiled from the recent authoritative sources (1920).
- [30] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, Structural and optical properties of sputtered ZnO films, *Thin Solid Films*, 348 165-172 (1999).
- [31] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, *Physical Properties of Zinc Oxide Films Prepared by dc Reactive Magnetron Sputtering at Different Sputtering Pressures*, *Crystal Research Technological*, 35 1193-1202 (2000).
- [32] B.L. Zhu, X.Z. Zhao, F.H. Su, G.H. Li, X.G. Wu, J. Wu, R. Wu, Low temperature annealing effects on the structure and optical properties of ZnO films grown by pulsed laser deposition, *Vacuum*, 84 1280–1286 (2010).
- [33] W. Daranféd, M.S. Aida, A. Hafdallah, H. Lekiket, Substrate temperature influence on ZnS thin films prepared by ultrasonic spray, *Thin Solid Films*, 518 1082–1084 (2009).
- [34] C. Guillén, J. Herrero, Optical, electrical and structural characteristics of Al:ZnO thin films with various thicknesses deposited by DC sputtering at room temperature and annealed in air or vacuum, *Vacuum*, 84, 924–929 (2010).
- [35] B. Lin, Z. Fu, Y. Jia, Erratum: Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates, *Applied Physics Letter*, 79 p. 943 (2001).
- [36] P. Fons, K. Iwata, S. Niki, A. Yamada, K. Matsubara, M. Watanabe, Uniaxial locked growth of high-quality epitaxial ZnO films on (1120) α -Al₂O₃, *J. Cryst. Growth.*, 209 532-536 (2000).

-
- [37] A. Benzagouta, Effet de la stœchiométrie sur les propriétés structurales, dynamiques et électroniques des systèmes Si-C, étude par la dynamique moléculaire, Thèse doctorat, Université de Constantine, Algérie (2004).
- [38] S. J. Chen, Y. C. Liu, J. G. Ma, D. X. Zhao, Z. Z. Zhi, Y. M. Lu, J. Y. Zhang, D. Z. Shen, X. W. Fan, High-quality ZnO thin films prepared by two-step thermal oxidation of the metallic Zn, *Journal of Crystal Growth* 240 467–472 (2002).
- [39] J. Jacques Bessot, S. Audisio, *Techniques de l'ingénieur; traitement de surface M5*, 4 1655-1660 (1989).
- [40] D. Dijkkamp, T. Venkatesan, X. D. Wu, S. A. Shaheen, N. Jisrawi, Y. H. Min-Lee, W. L. McLean, M. Croft, Preparation of Y-Ba-Cu oxide superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high T_c bulk material, *Appl. Phys.Lett.* 51 619–621 (1987).
- [41] B. N. Pawar, S. R. Jadkar, M. G. Takwale, Deposition and characterization of transparent and conductive sprayed ZnO:B thin films, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 66 1779-1782 (2005).
- [42] G.C. Bond, *Heterogeneous catalysis, Principale and Applications*, second edition. Oxford Science Publication (1987).
- [43] J.M. Davidson, C.H. Lawrie, K. Sohail, Kinetics of the absorption of hydrogen sulfide by high purity and doped high surface area zinc oxide, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34 2981–2989 (1995).
- [44] G. Gordillo, C. Calderon, Effect of gas chemisorption on the properties of amorphous Fe₁₀Mn₇₀B₂₀ ultrafine powder, *Adv. Mat. Sci & Tech.*, 70 p.223 (1997).
- [45] T. R. Rubin, J. G. Calvert, G. T. Rankin, W. Mac-Nevin, Photochemical Synthesis of Hydrogen Peroxide at Zinc Oxide Surfaces¹, *J. Am. Chem. Soc.*, 57 2850–2853 (1935).
- [46] M. C. Markham, M. C. Hanan, S. W. Evans., Factors Influencing the Oxidation of Phenols, Catalyzed by Zinc Oxide and Light, *J. Am. Chem. Soc.*, 76 820–823 (1954).
- [47] H. Yoshiki, K. Hashimoto, A. Fujishima, Reaction Mechanism of Electroless Metal Deposition Using ZnO Thin Film (I): Process of Catalyst Formation, *J. Electrochem. Soc.* 142 428–432 (1995).
-

-
- [48] A. MOUSTAGHFIR, *Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate*, Thèse doctorat, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, Français, (2004).
- [49] S. Benramache, *Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium*, Thèse doctorat, Université Mohamed khider–Biskra, Algérie (2012).
- [50] M. H. Kabir, M. Al amin, M. S. Rahman, M. K. R. Khan, Influence of Al doping on microstructure, morphology, optical and photoluminescence properties of pyrolytic ZnO thin films prepared in an ambient atmosphere, *Chinese J. Phys.* 56 2275-2284 (2018).
- [51] C. R. Weast, *CRC Handbook of chemistry and physics*, 58th Edition, Hardcover (1978).
- [52] A. Dal-corso, M. Posternak, R. Resta, A. Baldereschi, Ab initio study of piezoelectricity and spontaneous polarization in ZnO, *Phys.Rev. B*, 50 p. 10715 (1994).
- [53] F-Josef Haug, *High efficiency thin-film passivated silicon solar cells and modules- THIFIC: Thin film on crystalline Si*, Thèse doctorat, Swiss Federal Institute of technologie Zurich (2001).
- [54] J. Kündig, *Cellules solaires en couches minces de silicium: résistance aux radiations et applications spatiales*, Thèse doctorat, Lausanne, EPFL, (2003).
- [55] S. Roschier, *Development of procedures for performance measurements and lifetime testing of thin film photovoltaic devices*, These doctorat, Helsinki University of Technology - Espoo, Finland (2002).
- [56] B. Elfving, *Lumbar muscle fatigue and recovery : evaluation of electromyography in patients with long-term low-back pain and in healthy subjects*, Thèse doctorat, Acta Universtatis Upsaliensis, Uppsala (2002).
- [57] M. Bender, E. Gagaoudakis, E. Douloufakis, E. Natsakou, N. Katsarakis, V. Cimalla, G. Kiriakidis, E. Fortunato, P. Nunes, A. Marques, R. Martins, Production and characterization of zinc oxide thin films for room temperature ozone sensing, *Thin Solid Films*, 418 45-50 (2002).
- [58] J. L. Deschanvres, B. Bochu, J. C. Joubert, *Elaboration par le procédé pyrosol de couches minces texturées de ZnO pour la réalisation de microcapteurs*, *Journal de Physique III*, 4 1243-1251 (1994).

-
- [59] H. Takikawa, K. Kimuro, R Miyano, T Sakakibara, ZnO film formation using a steered and shielded reactive vacuum arc deposition, *Thin Solid Films*, 377 74-80 (2000).
- [60] X. Wang, W. P. Carey, S. S. Yee, Monolithic thin-film metal-oxide gas-sensor arrays with application to monitoring of organic vapors, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 28 63-70 (1995).
- [61] M. Krunk, Enn Mellikov, Zinc oxide thin films by the spray pyrolysis method, *Thin Solid Films*, 270 33-36 (1995).
- [62] J. Mass, P. Bhattacharya, R. S. Katiyar, Effect of high substrate temperature on Al-doped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition, *Materials Science and Engineering: B*, 103 9-15 (2003).
- [63] S. Major, K. L. Chopra, Indium-doped zinc oxide films as transparent electrodes for solar cells, *Solar Energy Materials*, 17 319-327 (1988).
- [64] K. L. Chopra. S. Major, D.K. Panday, Transparent conductors—A status review, *Thin Solid Films*, 102 1-46 (1983).
- [65] C. H. Lee, L. Y. Lin, Characteristics of spray pyrolytic ZnO thin films, *App. Surf .Sci.* 92 163-166 (1996).
- [66] X. Qi. G. Su, G. Bo, L. Cao, W. Liu, Synthesis of NiO and NiO/TiO₂ films with electrochromic and photocatalytic activities, *Surface & Coatings Technology*, 272 79-85 (2015).
- [67] G. L Weissler, R. W. Carlson, *Vacuum physics and technology*, Academic Press, 14 (1980).
- [68] S. Anjum, Growth of Nano-Structured Thin Films of Magnetic Materials by PLD Technique, Thèse doctorat, Université Ingénierie et Technologie, Lahore, Pakistan, (2006).
- [69] site d'internet. https://fr.wikipedia.org/wiki/Couche_mince.
- [70] L. F. Francis, Sol-Gel methods for oxide coatings, *Intermet. Ceram. Coat.*, (1999).
- [71] A. Gaudon, Matériaux composites nanostructurés par séparation de phases dans le système silice – zircone, Thèse doctorat, Université de limoges, France (2005).
-

- [72] K. Daoudi, *Élaboration et Caractérisation de Films Minces d'oxyde d'indium dope a l'etain Obtenus par Voie Sol-gel Potentialité pour la réalisation d'électrodes sur silicium poreux*, Thèse doctorat, Université Claude Bernard – Lyon 1, France (2003).
- [73] H. Benelmadjat, *Elaboration et caractérisation de matériaux cristallins ou amorphes purs et dopés*, Thèse doctorat, Université de Constantine, Algérie (2011).
- [74] H. Schroeder, G. Hass, *Physics of thin films. Advances in Research and Development*, 5 p. 87 (1969).
- [75] C. J. Brinker, A. J. Hurd, G. C. Frye, P. R. Shunkand, C. S. Ashley, *Sol-gel thin film formation*, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 99 862-877 (1991).
- [76] C. J. Brinker, A. J. Hurd, P. R. Schunk, G. C. Frye, C. S. Ashley, *Review of sol-gel thin film formation*, *Journal of Non Crystalline Solids*, 147 424–436 (1992).
- [77] B. E. Yoldas, T. W. O'Keefe, *Antireflective coatings applied from metal–organic derived liquid precursors*, *Appl. Opt.*, 18 3133-3138 (1979).
- [78] T. Saidani, *Elaboration et Caractérisation de Couches Minces ZnO*, Thèse doctorat, Université Oum El Bouaghi, Algérie (2012).
- [79] B. Benhaoua, A. Rahal, S. Benramache, *The Structural, optical and electrical properties of nanocrystalline ZnO:Al thin films*, *Superlattices and Microstructures*, 68 38-47 (2014).
- [80] F. Chouikh, Y. Beggah, M. S. Aida, *Optical and electrical properties of Bi doped ZnO thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis*, *J Mater Sci: Mater Electron.*, 22, 499-505 (2011).
- [81] A. R. Forouhi, I. Bloomer, *Optical dispersion relations for amorphous semiconductors and amorphous dielectrics*, *Phys. Rev. B* 34 p. 7018 (1986).
- [82] D. John, Wright, N. A. J. M. Sommerdijk, *Sol-Gel Materials: Chemistry and Applications*, CRC Press, USA, (2001).

Chapitre III :

*Elaboration et caractérisation
des couches minces de ZnO*

III.1 Introduction

Comme précédemment évoqué, l'oxyde de zinc (ZnO) a suscité un regain d'attention au sein de la communauté scientifique ces dernières années. Il s'est avéré d'être un matériau extrêmement prometteur pour diverses applications technologiques, notamment dans le domaine de la conversion photovoltaïque. Le processus de dopage est entrepris dans le dessein d'améliorer diverses caractéristiques de ce matériau, telles que sa structure, ses propriétés photoélectrochimiques, optiques, et autres.

Dans cette section expérimentale de la thèse, menée au sein du Laboratoire des matériaux semi-conducteurs et métalliques de l'université de Biskra, nous allons exposer les diverses expériences mises en œuvre dans le cadre de cette étude.

Pour commencer, nous détaillerons le protocole expérimental utilisé pour produire des couches minces de ZnO, à la fois non dopées et dopées avec l'aluminium avec différentes concentrations : 0%, 1%, 1,5%, 2%, 2,5%, 3% et 3,5%, en utilisant la méthode sol-gel et la déposition est réalisé avec la technique dip-coating. Par la suite, nous présenterons les différentes approches employées pour analyser nos échantillons, telles que : la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectrophotométrie UV-VIS, et la méthode électrique de quatre points.

III.2 Elaboration des couches minces à base de ZnO

Avant de procéder au dépôt, chaque composant du système a été préparé et optimisé.

La création de couches minces d'oxyde de zinc, à la fois non dopées et dopées en aluminium, par le biais de la méthode sol-gel, implique plusieurs phases de préparation :

- Préparation chimique de la solution pour obtenir le liquide (Sol)
- Nettoyage de substrats
- Dépôt des couches minces
- Séchage des couches minces
- Recuit des échantillons.

III.2.1 Préparation de la solution

Les produits chimiques utilisés au cours de ce travail sont :

- Acétate de zinc dihydrat (AZ) $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$: précurseur de ZnO
- 2-methoxyethanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$): solvant
- Monoethanolamine (MEA) ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$): stabilisateur.
- Nitrate d'aluminium nonahydraté $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$: source de dopage en Al.

Tableau III.1 Représente les propriétés physiques et l'aspect morphologique de différents précurseurs utilisés [1-5].

Produit chimique	Masse Molair (g/mol)	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)	Densité (g/Cm ³)	Apparence	Formule Chimique
Acétate de zinc hydrate	219,5	237°C	/	1.735	Solide blanc	$[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$
2-Methoxy-ethanol	76.10	-85	122-124	0.965	Un liquide incolore et odeur d'éther	$(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2)$
Monoethano-lamine	61.08	10.3	170	1.015	Liquide visqueux, incolore odeur d'ammoniaque	$(\text{HOCH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)$
nitrate d'aluminium nonahydraté	375.13	73.9	150	1.72	Solide Blanc	$[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$

Les étapes du protocole chimique pour la préparation de la solution de ZnO pure:

- On dissout une quantité de poudre d'acétate de zinc dihydraté [$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] dans 20 ml de 2-methoxyethanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$) pour obtenir une solution de concentration molaire de 0,7 mol/l.
- Nous ajoutons une quantité de (MEA) pour accélérer la réaction. Le rapport molaire de (MEA) à (AZ) est de 0,75.
- La solution mixte a été agitée avec un agitateur magnétique à 60°C pendant 2 h pour obtenir une solution claire et homogène. Ensuite, nous gardons la solution couverte pendant 24 heures à température ambiante jusqu'à la formation du gel.

III.2.2 Nettoyage des substrats

Les lames de verre ont été sélectionnées comme substrats dans cette étude en raison de leur capacité à permettre une caractérisation optique et électrique précise des couches.

Le processus de nettoyage des substrats revêt une importance cruciale, car il influe sur l'adhérence, l'homogénéité et l'uniformité des épaisseurs des couches déposées. Il est impératif que les substrats soient dépourvus de poussières, de graisses et de rayures pour garantir des résultats de qualité.

Le protocole de nettoyage des substrats est décrit comme suit :

- Coupage des substrats à l'aide d'un stylo à pointe diamant.
- Nettoyage des substrats avec du savon et rincer à l'eau distillée
- Nettoyage dans un bain d'acétone soumis à des ultra-sons pendant 15 min à la température ambiante.
- Rinçage des substrats avec l'eau distillée.
- Nettoyage des substrats avec le méthanol.
- Nettoyage des substrats à l'eau distille.
- Séchage des substrats à l'aide d'un séchoir.

III.2.3 Dépôt et traitement des couches minces de ZnO pure

Le processus de dépôt est réalisé par la technique trempage–tirage, en suivant les conditions ci-dessous :

- Vitesse de trempage et de retrait : 767 $\mu\text{m/s}$
- Temps de trempage : 1 min
- Température de séchage : 350°C
- Temps de séchage : 10 min

Les couches ont été préparées par la technique trempage–tirage avec des vitesses de retrait par trempage de 767 $\mu\text{m/s}$ à la température ambiante. Après le procédé de revêtement par immersion, les films ont été séchés à différentes températures de séchage T_c : 180°C, 300°C et 350°C pendant 10 min. Cette procédure de revêtement a été répétée 15, 20 et 25 fois.

Finalement, les films ont été recuits à 500°C pendant 1h. Dans l'étape de recuit, nous avons utilisé deux méthodes de traitement thermique différentes :

- La première est une augmentation progressive de la température à partir de la température ambiante, avec une vitesse d'augmentation de 10°C/min.
- La seconde est une augmentation brutale de la température ; les échantillons ont été insérés directement dans le four à une température de 500°C.

III.2.4 Dépôt et Traitement des couches minces de ZnO dopées

Pour préparer des couches minces de ZnO dopé avec l'aluminium (Al), nous avons suivi les mêmes étapes ci-dessous concernant les couches minces de ZnO pures. Mais on a ajouté à l'acétate de zinc dihydraté le nitrate d'aluminium nonahydraté $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ comme source du dopant d'Al, et les deux précurseurs sont dissous dans le même solvant 2-methoxyethanol.

Nous avons préparé des échantillons avec différentes concentrations d'Al (1%, 1.5%, 2%, 2.5%, 3%, 3.5%).

La figure III.1 résume les différentes étapes suivies lors de l'élaboration des couches minces de ZnO pur et dopé par voie sol-gel et déposées avec la technique trempage-tirage.

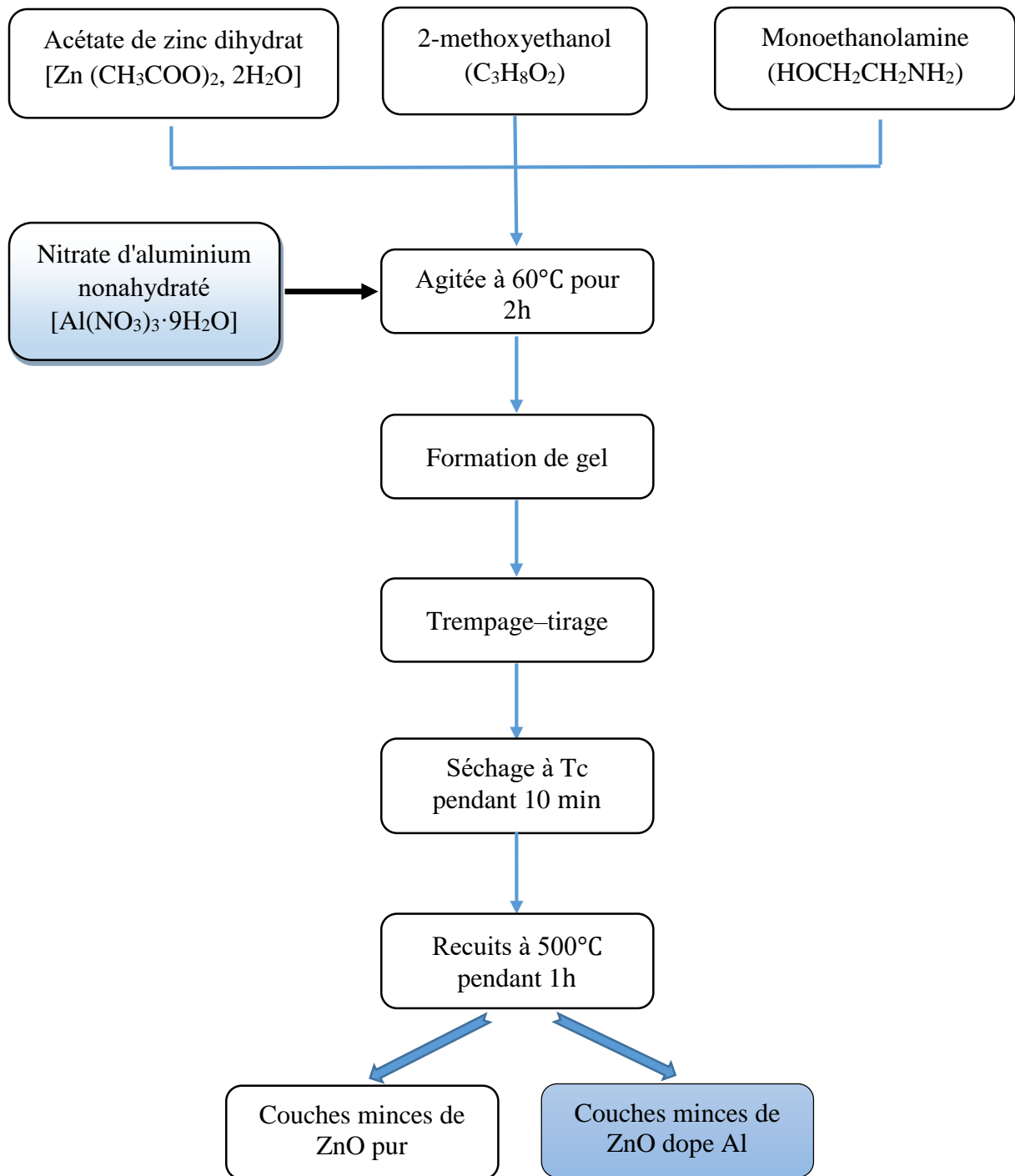


Figure III.1 Diagramme décrivant l'élaboration des couches minces de ZnO par voie trempage-tirage

III.3 Techniques de caractérisations

Plusieurs méthodes de caractérisation ont été employées au cours de cette étude, chaque méthode a été examinée, en rappelant brièvement les concepts théoriques sous-jacents, les avantages qu'elles offrent et les données qu'elles permettent d'obtenir concernant la caractérisation des échantillons.

III.3.1 Diffractométrie des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X représente une méthode expérimentale d'une grande importance qui a longtemps joué un rôle primordial dans l'exploration de la structure cristalline des substances solides. Elle permet d'analyser les paramètres de maille ainsi que la géométrie cristalline, d'identifier des matériaux inconnus, de déterminer l'orientation des monocristaux, d'évaluer l'orientation privilégiée des matériaux polycristallins et de quantifier les contraintes, entre autres applications. La diffraction des rayons X a l'avantage d'être non destructive et n'exige pas une préparation spécifique de la couche [2].

Les diagrammes de diffraction obtenus expérimentalement de l'échantillon sont comparés aux fichiers de diffraction de poudre standard publiée par le Centre international de données de diffraction (ICDD) [6,7].

Lorsque des rayons X monochromatiques sont dirigés vers un matériau polycristallin, une partie de ces rayons est réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux. Afin de mesurer la diffraction des rayons X, il est nécessaire que le faisceau frappe les plans atomiques sous un angle spécifique par rapport à leur surface. Cela est clairement illustré dans la figure III.2. Il faut en effet que les ondes réfléchies soient en phase de sorte à l'interférer de manière constructive pour ensuite être mesurées par le détecteur [8].

Pour ce travail on a utilisé un diffractomètre "MiniFlex 300/600 +, 150", avec un rayonnement monochromatique $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406\text{\AA}$) obtenue par un monochromateur germanium. Son principe repose sur la relation de Bragg [9,10]:

$$2d_{(hkl)} \cdot \sin \theta_{hkl} = n\lambda \quad \text{III. 1}$$

Où:

$d_{(hkl)}$: distance inter-réticulaire (distance séparant les plans cristallins d'indices (hkl)).

θ_{hkl} : angle d'incidence et de réfraction des rayons X sur la surface du matériau étudié.

λ : longueur d'onde du faisceau incident de rayons X.

n : ordre de la diffraction.

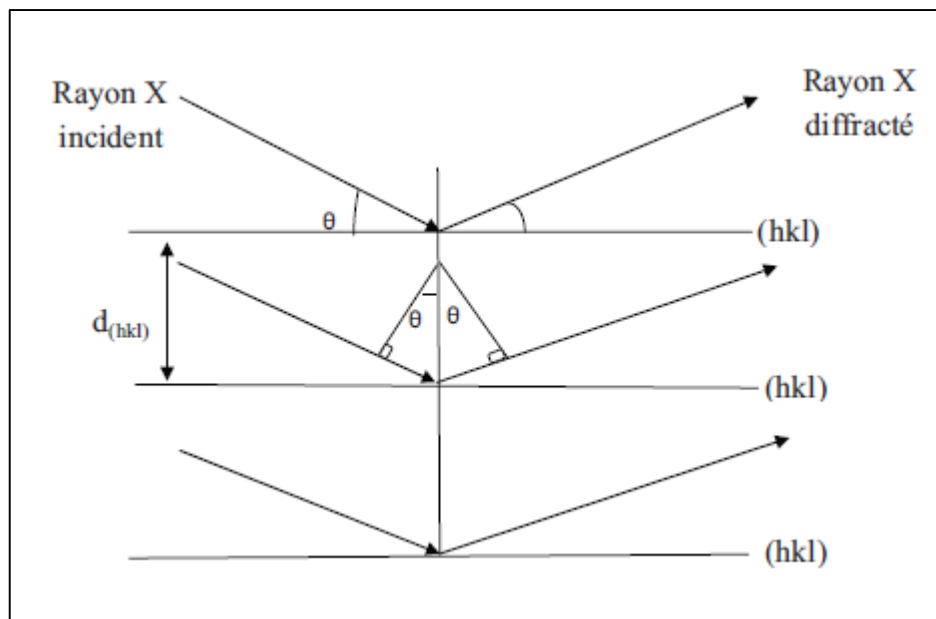


Figure III.2 Schéma représentant le principe de la diffraction de rayons X par les plans réticulaires d'indices h, k et l d'un cristal.

III.3.1.1 Détermination des distances interréticulaires et des paramètres de maille

Les espacements entre les plans de différentes familles d_{hkl} sont déduits en utilisant la formule de Bragg.

En comparant un diffractogramme aux données référentielles JCPDS, on peut obtenir les valeurs des paramètres de maille. Pour le cas spécifique du ZnO avec sa structure hexagonale, la corrélation entre les espacements inter-plans (hkl) et les paramètres cristallographiques est exprimée comme suit [11]:

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

a et c étant les paramètres de maille.

On peut déterminer le paramètre c en prenant dans la mesure le plan (002).

En comparant ces paramètres de maille expérimentaux avec les valeurs théoriques référencées dans la fiche JCPDS ($a_0 = 3,249 \text{ \AA}$ et $c_0 = 5,206 \text{ \AA}$), on peut obtenir des informations sur l'état des contraintes présentes dans la couche considérée. [8].

III.3.1.2 Détermination de la taille des grains et des contraintes

La taille des gains des différents échantillons a été déduite en premier lieu à partir des spectres de diffraction des rayons X en utilisant la relation de Scherrer [12,13] :

$$D = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos \theta_{hkl}} \quad \text{III.3}$$

Avec :

D : la taille des grains.

λ : la longueur d'onde du faisceau des rayons X.

β : la largeur à mi-hauteur exprimée en radian.

θ_{hkl} : l'angle de diffraction.

La figure III.3 montre la largeur à mi-hauteur β du pic à la position $2\theta_{hkl}$.

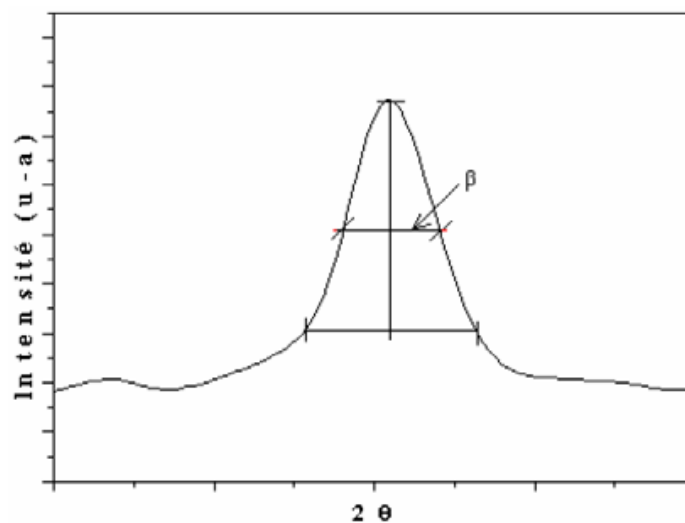


Figure III.3 Illustration montrant la définition de β à partir du pic de diffraction des rayons X

III.3.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie qui utilise des électrons plutôt que de la lumière pour obtenir des images claires de la surface des échantillons, variant de 0,4 nm à 10 nm surpassant ainsi les capacités de la microscopie optique. De plus, elle peut fournir des détails sur la manière dont la couche a évolué, en se fondant sur l'examen des interactions entre les électrons et la matière [14,15].

La popularité du MEB dans la recherche et le développement contemporains découle de son utilisation en tant qu'outil largement utilisé en raison de sa capacité à offrir une amplification accrue, une profondeur de champ améliorée, une résolution supérieure et une observation pratique des échantillons.

La figure III.4 présente un schéma de fonctionnement d'un dispositif MEB.

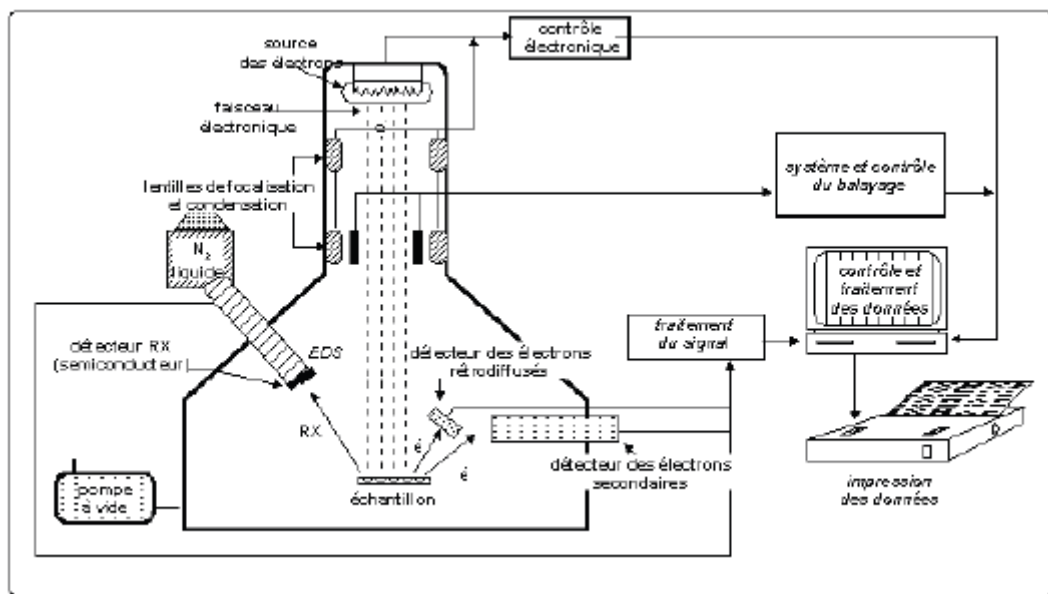


Figure III.4 Schéma d'un MEB [16]

Découlant des travaux de Max Knoll et Manfred Von Ardenne [17,18], le principe fondamental du MEB repose sur l'interaction entre la matière et les électrons. À l'intérieur d'une chambre à vide, un faisceau d'électrons généré par un canon à électrons (cathode) est dirigé et focalisé sur la surface de l'échantillon à l'aide d'un système composé d'un ensemble de lentilles magnétiques.

À la suite de cette irradiation, l'échantillon émet des électrons secondaires, qui sont redirigés et accélérés vers un détecteur qui enregistre l'intensité du flux d'électrons. En balayant systématiquement le faisceau incident sur la surface de l'échantillon, une cartographie complète de l'échantillon est obtenue.

Le type de microscope électronique à balayage employé dans cette étude est le modèle "Thermo Fisher (EX FEI) Prisma EX". Ce microscope est pourvu d'un dispositif de microanalyse basée sur la spectrométrie en énergie (Energy Dispersive Spectrometry, EDS). Cette sonde permet la détection et l'identification des composés chimiques présents dans la région examinée, tout en facilitant des évaluations quantitatives en termes de pourcentage atomique ou massique pour chaque élément.

III.3.3 Spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis)

Le fondement de cette méthode repose sur l'interaction entre la lumière émise et l'échantillon à examiner. Une fraction du faisceau de lumière incidente sera absorbée ou traversée par l'échantillon.

Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans la plage ultraviolette et visible, cela induit des altérations dans la configuration électronique des ions, des molécules ou des atomes, entraînant des sauts d'électrons d'un niveau d'énergie inférieur à un niveau supérieur. Ces transitions électroniques se produisent dans la plage visible, entre 350 et 800 nm, ainsi que dans l'ultraviolet, entre 200 et 350 nm [19]. La figure III.5 illustre le principe de la spectroscopie ultraviolet-visible de manière schématique.

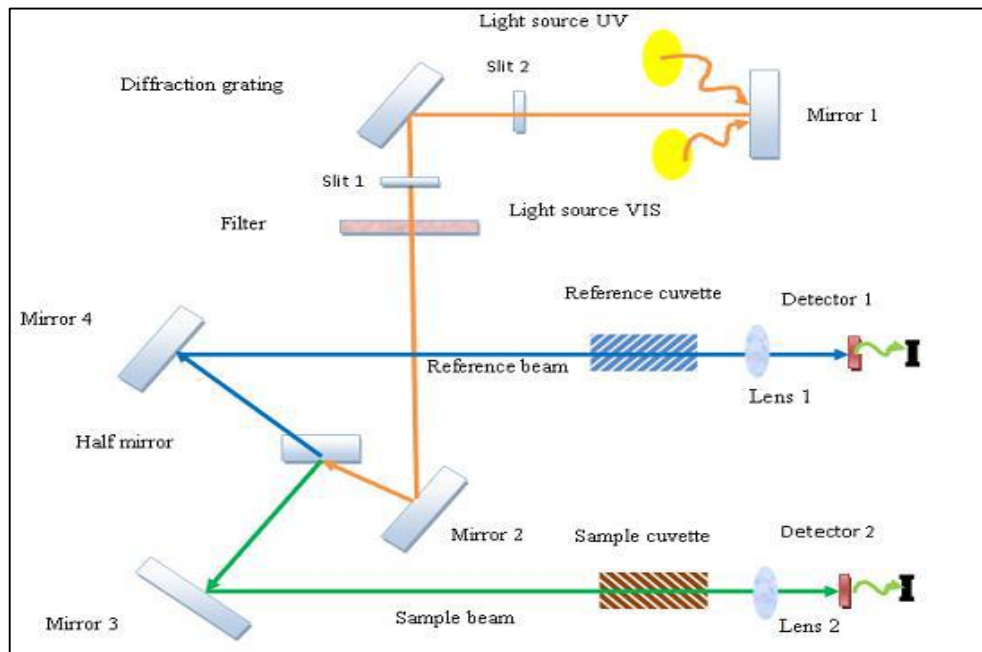


Figure III.5 Le principe de fonctionnement de l'UV-visible [20].

Les résultats spectraux montrent la variation de la transmittance, exprimée en pourcentage $T(\%)$ en relation avec la longueur d'onde λ (nm). En exploitant les interférences, divers paramètres peuvent être déduits, tels que l'épaisseur du film, l'écart optique, le coefficient d'absorption et l'indice de réfraction.

a) Spectre de transmittance

La transmittance ($T\%$) c'est le rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité lumineuse incidente [21].

Dans la figure III.6, on a rapporté l'allure typique d'un spectre de transmittance d'un film de ZnO [4]:

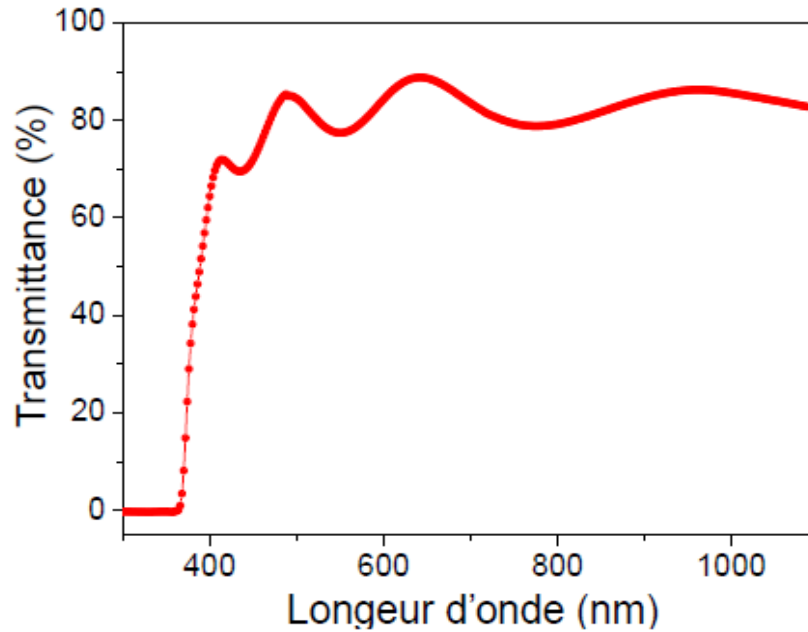


Figure III.6 Spectres typiques de transmittance d'une couche mince de ZnO

b) L'épaisseur du film d

Grâce aux interférences d'un spectre de transmission, on peut déterminer l'épaisseur par la méthode proposée par Swanepoel [22].

].

$$d = \frac{\lambda_1 \cdot \lambda_2}{2[(\lambda_2 \cdot n_1) - (\lambda_1 \cdot n_2)]} \quad \text{III.4}$$

Où : n_1 et n_2 sont l'indice de réfraction du film pour les longueurs d'onde λ_1 et λ_2 respectivement, nous pouvons calculer n_1 et n_2 à partir de la relation suivante :

$$n_{1,2} = [N_{1,2} + (N_{1,2}^2 - S^2)^{1/2}]^{1/2} \quad \text{III.5}$$

Où : S est l'indice de réfraction du substrat et $N_{1,2}$ peut être obtenu en utilisant cette relation :

$$N_{1,2} = \frac{2(T_M - T_{m1,2})}{T_M T_{m1,2}} + \frac{(S^2 + 1)}{2} \quad \text{III.6}$$

Avec : $T_{m1,2}$ est la transmission minimale correspond à $\lambda_1(\lambda_2)$ et T_M est la transmission maximale confinée entre T_{m1} et T_{m2} , comme il est montré dans la figure III.7 [23].

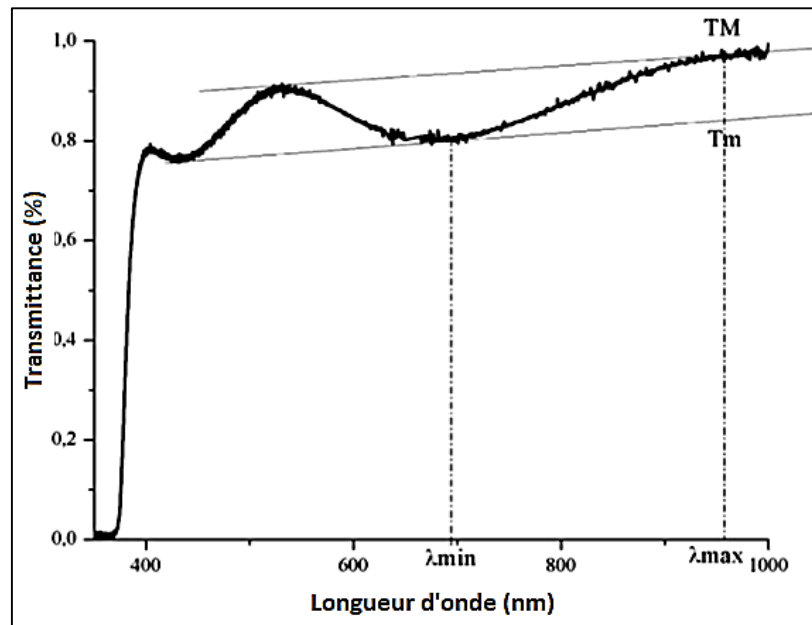


Figure III.7 Le spectre de transmission d'une couche mince du ZnO et ses enveloppes maximales et minimales

c) Coefficient d'absorption α

Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, et en connaissant l'épaisseur du film, nous pouvons déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de transmittance T (%) comme suit :

$$\alpha(cm^{-1}) = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{100}{T}\right) \quad III.7$$

Cette relation approchée s'établit, en négligeant les réflexions à toutes les interfaces ; air/film, air/substrat [24].

d) Gap Optique (E_g)

À haute énergie, l'absorption résulte de transitions électroniques entre de larges états de bande à bande. Il est généralement décrit par la loi de Tauc [25] :

$$\alpha(h\nu) = (h\nu - E_g)^m \quad \text{III.8}$$

Où : $h\nu$ est l'énergie du photon, E_g est le gap optique m et A sont des constantes, m caractérise le type optique de transition et prend les valeurs 2, 1/2 (2 pour les transitions directes autorisées ou 1/2 pour les transitions indirectes autorisées). Afin de déterminer la nature de la transition à partir des films produits dans cette étude, nous tracerons les courbes $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ [26]. Nous pouvons obtenir la valeur de E_g comme le montre la figure III.8 :

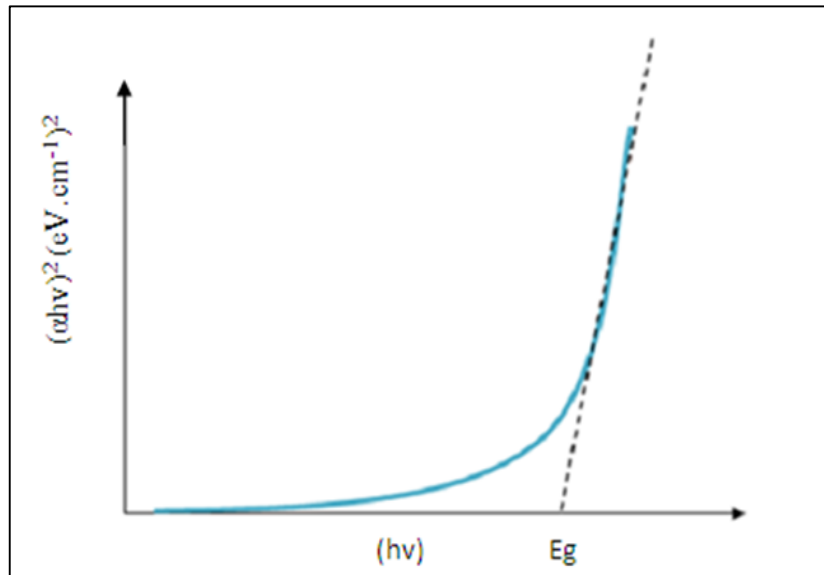


Figure III.8 Détermination de E_g .

III.3.4 Caractérisation électrique avec méthode de sonde à quatre points

À l'aide d'un résistivimètre à quatre points, des mesures électriques sont effectuées comme nous le montre la figure III.9. La sonde comprend quatre contacts alignés et régulièrement espacés. Un courant I est appliqué par une source circulant à travers les bornes externes, tandis que la tension U est mesurée aux bornes des deux pointes internes. Cette méthode permet de s'affranchir des résistances parasites de contact entre les pointes et le

matériau. Par cette technique, on montre que dans le cas des couches minces, la résistance carrée R_{Shit} et la résistivité ρ (exprimées respectivement en Ω et $\Omega.cm$) sont données par les relations suivantes [27]:

$$R_{Shit} = \frac{\pi V}{\ln 2 I} \quad \text{III.9}$$

$$\rho = \left(\frac{\pi V}{\ln 2 I} \right) d = R_S d \quad \text{III.10}$$

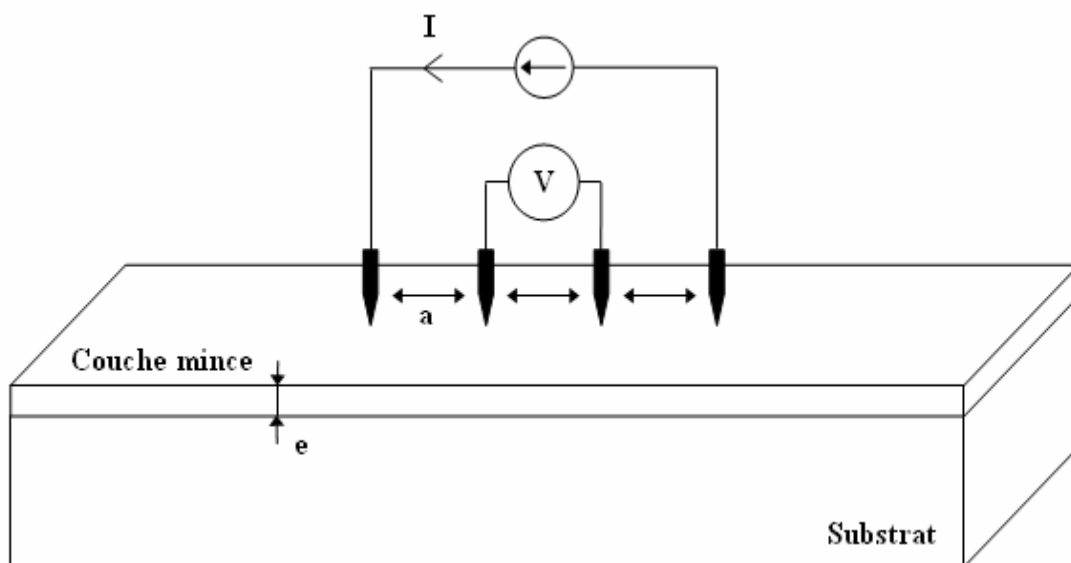


Figure III.9 Schéma d'un dispositif à quatre pointes [20].

Références bibliographiques

- [1] F. Z. Kherchaoui, Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO :Al et ZnO :Al/TiO₂, Thèse doctorat, Université M'Hamed Bougara Boumerdes, Algérie (2012).
- [2] A. Benaboud, Etude des propriétés optiques, morphologiques, et photocatalytiques des couches minces de l'oxyde zinc « ZnO » dopé au Fer, Thèse doctorat, Université Larbi Ben M'hidi Oum Elbouaghi, Algérie (2018).
- [3] V.A. Coleman, C. Jagadish, Chapter 1 - Basic Properties and Applications of ZnO, Zinc Oxide Bulk Thin Films and Nanostructures Processing, Properties and Applications, 1–20 (2006).
- [4] T. Saidani, Elaboration et Caractérisation de Couches Minces ZnO, Thèse doctorat, Université Larbi Ben M'hidi- Oum Elbouaghi, Algérie (2017).
- [5] A. Mahroug, Etude des couches minces d'Oxyde de Zinc dopé Aluminium et Cobalt élaborées par le technique sol gel-spin coating; Application à la photodétection et au photocourant, Thèse doctorat, Université de Constantine, Algérie (2015).
- [6] A. Aldrin, Preparation and characterization of certain II-VI, I-III-VI₂ semiconductor thin films and transparent conducting oxides, Thèse doctorat, Cochin University of Science and Technology, Kerala, India (2004).
- [7] M. Dahnoun, Preparation and characterization of Titanium dioxide and Zinc oxide thin films via Sol-Gel (spin coating) technique for optoelectronic applications, Thèse doctorat, Université Mohamed Khider - Biskra, Algérie (2020).
- [8] Y. Larbah, Elaboration et caractérisation des couches minces conductrices et transparentes pour les cellules solaire de type TCO/ZnS/CIS, Thèse de magister, Université d'Oran, Algérie (2011).
- [9] B. D. Cullity, S. R. Stock, Elements of X-ray Diffraction, 3eme Edition. Prentice-Hall (2001).
- [10] P. V. Raghavendra, J. S. Bhat, N. G. Deshpande, Enhancement of photoluminescence in Sr doped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis, Mat. Sci. Semicon. Proc. 68 262-269 (2017).

- [11] X. Meng, W. Zheng, B. Han, S. L. Junping, C. F. Yang, J. Nan, Y. Wang, Optical and electrical properties of H and V co-doped ZnO films sputtered at room temperature, *Optik*, 128 297-303 (2017).
- [12] S. Venkatachalam, Y. Kanno, Preparation and characterization of nano and microcrystalline ZnO thin films by PLD, *Current Applied Physics* 9, 1232–1236 (2009).
- [13] R. M. Pearson, R. Melotti, J. Heron, C. Joinson, A. Stein, P. G0 Ramchandani, J. Evans, Disruption to the development of maternal responsiveness, The impact of prenatal pression on mother–infant interactions, *Infant Behavior and Development*, 35 613-626 (1974).
- [14] R. Ghosh, G. K. Paul, D. Basak, Effect of thermal annealing treatment on structural, electrical and optical properties of transparent sol–gel ZnO thin films, *Materials research bulletin*, 40 1905-1914 (2005).
- [15] K. Salim, Amélioration des propriétés électriques et optiques des couches minces de ZnO destinées aux applications photovoltaïques, Thèse doctorat, Université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbès, Algérie (2020).
- [16] T. Brouri, Élaboration et étude des propriétés électriques de couches minces et de nanofils de ZnO, Thèse doctorat, Université Paris-Est, Français (2011).
- [17] E. Ruska, The Early Development of Electron Lenses and Electron Microscopy, *Microsc. Acta. Suppl.*, 1-140 (1980).
- [18] M. Knoll, Berechnungsgrundlagen und neuere Ausführungsformen des Kathodenstrahloszillographen. (The basis of design and new forms of construction of the cathode ray oscillograph.) Manuscript of a lecture in the Cranz-Colloquium at the Technological University of Berlin, 1-26 (1931).
- [19] D. Mencanaglia, Influence de l'hydrogène sur les propriétés de transport électronique, la densité et la cinétique des états profonds dans le silicium amorphe élaboré par pulvérisation cathodique, Thèse doctorat, Paris, France (1987).
- [20] S. Benramache, Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium, Thèse doctorat, Université Mohamed khieder – Biskra, Algérie (2012).
- [21] S. Chelouche, Propriétés des fenêtres optiques ZnO:Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS, Thèse doctorat, Université Ferhat Abbas de Sétif, Algérie (2012).

- [22] R. Swanepoel, Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon, *Journal of Physics E: scientific instruments*, 16 1214 (1983).
- [23] A. Bedia, Synthèse et caractérisation des nanostructures d'oxyde de zinc (ZnO) pour des dispositifs a applications biomédicales, Thèse doctorat, Université abou bakr belkaïd de Tlemcen, Algérie (2015).
- [24] S. Kasap, P. Capper, *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, Springer Science and Business Media, (2006).
- [25] J. Tauc., R. Grigorovici., A. Vancu, Optical properties and electronic structure of amorphous germanium, *Physica Status Solidi (B)*, 15 627- 637 (1966).
- [26] D. Beena., K. J. Lethy., R. Vinodkumar., V. P. Pillai, V. Ganesan., D. M. Phase, S. K. Sudheer, Effect of substrate temperature on structural, optical and electrical properties of pulsed laser ablated nanostructured indium oxide films, *Applied Surface Science*, 255 8334-8342 (2009).
- [27] P.R. Somani, S. Radhakrishnan, Electrochromic materials and devices: Present and future, *Materials Chemistry and Physics*, 77 117-133 (2003).

Chapitre IV :
Résultats et discussions

Dans ce chapitre, nous allons exposer les résultats de caractérisations structurales, morphologiques, optiques, et électriques pour les couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) non dopées et dopées par l'aluminium et préparées avec la technique sol-gel et déposées avec dip-coating sur des substrats de verre.

Nous avons élaboré plusieurs séries d'échantillons en variant la température de séchage, la méthode de traitement thermique, le nombre de couches déposées et la concentration de dopage.

Pour étudier les propriétés des couches minces, différentes techniques de caractérisation ont été utilisées:

La diffraction des rayons X (DRX) pour les caractéristiques structurales, en utilisant le diffractomètre "MiniFlex 300/600 +, 150", avec un rayonnement monochromatique $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406\text{\AA}$) dans l'intervalle 2θ ($20^\circ - 80^\circ$).

Le microscope électronique à balayage (MEB), "Thermo Fisher (EX FEI) Prisma EX", pour les caractéristiques morphologiques.

Le spectrophotomètre UV-Visible "EVOLUTION 220 UV-Visible Spectrophotomètre" pour les propriétés optiques dans la plage spectrale (300-800) nm.

Et finalement, la méthode des quatre points pour les propriétés électriques, en utilisant l'appareil "KEYSIGHT. B1500A Opt A5F".

Nous avons testé l'adhérence des couches minces préparées. Nous avons utilisé le test du Scotch, où nous avons appliqué du ruban adhésif sur les échantillons préparés puis l'avons retiré avec force sans observer d'altération des couches minces. Cela indique que l'adhérence est bonne.

IV.1. Effet de la température de séchage

IV.1.1. Caractérisation structurale

Les structures cristallines des couches minces ont été identifiées à l'aide de la diffraction des rayons X (DRX).

La figure IV.1 représente la diffraction des rayons X (DRX) de couches minces préparées à différentes températures de séchage (180°C, 300°C, et 350°C), le nombre de couches est constant (15 couches).

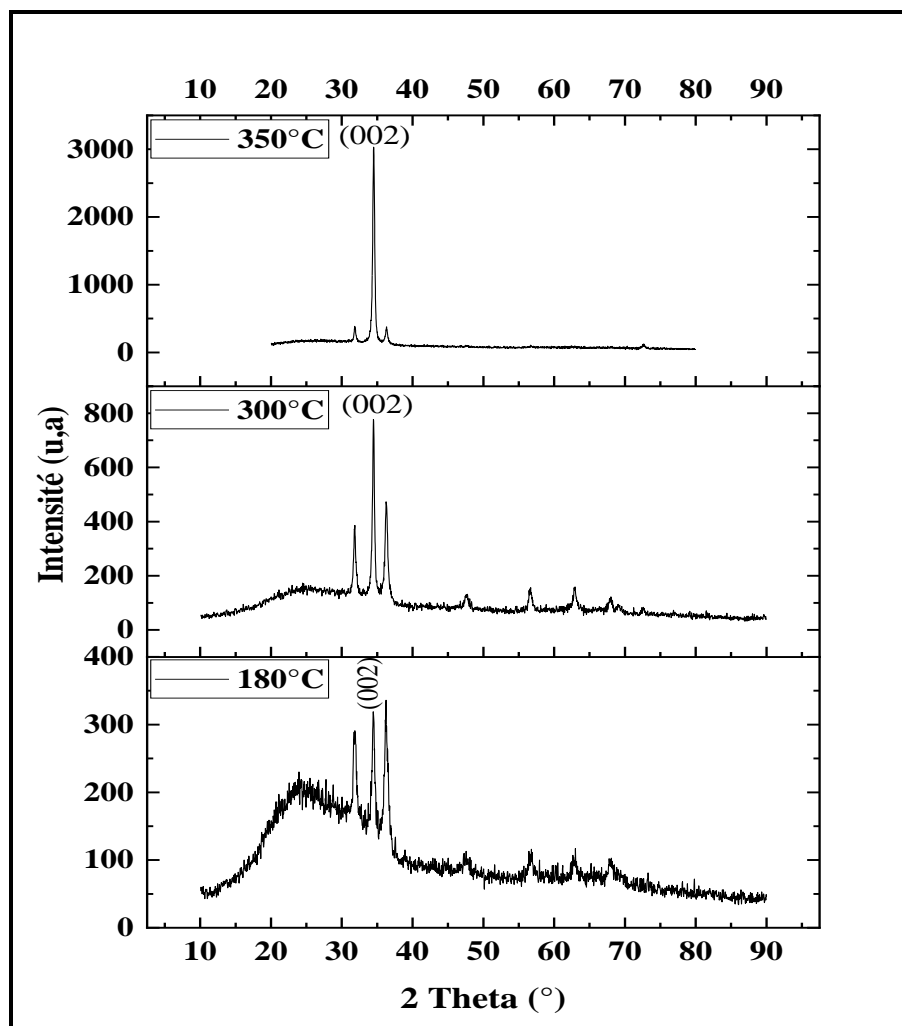


Figure IV.1 Diffraction des rayons X (DRX) des couches minces de ZnO préparé à différentes températures de séchage (180°C, 300°C, et 350°C)

La comparaison des spectres DRX avec la base de données JCPDS [00-036-1451] du programme « HighScore Plus » (la figur IV.2) montre que les couches obtenus sont polycristalline et appartient aux ZnO. Ce dernier se cristallise dans la structure hexagonale wurtzite ZnO.

On constate une augmentation de L'intensité des pics avec la température de séchage. Le pic [002] est une direction privilégiée et les couche montrent une bonne cristallinité selon la direction 'OZ'.

L'augmentation de la température peut être améliorée la cristallinité et augmente la taille moyenne des grains, ce qui entraîne moins de défauts et moins de contraintes dans les films [1]. Les résultats sont présentés dans le tableau IV.1, et la figure IV.4.

La taille moyenne des grains au pic (002) a été déterminée à l'aide de la formule de Scherer [2] :

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

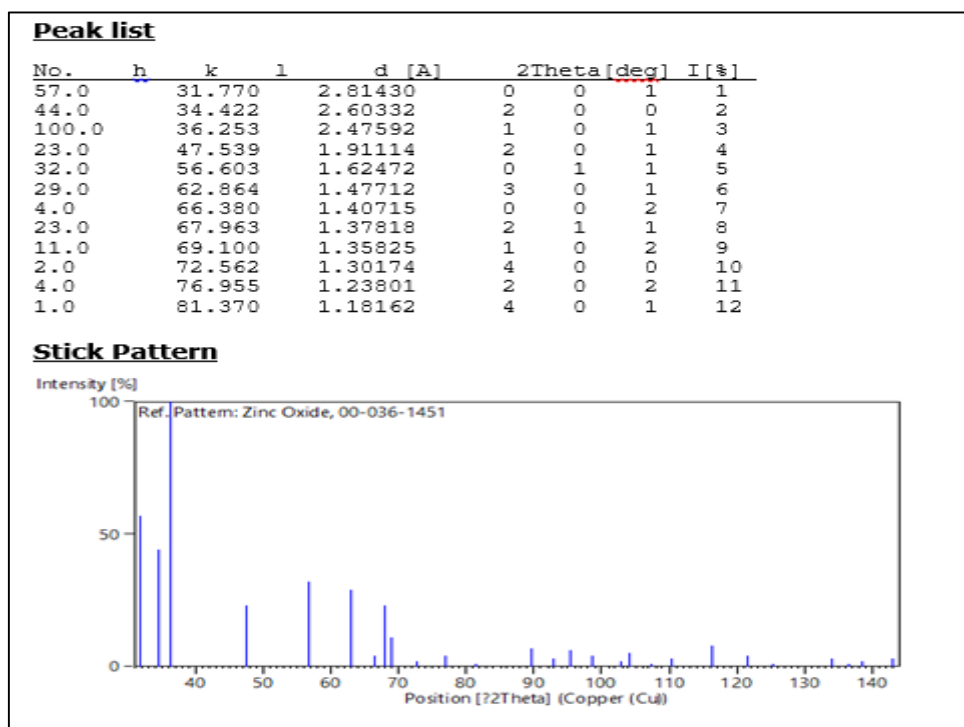


Figure IV.2 Spectres DRX du la base de données JCPDS [00-036-1451] de ZnO

Table IV.1 Les paramètres structuraux des couches minces de ZnO préparés à différentes températures de séchage (180°C, 300°C, et 350°C), et les valeurs de la fiche ASTM.

Températures	(hkl)	Position Pics 2θ (°)	FHWM β (°)	Taille des grains D (Å)	a (Å)	c (Å)
180°C	002	34.45	0.57	146.03	3.188	5.206
300°C	002	34.447	0.30	277.46	3.188	5.207
350°C	002	34.477	0.287	290.05	3.188	5.207
Fiche ASTM	002	34.422	-	-	3.249	5.206

À partir du tableau IV.1, nous remarquons un léger décalage dans la position des pics des échantillons par rapport à la position des pics des données du fichier ASTM. Ce décalage on peut l'expliqué par l'existence des contraintes de compression qu'implique la déformation de la maille élémentaire, mais ce décalage est presque négligeable [3].

On a confirmé ce résultat par le calcul de la valeur des paramètres « a » et « c », Où nous remarquons un léger changement dans la valeur du paramètre « a ».

En revanche, en comparant les paramètres de la maille de nos échantillons, nous constatons qu'ils ne dépendent pas à la température de séchage.

IV.1.2. Caractérisation optique

Les propriétés optiques des couches minces ont été identifiées à l'aide de la spectrophotométrie UV-VIS.

La figure IV.3 représente la transmission des couches minces de ZnO préparé à différentes températures de séchage (180°C, 300°C, et 350°C), le nombre de couches est constant (15 couches).

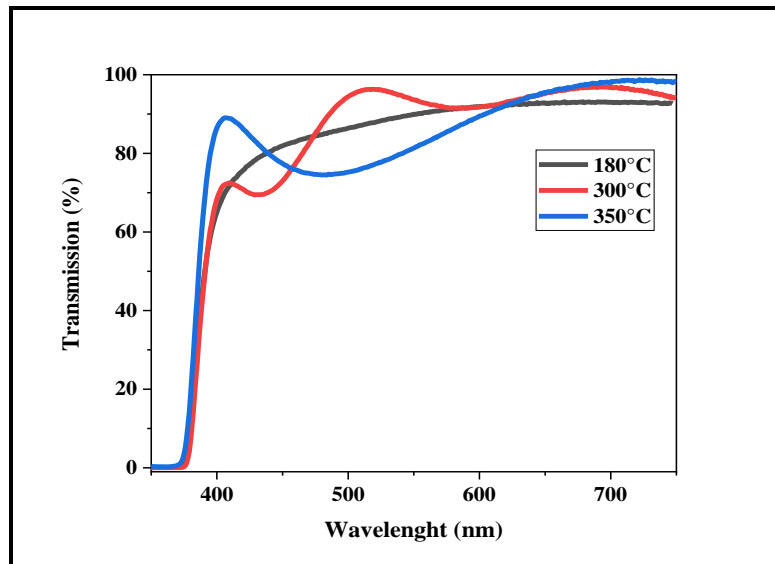


Figure IV.3 La transmission des couches minces de ZnO préparé à différentes températures de séchage (180°C, 300°C, et 350°C)

On note que tous les films ont une transmission typique plus de 85 % dans la région visible. Le tableau IV.2 présente la variation de la bande interdite énergétique des couches minces de ZnO à différentes températures de séchage. Nous observons que les valeurs de la bande interdite diminuent avec l'augmentation de la température (la figure IV.4). Cela pourrait être dû à la réduction des défauts, tels que le nombre des lacunes d'oxygène ; L'augmentation de la température réduira les lacunes d'oxygène, ce qui entraînera une bande de conduction à concentration de porteurs plus faible [4]. La diminution de la bande interdite peut être aussi expliquer par la diminution des nombre des grains, c'est-à-dire l'augmentation de la taille des grains avec la température de séchage. Cette interprétation est confirme les résultats obtenus avec DRX au paragraphe ci-dessus.

Tableau IV.2 La bande interdite d'énergie des couches minces de ZnO à différentes températures.

Températures (°C)	Bande interdite (eV)
180	3.36
300	3.34
350	3.32

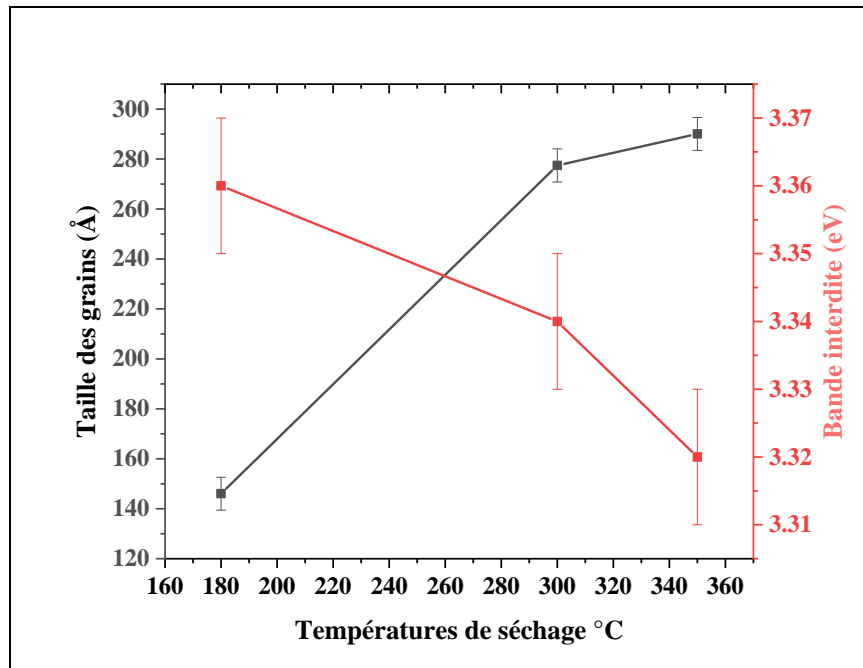


Figure IV.4 Variation de la taille des grains et de la résistivité des couches minces en fonction de la température de séchage.

IV.2. Effet de l'épaisseur des couches et la technique de recuit

IV.2.1. Caractérisation structurale

La Figure IV.5 montre les spectres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO pures pour différentes épaisseurs et recuit par deux voies :

A : Recuit par choc thermique : où les échantillons sont exposés directement à la température 500°C dans un four à moufle.

B : Recuit par augmentation progressive de la température : Dans cette voie, on a augmenté la température progressivement à partir de la température ambiante jusqu'à 500°C, avec une vitesse 10°C/minute.

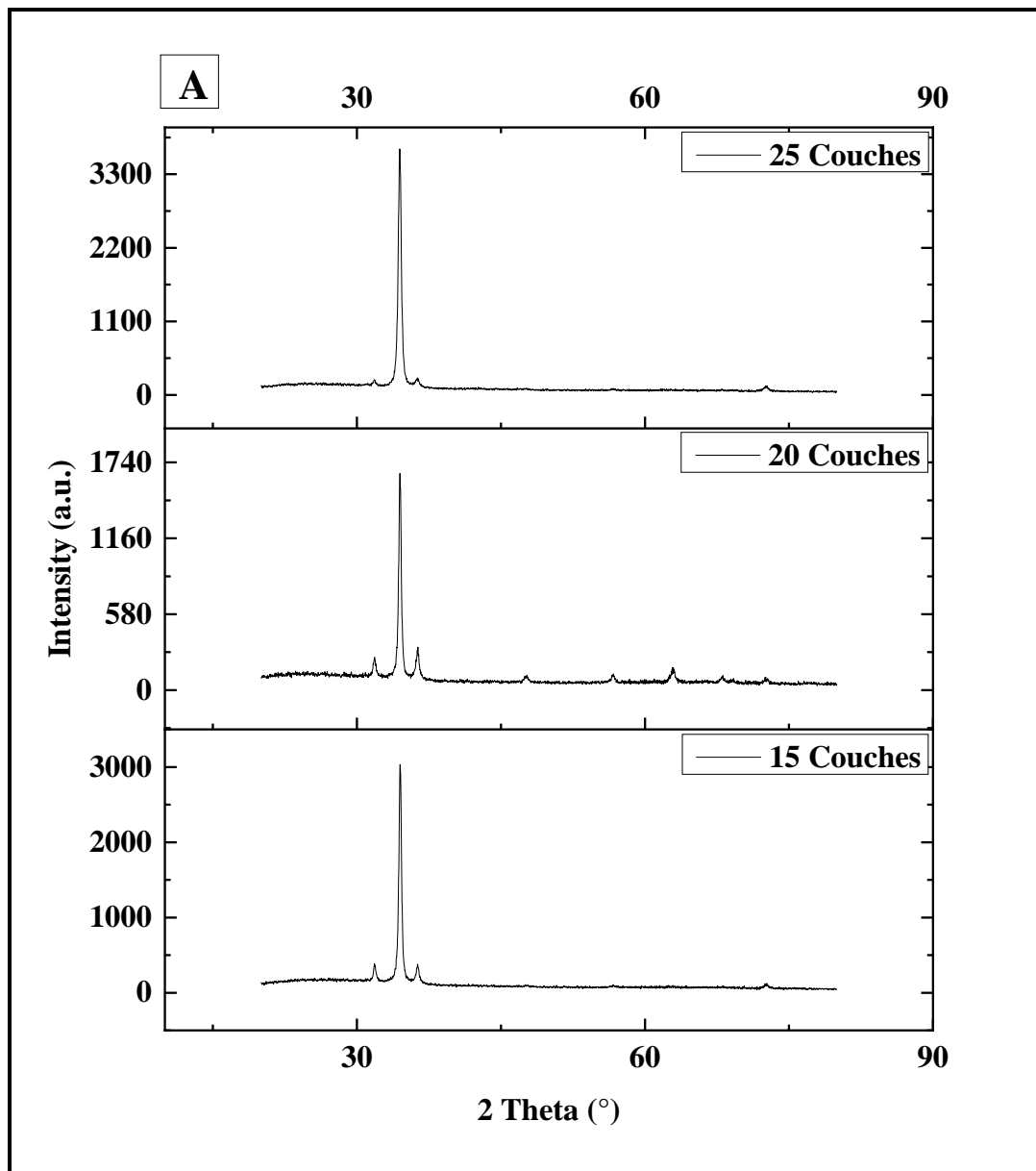


Figure IV.5. a: Diffraction des rayons X des couches minces de ZnO pour différentes épaisseurs et recuits par chauffage thermique progressif.

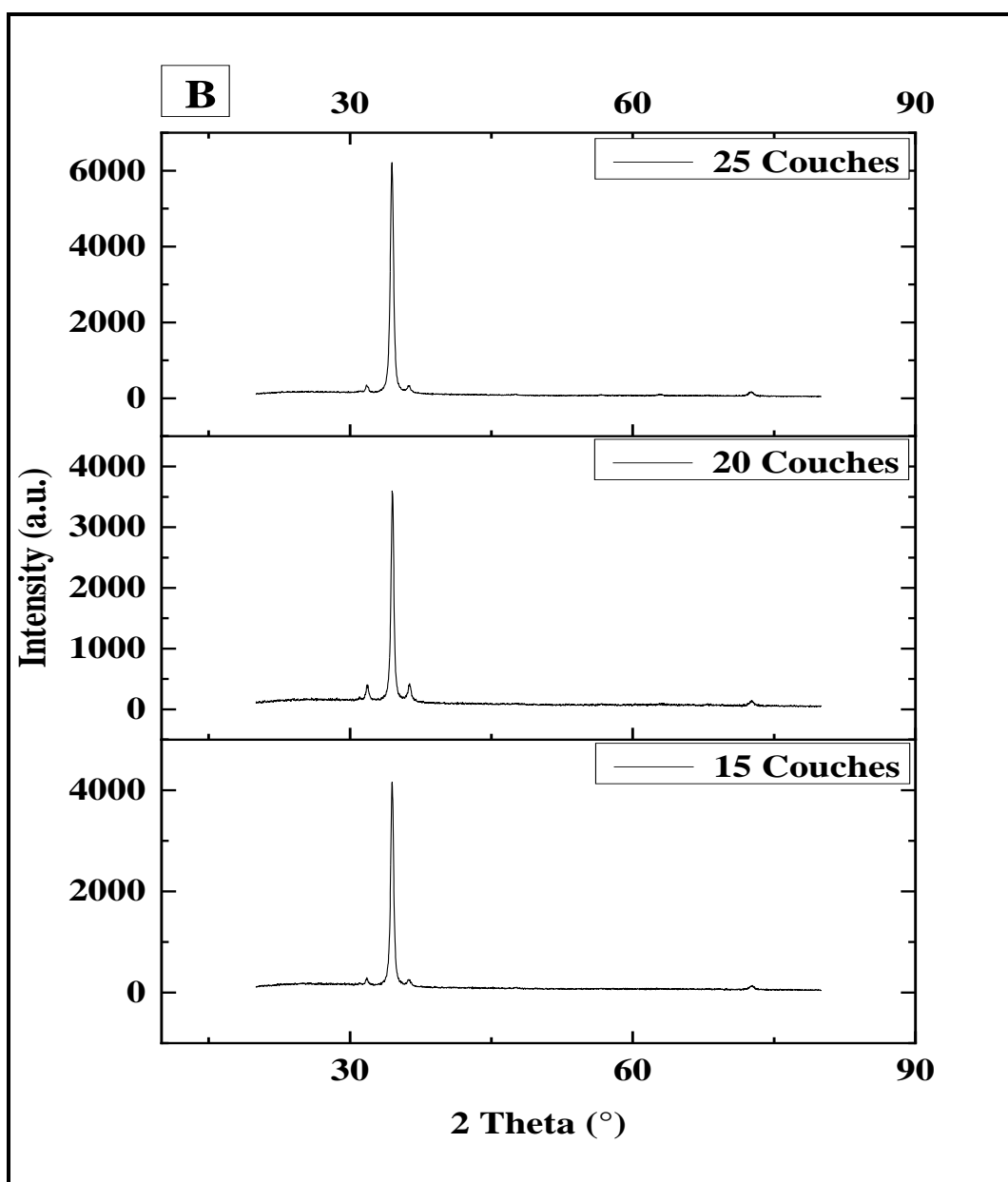


Figure IV.5. b: Diffraction des rayons X des couches minces de ZnO pour différentes épaisseurs et recuits par choc thermique.

La comparaison des spectres DRX avec la base de données JCPDS [00-036-1451] du programme « HighScore Plus » (la figure IV.2) montre que les couches obtenues sont polycristallines et appartiennent au ZnO. Ce dernier se cristallise dans la structure hexagonale wurtzite ZnO. Le pic (002) présente une intensité plus élevée pour tous les films, ce qui indique une orientation préférentielle selon l'axe c. Les grains ont une direction de croissance préférée le long de la direction [002], probablement car elle a une énergie de surface plus faible [5-8].

Pour les échantillons recuits par choc thermique, l'intensité des pics est plus grande et la taille des grains est plus faible par rapport aux échantillons recuits par chauffage thermique progressif. De plus, l'intensité des pics augmente avec l'épaisseur des films, par contre la taille des grains diminue avec elle dans les deux modes de recuit. La plus petite taille des grains a été enregistrée pour le nombre des couches 25 dans les deux modes de recuit. On a enregistré 25,4 nm pour le recuit progressif et 23,4 nm pour le recuit par choc (Figure IV.6). La diminution de la taille des grains pour les films recuit avec choc thermique peut être expliquée par les réactions brusques à la surface.

Par conséquent, une grande épaisseur, enregistrée pour un recuit choc, conduit à améliorer la cristallisation du film. Ces résultats concordent avec les études précédentes sur le ZnO [9-11].

Les valeurs des paramètres structurales des couches minces de ZnO pures avec différentes épaisseurs de film recuites progressivement, et recuit choc sont regroupées dans le tableau IV.3.

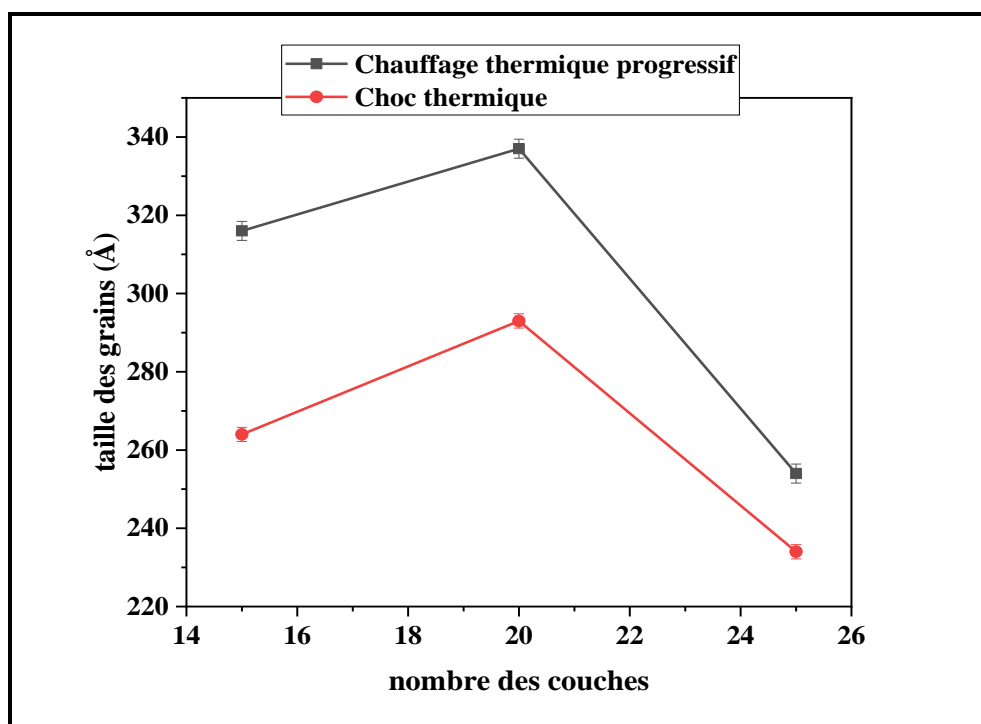


Figure IV.6 Variation de la taille des grains en fonction du nombre des couches.

À partir du tableau IV.3 ci-dessous, nous remarquons un très faible décalage dans les valeurs des pics des spectres DRX, dans l'ordre de (0,047 degrés). Ceci exprime la très faible variation des valeurs des paramètres « a » et « c » dans les deux étapes du recuit.

Tableau IV.3 Les paramètres structurels des couches minces de ZnO pures.

	Paramètre	15 Couches	20 Couches	25 Couches
	(hkl)	(002)	(002)	(002)
recuit progressivement	Position Pics 2 θ (°)	34,477	34,457	34,434
	FHWM β (°)	0,290	0,274	0,354
	Intensité (a.u.)	3022	1650	3665
	Taille des grains D (Å)	316	337	254
	Lattice strain [%]	0,406	0,384	0,497
	a (Å)	3.183	3.185	3.187
	c (Å)	5.198	5.201	5.204
	recuit par choc	Position Pics 2 θ (°)	34,444	34,471
FHWM β (°)		0,342	0,311	0,382
Intensité (a.u.)		4141	3582	6190
Taille des grains D (Å)		264	293	234
Lattice strain [%]		0,480	0,436	0,537
a (Å)		3.186	3.183	3.188
c (Å)		5.203	5.199	5.206

IV.2.2. Caractérisation morphologique

La Figure IV.7 présente la morphologie des couches minces de ZnO pur. Les images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) révèlent que les couches minces présentent une texture uniforme de nanofibres.

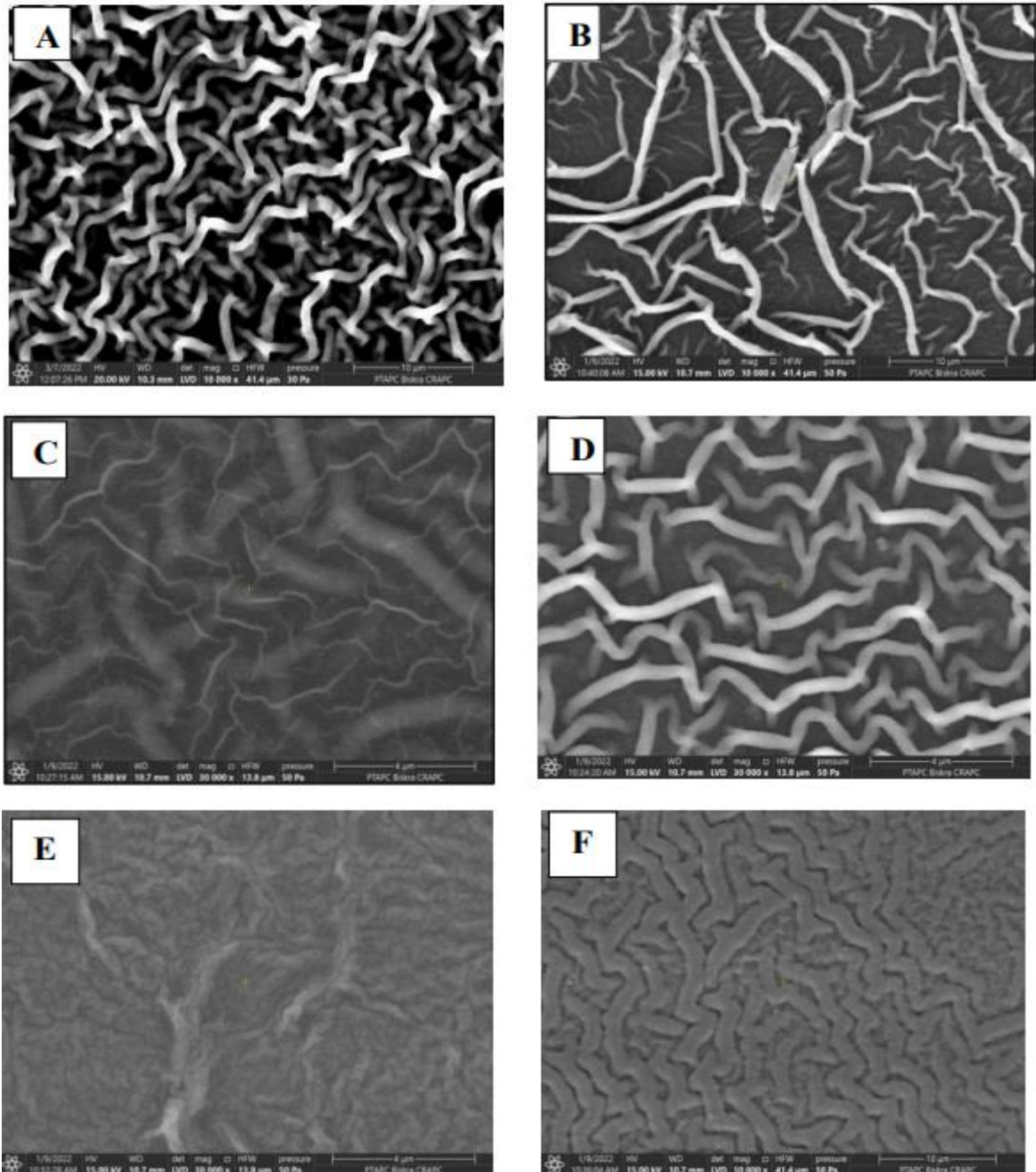


Figure IV.7 Images en microscopie électronique à balayage (MEB) des échantillons de différentes épaisseurs qui ont été recuits par :

(A, C, E) Recuit progressif, (B, D, F) recuit choc.

Le diamètre des fibres des films préparés par recuit choc varie entre 100 nm et 327 nm. Cependant, ceux préparés par recuit progressif est compris entre 63 nm et 762 nm.

La formation des fibres dans les films est peut attribuée à la contraction thermique du substrat pendant le processus de refroidissement [7], ces fibres deviennent plus prononcées à mesure que l'épaisseur des films augmente. Cette morphologie de surface est en accord avec les attentes pour les couches minces de ZnO préparés par la technique sol-gel.

Selon Scherer [12], la perte de groupes alcoxy ou hydroxy à partir de la solution précurseur pendant le processus de recuite peut conduire à ce type de morphologie de surface. La structure en nanofibres de ZnO a également été observée dans des travaux précédents [7, 11, 13, 14], en utilisant la méthode sol-gel.

Ces résultats confortent les résultats de DRX, qui ont montré que la taille des grains était plus faible lors du recuit thermique en choc par rapport au recuit thermique progressif, et que la diminution de la taille des grains augmente avec l'épaisseur des films.

IV.2.3. Caractérisation optique

La figure IV.8 montre la transmission des films minces de ZnO avec différentes épaisseurs et recuits par deux méthodes différentes, dans la plage de longueurs d'onde de 300 à 800 nm

La figure montre que tous les films ont une transmission élevée plus de 90 % dans la région visible. Ceci peut être attribué à la diminution de la diffusion optique [5] pour les couches minces de ZnO qui est fortement orienté le long de l'axe c.

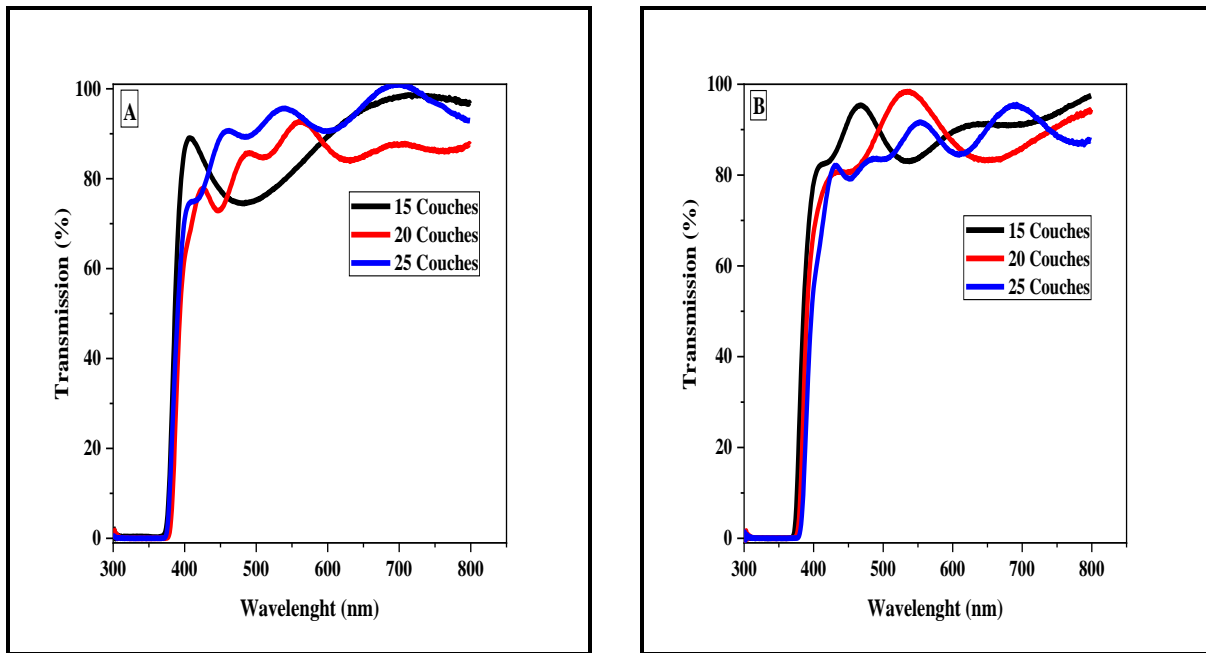


Figure IV.8 La transmission des couches minces de ZnO de différentes épaisseurs et recuits par : (A) chauffage thermique progressif, (B) choc thermique.

Les spectres montrent également que les films recuits par le choc thermique présentent une meilleure perméabilité uniforme que les films recuits par le gradient thermique; ce résultat peut être attribué au fait que les films recuits par le choc thermique sont plus denses et ont une meilleure qualité cristalline.

À mesure que l'épaisseur des couches augmente, on observe un léger déplacement du bord d'absorption vers des longueurs d'onde plus longues. Ce phénomène peut être expliqué par la réduction de la concentration de porteurs de charge, liée à la fois à la taille des grains et à l'amélioration de la qualité de cristallisation [15].

La bande interdite a été calculée en utilisant l'équation de Tauc [16].

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad \text{IV. 2}$$

Les valeurs de la bande interdite optique sont indiquées dans le tableau IV.4. Nous remarquons que la bande interdite des films diminue avec l'augmentation de l'épaisseur. De plus, la bande interdite diminue pour les films recuits par choc thermique par rapport à ceux recuits de manière progressive. Cela peut être attribuer au changement de la tension le long de l'axe c [17,18].

En général, les variations d'énergie de bande interdite des couches minces de ZnO sont liées aux changements de taille de cristallite, de contraintes internes et/ou de concentration en porteurs libres [6].

L'épaisseur des échantillons a été calculée selon la méthode Swanepoel [19]:

$$d = \frac{\lambda_1 \cdot \lambda_2}{2[(\lambda_2 \cdot n_1) - (\lambda_1 \cdot n_2)]} \quad \text{IV.}$$

Tableau IV.4 Les valeurs de bande interdite optique et la résistivité électrique des couches minces de ZnO.

	Paramètre	15 Couches	20 Couches	25 Couches
<u>recuit progressivement</u>	Eg (eV)	3.282	3.264	3.251
	Épaisseur (nm)	130.74	289.49	481.50
	Résistivité (Ω.cm)	5.908	9.828	10.499
<u>recuit par choc</u>	Eg (eV)	3.270	3.264	3.245
	Épaisseur (nm)	189.31	208.53	422.43
	Résistivité (Ω.cm)	7.974	4.535	1.296

IV.2.4. Caractérisation électrique

Pour étudier la résistivité électrique des films, On a utilisé la méthode à quatre points.

Dans un matériau polycristallin, la résistivité et la mobilité du film déposé sont grandement influencées par la taille des grains [10].

Une modulation de la résistivité peut être obtenue soit par le dopage d'éléments du groupe III, soit par un traitement de recuit [20–22].

Le tableau précédent (Tableau IV.4) montre que la résistivité augmente avec l'augmentation de l'épaisseur pour les échantillons qui ont été recuits selon un processus thermique progressif. En revanche, la résistivité diminue avec l'augmentation de l'épaisseur pour les échantillons recuits dans des conditions de choc thermique, ce qui est évident sur la figure IV.9. Cela s'explique par le fait que le traitement par choc thermique augmente la mobilité des porteurs de charge et confère aux couches minces une meilleure qualité cristalline, ce qui influe positivement sur les propriétés optiques et électriques.

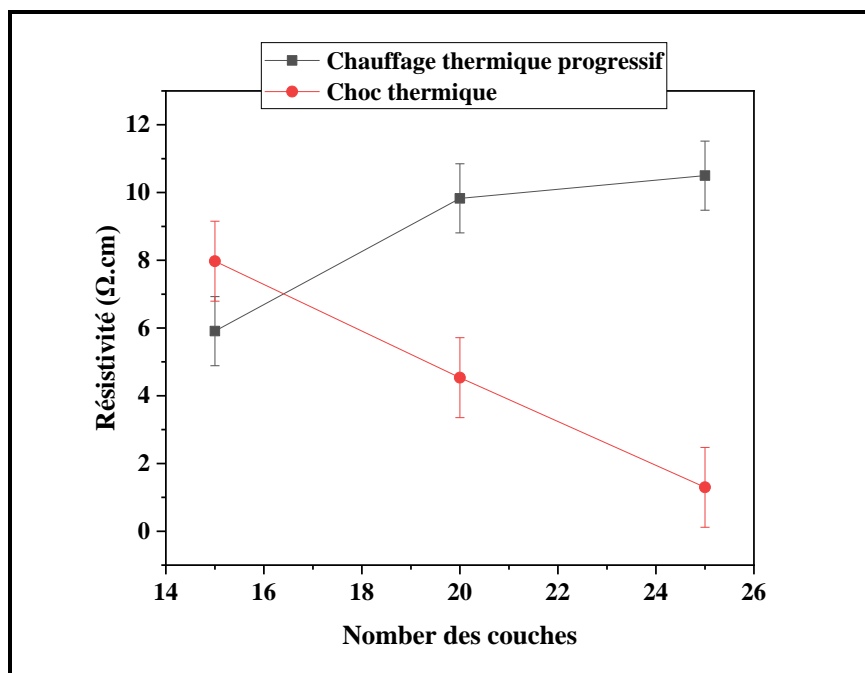
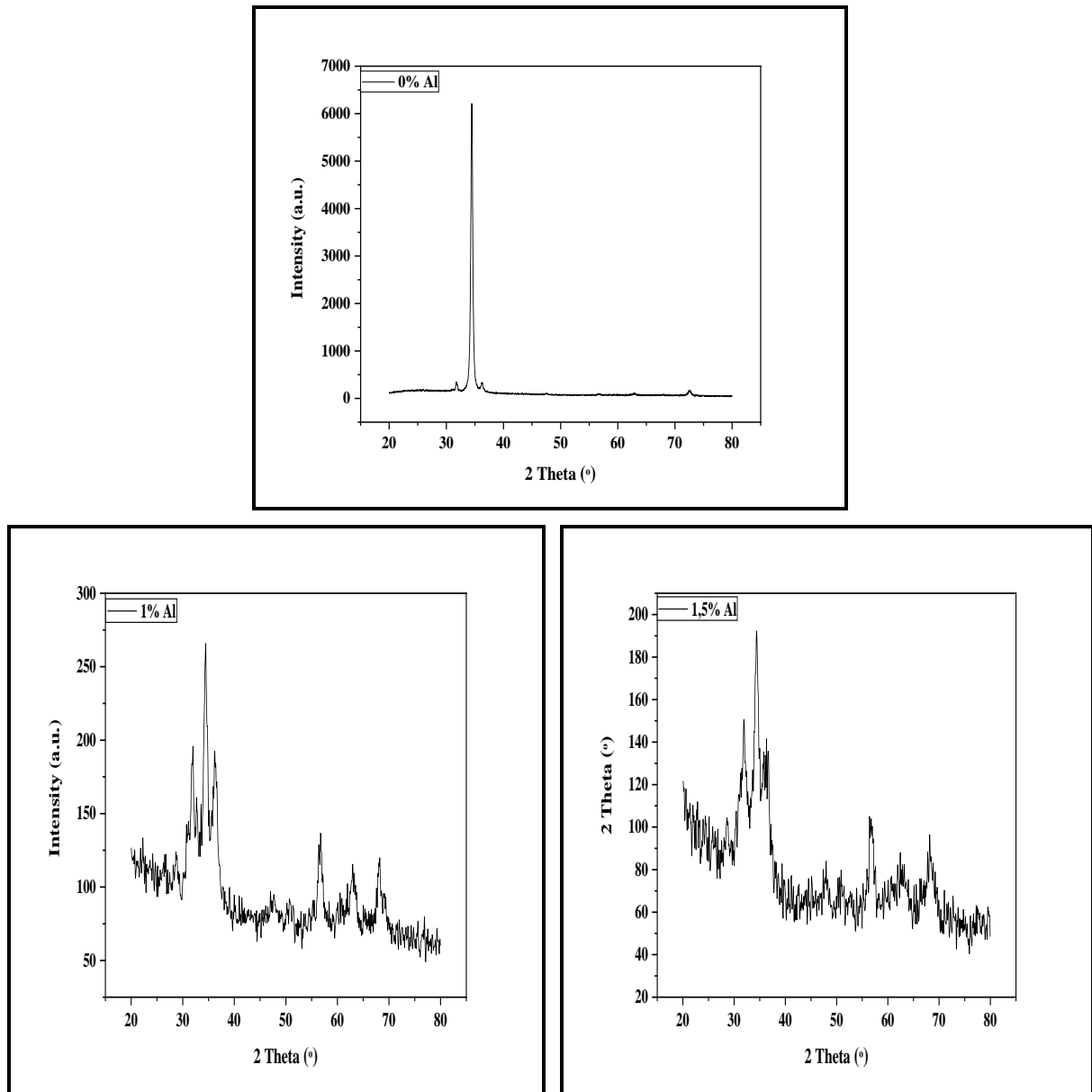


Figure IV.9 Variation de la resistivity en fonction du nombre des couches.

IV.3. L'effet du dopage à l'aluminium

IV.3.1. Caractérisation structurale

La Figure IV.10 présente différents spectres de diffraction des rayons X de couches minces de ZnO préparés avec des concentrations variables du dopage d'aluminium (Al), le nombre de couches est constant (25 couches).



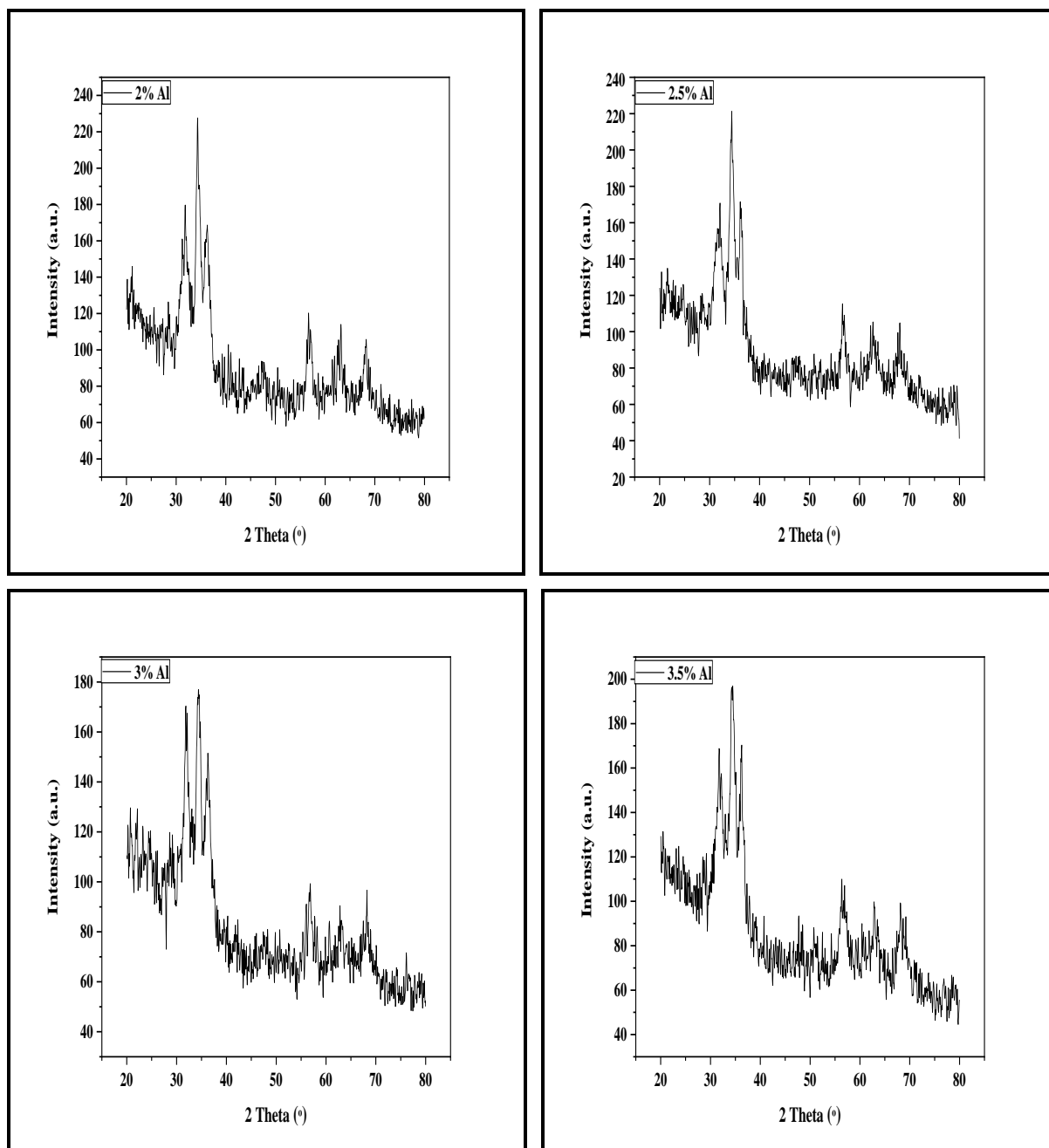


Figure IV.10 Spectre de diffraction des rayons X (DRX) des couches minces de ZnO dopés à l'aluminium

La comparaison des spectres DRX avec la base de données JCPDS [00-036-1451] du programme « HighScore Plus » (la figur IV.2) montre que les couches obtenus sont polycristalline et appartient aux ZnO. Ce dernier se cristallise dans la structure hexagonale wurtzite ZnO.

Les pics de diffraction détectés aux plans (100), (101), (002) et (110) sont typiques de cette structure [23]. Le plan de croissance prédominant pour tous les échantillons correspond au plan (002). Ces résultats concordent avec des études antérieures portant sur le ZnO [24,25].

À mesure que la proportion d'aluminium utilisée pour le dopage augmente, il se produit une diminution dans l'intensité des pics cristallins et une augmentation dans la largeur à mi-hauteur de ces pics. Cela peut indiquer un niveau de cristallinité moindre [26]. Une situation similaire a été observée par Muiva et al [27]. Dans le cas des couches minces de ZnO dopées à l'aluminium, créées par pyrolyse par pulvérisation. Ils ont noté qu'une concentration plus élevée d'aluminium entraînait une distribution aléatoire de l'orientation cristalline, ce qui se traduisait par une diminution de l'intensité du pic (002) à mesure que la teneur en dopant augmentait.

Les propriétés structurales des échantillons analysés ont été présentées dans le Tableau IV.5. Nous remarquons que la taille des grains diminue avec l'augmentation de la concentration en Al, et cela est très évident dans la Figure IV.11. Ce dernier résultat peut être expliqué par un changement de la forme de la structure, où une structure faiblement cristalline a été obtenue, comme observé dans d'autres rapports tels que M. Yilmaz et al [28], et T. Jannane et al [23]. La réduction de la taille des grains est due à la substitution des ions Al^{+3} , qui ont un rayon atomique plus petit ($r_{Al^{+3}} = 0,054$ nm) par rapport au rayon de l'ion Zn^{+2} ($r_{Zn^{+2}} = 0,074$ nm) [29]. La réduction de la maille élémentaire et par conséquent, la diminution de la taille des grains peuvent également être attribuées à la longueur de liaison covalente Al-O plus courte par rapport à la longueur de liaison Zn-O [30].

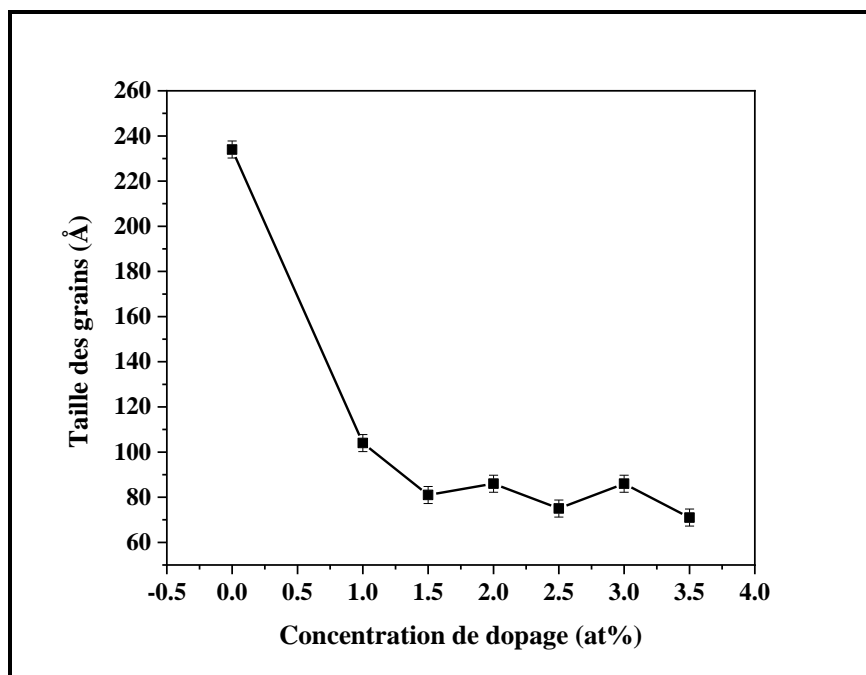


Figure IV.11 Variation de la taille des grains des couches minces Al-ZnO avec concentration dopée à l'aluminium.

Tableau IV.5 Les paramètres structuraux des couches minces de ZnO dopés à l'aluminium

Paramètre	(hkl)	Position Pics 2θ (°)	FHWM β (°)	d- espacement [Å]	Taille des grains D (Å)	a (Å)	c (Å)
0% Al	(002)	34,420	0,382	2.6034	234	3.188	5.206
1% Al	(002)	34,410	0,830	2.6042	104	3.189	5.208
1.5% Al	(002)	34,350	1,050	2.6086	81	3.194	5.217
2% Al	(002)	34,390	0,990	2.6056	86	3.191	5.211
2.5% Al	(002)	34,420	1,130	2.6034	75	3.188	5.206
3% Al	(002)	34,390	0,990	2.6056	86	3.191	5.211
3.5% Al	(002)	34,410	1,200	2.6042	71	3.189	5.211

IV.3.2. Caractérisation morphologique

La Figure IV.12 présente les images du microscope électronique à balayage (MEB) des couches minces dopées à l'aluminium. Nous avons remarqué que les couches minces présentent une structure de micro-tiges ridées. Cette structure est également observée par A. Handan [27], M. Yilmaz [28] et H. Sabah et al. [31].

Pour un échantillon non dopé, les micro-tiges sont plus concentrées à la surface, tandis que pour les échantillons dopés, les micro-tiges sont moins reliées à la surface du substrat. Nous avons constaté qu'avec l'augmentation du dopage à l'aluminium, la structure de l'échantillon a subi des modifications et le niveau de cristallisation a diminué, en particulier pour des dopages de 3 % et 3,5 %.

Cette découverte est en accord avec les résultats de la diffraction des rayons X (DRX). Cette morphologie de surface est conforme à ce que l'on peut attendre des couches minces de ZnO préparés par la technique sol-gel.

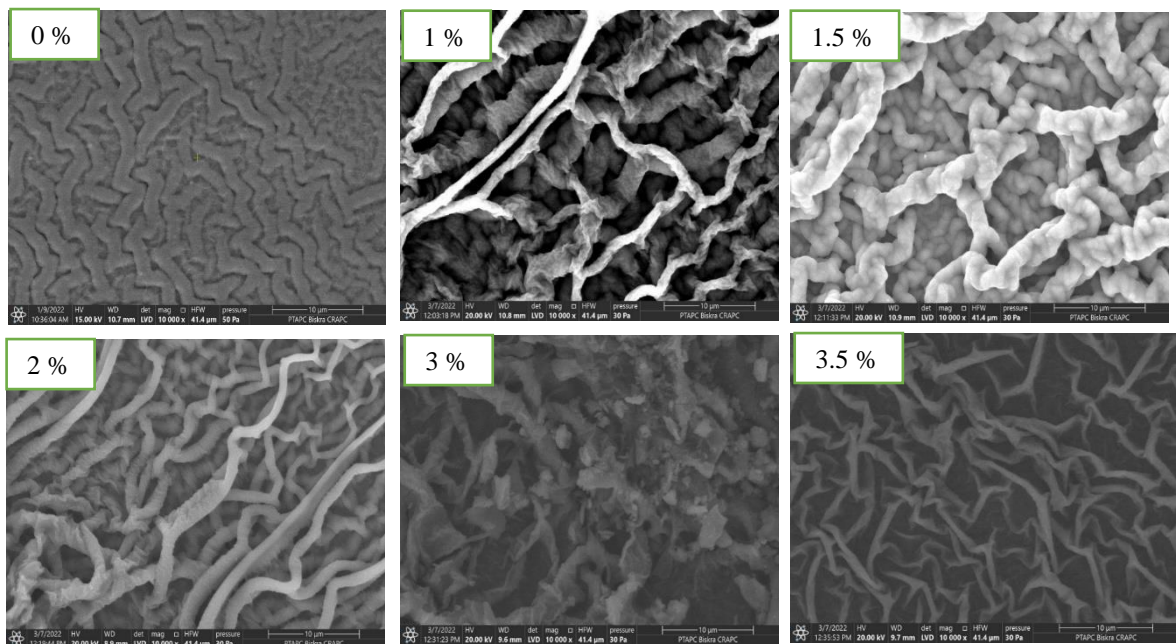


Figure IV.12 Images au microscope électronique à balayage (MEB) de couches minces dopées à l'aluminium.

IV.3.3. Caractérisation optique

Les propriétés optiques des échantillons ont été étudiées dans la plage de longueurs d'onde de 300 à 800 nm et à température ambiante. La Figure IV.13 illustre la transmittance des couches minces de ZnO dopé en Al (AZO), qui ont montré des valeurs élevées de transmittance supérieures à 90 % dans la région visible. Ceci est peut attribué à la bonne cristallisation des films et à la réduction de la porosité, réduisant ainsi la dispersion visuelle, cela confirme que les couches minces de ZnO dopé en Al sont des semi-conducteurs ayant une bonne transparence.

Le bord d'absorption net dans la plage de 360-400 nm et la présence de franges d'interférence indiquent la haute qualité cristalline des films préparés.

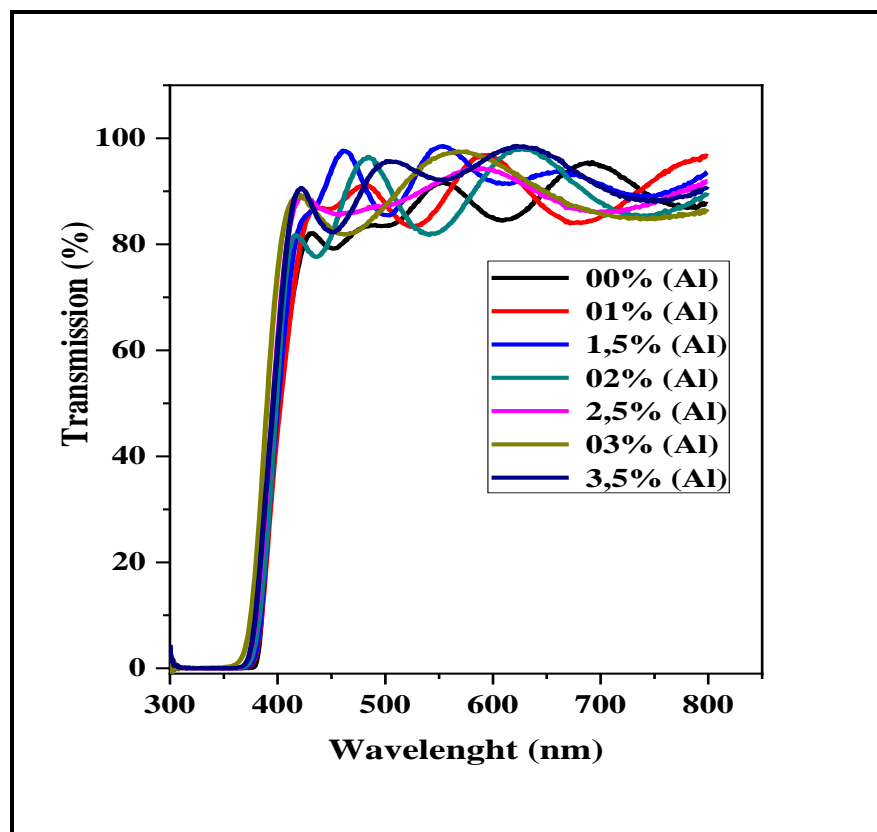
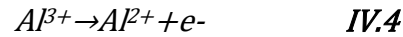


Figure IV.13 Spectres de transmission optique des couches minces Al-ZnO.

Le Tableau IV.6 démontre qu'à mesure que le taux d'aluminium augmente, la bande interdite des échantillons augmente également, cela est dû au dopage à l'aluminium qui entraîne une concentration plus élevée de porteurs de charge. Il est bien connu que le remplacement des ions Zn^{2+} par des ions Al^{3+} entraîne un électron libre supplémentaire [32], comme le montre l'équation :



L'augmentation de la concentration de porteurs libres entraîne la libération d'électrons qui remplissent les niveaux d'énergie faibles sous la bande de conduction. Ces électrons poussent le niveau de Fermi vers la bande de conduction, et élargissant ainsi la plage d'énergie interdite dans les couches minces de ZnO dopé en Al [6,33].

Tableau IV.6 Les valeurs de bande interdite optique et la résistivité électrique de Al-ZnO.

Paramètre	Eg (eV)	Épaisseur (nm)	Résistivité ($\Omega.cm$)
0% Al	3.245	422.43	1.296
1% Al	3.261	296.59	0.191
1.5% Al	3.266	356.98	0.519
2% Al	3.273	291.98	0.702
2.5% Al	3.277	292.00	0.854
3% Al	3.290	316.86	1.152
3.5% Al	3.301	502.42	1.261

IV.3.4. Caractérisation électrique

La caractérisation électrique des échantillons indique une bonne résistivité, comme le démontrent les résultats présentés dans le Tableau précédent (Tableau IV.6).

La résistivité ρ est donnée par la relation [34] :

$$\rho = \left(\frac{\pi V}{\ln 2 I} \right) d = R_s d \quad \text{IV.5}$$

Les données montrent que la résistivité des films dopés est inférieure à celle du film non dopé, et la résistivité la plus basse observée à une concentration d'aluminium de 1%. Cette diminution de la résistivité pourrait être attribuée à une l'augmentation de la concentration des porteurs de charge dans le matériau résultants de l'ajout d'aluminium, ce qui entraîne la formation de plus d'électrons de conduction.

Une augmentation de la concentration d'aluminium dans le ZnO de plus de 1% conduit à une augmentation de la résistivité (figure IV.14) en raison probablement de changements dans les propriétés structurales des films, tels qu'un l'augmentation des défauts, une diffusion par des impuretés ionisées [35] et des distorsions de réseau causées par une densité de dislocations élevée et des valeurs de microdéformation observées lors de l'analyse de diffraction des rayons X avec des niveaux plus élevés de dopage à l'aluminium.

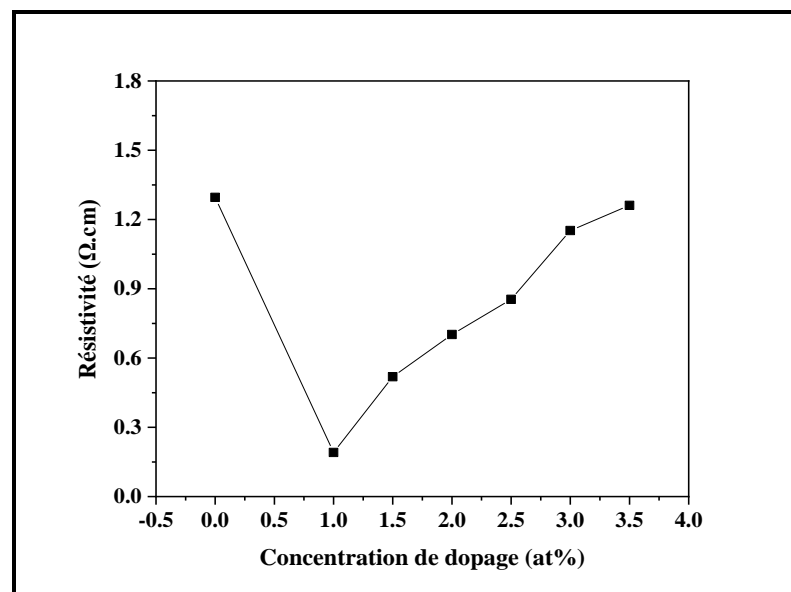


Figure IV.14 Variation de la résistivité des couches minces Al-ZnO avec concentration dopée à l'aluminium.

IV.4. Conclusion

Nous avons déposé avec succès des couches minces de ZnO non dopé et dopés en aluminium sur des substrats en verre avec la méthode sol gel et la technique Dip-coating. La conformité de l'adhérence a été vérifiée par le test au Scotch, qui a donné de bons résultats. Et nous avons étudié l'effet de : la température de séchage, l'épaisseur des films, la technique de recuit et le dopage en Al sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques des films.

L'analyse par diffraction des rayons X a révélé que les films élaborés sont des films de ZnO avec une structure polycristalline de format wurtzite hexagonal.

Les analyses ont démontré que les échantillons séchés à des températures élevées présentent une meilleure qualité et des caractéristiques supérieures.

Les échantillons plus épaisse et recuits dans des conditions de choc thermique présentaient une meilleure qualité, une meilleure cristallisation, une taille de grain plus faible, une transmission plus uniforme, ainsi qu'une bande interdite et une résistivité plus faible.

À mesure que la concentration d'Al dans ZnO augmente, la cristallinité des films diminue ainsi que la taille des grains. Par contre la transmission des films est élevée (90 %), et la bande interdite augmente avec la concentration d'Al, la meilleure valeur de la résistivité est enregistrée à (1 at. %) de la concentration d'Al.

Références bibliographiques

- [1] M. Caglar, S. Ilican, Y. Caglar and F. Yakuphanoglu, Electrical conductivity and optical properties of ZnO nanostructured thin film, *Applied Surface Science.*, 255 (8) 4491-4496 (2009).
- [2] B. Anandh, A. Shankar Ganesh, R. Sakthivel, K. Tamilselvan, R. Kannusamy, Structural, morphological and optical properties of aluminium doped ZnO thin film by dip-coating method, *Orient. J. Chem.* 34 (3) 1619-1624 (2018).
- [3] L. Arab, Elaboration par différentes méthodes et étude optique de poudres nanocristallines de ZnO pur et dopé par différents oxydes, Thèse doctorat, Université de Constantine, Algérie (2012).
- [4] G. J. Fang, D. Li and B. L. Yao, Influence of post-deposition annealing on the properties of transparent conductive nanocrystalline ZAO thin films prepared by RF magnetron sputtering with highly conductive ceramic target, *Thin Solid Films.* 418 (2) 156-162 (2002).
- [5] Y. S. Kim, WP. Tai, SJ. Shu, Effect of preheating temperature on structural and optical properties of ZnO thin films by sol-gel process, *Thin Solid Film.* 491 153-160 (2005).
- [6] F. A. Garcés, N. Budini, R. D. Arce, J. A. Schmidt, Effect of thickness on structural and electrical properties of Al-doped ZnO films, *Thin Solid Film.* 574 162-168 (2015).
- [7] I. A. Elsayed, A. S. Afify, Controlling the Surface Morphology of ZnO Nano-Thin Film Using the Spin Coating Technique, *Mater.* 15 6178 (2022).
- [8] D. Bao, H. Gu, A. Kuang, Sol-gel-derived c-axis oriented ZnO thin films, *Thin Solid Film.* 312 37-39 (1998).
- [9] J. Inna, M. Marija, M. Gundars, G. Aļona, Synthesis and properties of ZnO/Al thin films prepared by dip-coating process, *Mater. Sci. Appl. Chem.* 31 33-38 (2015).
- [10] K. Kandpal, J. Singh, N. Gupta, C. Shekhar, Effect of thickness on the properties of ZnO thin films prepared by reactive RF sputtering, *J. Mater. Sci.: Mater Electron.* 29 14501-14507 (2018).
- [11] A. Boukhari, B. Deghfel, A. Mahroug, R. Amari, N. Selmi, S. Kheawhom, A. A. Mohamad, Thickness effect on the properties of Mn-doped ZnO thin films synthesis by

-
- sol-gel and comparison to first-principles calculations, *Ceram. Int.* 47 17276–17285 (2021).
- [12] G. W. Scherer, Sintering of Sol-Gel Films, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 8 353-363 (1997).
- [13] I. Y.Y. Bu, Self-assembled, wrinkled zinc oxide for enhanced solar cell performances, *Mater. Lett.* 122 55–57 (2014).
- [14] K. Navin, R. Kurchania, Structural, morphological and optical studies of ripple-structured ZnO thin films, *Appl. Phys. A.* 121 1155-1161 (2015).
- [15] M. Bouderbala, S. Hamzaoui, B. Amrani, A.H. Reshak, M. Adnane, T. Sahraoui, M. Zerdali, Thickness dependence of structural, electrical and optical behaviour of undoped ZnO thin films, *Phys. B Condens. Matter* 403 3326–3330 (2008).
- [16] S.K. Pankaj, B.S. Alpana, S.G. Kulkarni, M. Namita, M.K. Pankaj, M.S. Kishor, Gas sensing performance of Al doped ZnO thin film for H₂S detection, *J. Alloy. Compd.* 748 6-11 (2018).
- [17] M. Venkaiah, R. Singh, Effect of thickness on structural, optical and mechanical properties of Mn doped ZnO nanocrystalline thin films RF sputtered in nitrogen gas environment, *Superlattice. Microst.* 72 164–171 (2014).
- [18] V. Kumar, N. Singh, R. Mehra, A. Kapoor, L. Purohit, H. Swart, Role of film thickness on the properties of ZnO thin films grown by sol-gel method, *Thin Solid Film.* 539 161–165 (2013).
- [19] R. Swanepoel, Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon, *Journal of Physics E: scientific instruments*, 16 (12) 1214 (1983).
- [20] D. Han, Y. Wang, S. Zhang, L. Sun, R. Han, S. Matsumoto, Y. Ino, Influence of sputtering power on properties of ZnO thin films fabricated by RF sputtering in room temperature, *Sci. China Inf. Sci.* 55 951-955 (2012).
- [21] Z. Zhang, C. Bao, Q. Li, S. Ma, S. Hou, Effect of annealing temperature on the microstructural and electrical properties of epitaxial Ga-doped ZnO film deposited on c-sapphire substrate, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 23 376-383 (2012).
- [22] G.Z. Xing, B. Yao, C.X. Cong, T. Yang, Y.P. Xie, B.H. Li, D.Z. Shen, Effect of annealing on conductivity behavior of undoped zinc oxide prepared by RF Magnetron Sputtering, *J. Alloys Compd.* 457 36-48 (2008).
-

-
- [23] T. Jannane, M. Manoua, A. Liba, N. Fazouan, A. El Hichou, A. Almagoussi, A. Outzourhit, M. Chaik, Sol-gel Aluminum-doped ZnO thin films: synthesis and characterization, *J. Mater. Environ. Sci.* 8 160-168 (2017).
- [24] C. Shao, Y. Chang, Y. Long, High performance of nanostructured ZnO film gas sensor at room temperature, *Sens. Actuators B: Chem.* 204 666-672 (2014).
- [25] A. Handan, Y. Fahrettin, A. Cihat, Al-doped ZnO as a multifunctional nanomaterial: Structural, morphological, optical and low-temperature gas sensing properties, *J. Alloy. Compd.* 773 802-811 (2018).
- [26] B. Chouchene, T. Ben Chaabane, K. Mozet, E. Girot, S. Corbel, L. Balan, G. Medjahdi, R. Schneider, Porous Al-doped ZnO rods with selective adsorption properties, *Appl. Surf. Sci.* 409 102-110 (2017).
- [27] C.M. Muiva, T.S. Sathiaraj, K. Maabong, Effect of doping concentration on the properties of aluminium doped zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis for transparent electrode applications, *Ceram. Int.* 37 555-560 (2011).
- [28] M. Yilmaz, D. Tatar, E. Sonmez, C. Cirak, S. Aydogan, R. Gunturkun, Investigation of Structural, Morphological, Optical and Electrical Properties of Al Doped ZnO Thin Films Via Spin Coating Technique, *Inorg. Nano-Metal Chem.* 46 489-494 (2015).
- [29] O. Urper, N. Baydogan, Effect of Al concentration on optical parameters of ZnO thin film derived by Sol-Gel dip coating technique, *Materials Letters* 274 (2020).
- [30] R.S. ganesh, M. Navaneethan, G.K. Mani, S. Ponnusamy, K. Tsuchiya, C. Muthamizhchelvan, S. Kawasaki, Y. Hayakawa, Influence of Al doping on the structural, morphological, optical, and gas sensing properties of ZnO nanorods, *J. Alloy. Compd.* 698 555-564 (2017).
- [31] H. S. Sabeeh, R. H. Jassam, The Effect of Annealing Temperature and Al Dopant on Characterization of ZnO Thin Films Prepared by Sol-gel Method, *Results in Phys.* 10 212-216 (2018).
- [32] A. Akdağ, H.F. Budak, M. Yılmaz, A. Efe, M. Büyükaydın, M. Can, G. Turgut, E. Sönmez, Structural and Morphological Properties of Al doped ZnO Nanoparticles. *J. Phys.: Conf. Ser.* 707 (2016).
-

- [33] N. Srinatha, P. Raghu, H. M. Mahesh, B. Angadi, Spin-coated Al-doped ZnO thin films for optical applications: Structural, micro-structural, optical and luminescence studies, *J. Alloy. Compd.* 722 888-895 (2017).
- [34] P.R. Somani and S. Radhakrishnan, Electrochromic materials and devices: Present and future, *Materials Chemistry and Physics*, 77 (1) 117-133 (2003).
- [35] Z. Pan, X. Tian, S. Wu, Ch. Xiao, Z. Li, J. Deng, G. Hu, Z. Wei, Effects of Al and Sn dopants on the structural and optical properties of ZnO thin films, *Superlattices and Microstructures*. 54 107-117 (2013).

Chapitre V :
*Simulation du transistor
couche mince à base de ZnO*

V.1 Introduction

La physique des transistors à couches minces (TFT) est un domaine de recherche fascinant qui suscite l'intérêt de nombreux groupes de chercheurs. Les TFT sont essentiels comme composants électroniques utilisés dans les écrans plats, les capteurs et d'autres applications électroniques. La simulation des transistors à couches minces (TFT) basée sur des modèles physiques est un outil essentiel dans la recherche et le développement de ces dispositifs. Elle est utile pour explorer un large éventail de configurations de dispositifs, de matériaux et de paramètres de fonctionnement et d'obtenir rapidement des résultats que de fabriquer et tester physiquement le dispositif. En effet, la réalisation d'expériences peut être coûteuse en termes de matériaux et de temps. De plus, elle permet d'acquérir des informations difficiles voire et impossibles à mesurer de manière empirique [1].

La simulation des transistors à couches minces s'appuie sur la définition de leur structure et l'utilisation de modèles physiques, ainsi que sur la résolution des équations décrivant les processus de transport au sein des semi-conducteurs. Les résultats de cette simulation englobent les caractéristiques courant-tension ainsi que les paramètres internes tels que la concentration d'électrons, le champ électrique, les défauts, etc... [2].

Dans ce chapitre, la simulation des TFTs en ZnO est réalisée à l'aide de Silvaco Atlas. Ensuite, nous nous concentrerons sur les performances et la fiabilité des TFTs en ZnO en simulant l'effet des paramètres du ZnO (l'épaisseur, la longueur du canal et la mobilité des électrons dans la couche ZnO), ainsi que l'effet des diélectriques de la grille.

V.2 Fondements de la Simulation numérique du transistor

La simulation est le processus consistant à utiliser un ordinateur pour résoudre des équations complexes décrivant des phénomènes complexes. La résolution de ces équations permet de prédire le comportement d'une expérience réelle. La simulation des transistors à couches minces poursuit deux objectifs majeurs : d'une part, elle vise à comprendre et à modéliser les processus physiques à l'intérieur du dispositif, et d'autre part, elle cherche à établir des prédictions précises concernant les performances de ce dernier.

Des décennies de recherche en physique des dispositifs ont conduit au développement d'un modèle mathématique détaillé pour expliquer le fonctionnement de nombreuses structures à semi-conducteurs. Ce modèle est constitué d'un ensemble d'équations fondamentales qui

établissent des liens entre le potentiel électrostatique et les densités de porteurs à l'intérieur d'un domaine de simulation donné. Parmi ces équations, on retrouve l'équation de Poisson, les équations de continuité du courant et les équations de transport. L'analyse de la plupart des dispositifs à semi-conducteurs implique le calcul du potentiel électrostatique à l'intérieur du dispositif en fonction de la distribution de charge [3].

Plusieurs modèles de transport sont utilisés pour décrire le déplacement des charges au sein des dispositifs à semi-conducteurs, notamment le modèle de dérive-diffusion (drift-diffusion), le modèle du bilan d'énergie (balance energy) et le modèle hydrodynamique. Le modèle de dérive-diffusion, le plus simple parmi eux, est capable de fournir des prédictions très proches des observations expérimentales dans le contexte des transistors à couches minces (TFT).

Les densités de courant dans l'équation de continuité peuvent être exprimées selon le modèle de dérive-diffusion comme suit [4]:

$$J_n = -q\mu_n n \nabla \varphi_n \quad \text{V. 1}$$

$$J_p = -q\mu_p p \nabla \varphi_p \quad \text{V. 2}$$

Où J_n et J_p représentent les densités de courant des électrons et des trous respectivement, μ_n et μ_p sont les mobilités des électrons et des trous, respectivement, q est la charge électrique, et φ_n et φ_p sont les niveaux quasi-fermi des électrons et des trous, respectivement. Les niveaux quasi-Fermi sont ensuite liés à la concentration de porteurs et au potentiel grâce à deux approximations de Boltzmann où [2]:

$$n = n_i \exp\left(\frac{q(\psi - \varphi_n)}{K_b T}\right) \quad \text{V. 3}$$

$$p = n_i \exp\left(\frac{-q(\psi - \varphi_p)}{K_b T}\right) \quad \text{V. 4}$$

Où n_i représente la concentration intrinsèque effective, ψ est le potentiel électrostatique, et T est la température. Ainsi [5] :

$$J_n = qn\mu_n E_n + qD_n \nabla n \quad \text{V.5}$$

$$J_p = qp\mu_p E_p + qD_p \nabla p \quad \text{V.6}$$

Où D_n et D_p représentent respectivement les constantes de diffusion des électrons et des trous, exprimées par la relation d'Einstein [2]:

$$D_n = \frac{K_b T}{q} \mu_n \quad \text{V.7}$$

$$D_p = \frac{K_b T}{q} \mu_p \quad \text{V.8}$$

Ici, les équations du champ électrique effectif sont données par [3]:

$$\frac{dE}{dx} = \frac{q}{\epsilon_s} (p - n + N_d - N_a) \quad \text{V.9}$$

et

$$E = -\frac{d\psi}{dx} \quad \text{V.10}$$

Où E est le champ électrique, q et ϵ_s représentent respectivement la charge de l'électron et la constante diélectrique du matériau semi-conducteur. La concentration totale de porteurs est exprimée par la concentration de trous (p) moins la concentration d'électrons (n) plus la somme de la différence entre la densité de donneurs (N_d) et la densité d'accepteurs (N_a). En remplaçant l'équation V.10 dans V.9, on obtient l'équation de Poisson:

$$-\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{q}{\epsilon_s} (p - n + N_d - N_a) \quad \text{V.11}$$

V.3 SILVACO TCAD Simulation

SILVACO TCAD, qui signifie Silicon Valley Corporation Technology Computer-Aided Design, est une suite logicielle destinée à la simulation du processus des dispositifs à semi-conducteurs. Cette suite comprend plusieurs simulateurs, tels que ATHENA, ATLAS, MERCURY, SSUPREM3, entre autres, qui se basent sur des principes physiques et sont regroupés au sein de l'environnement DECK BUILD. Chacun de ces simulateurs a pour objectif de modéliser différents aspects des dispositifs [1].

Dans le contexte de cette étude, ATLAS est le module le plus pertinent. ATLAS est un simulateur 2D et 3D de dispositifs qui repose sur des principes physiques. Il permet de prédire le comportement électrique de structures semi-conductrices spécifiques et fournit des informations détaillées sur les mécanismes internes liés au fonctionnement de ces dispositifs. [1]. Cette opération est exécutée en estimant le fonctionnement d'un dispositif sur une grille à deux ou trois dimensions, composée d'un certain nombre de points de grille appelés nœuds. En appliquant un ensemble d'équations différentielles dérivées des lois de Maxwell à cette grille, il devient possible de simuler le déplacement des porteurs à travers la structure [2].

Les résultats obtenus sont tracés et analysés à l'aide d'un outil spécial appelé TONYPLOT. TONYPLOT est un logiciel de conception conçu pour générer des graphiques illustrant les résultats issus du processus de simulation. De plus, il propose des fonctionnalités avancées en matière de visualisation scientifique, incluant la création des graphiques XY avec des axes linéaires et logarithmiques, des graphiques polaires, des graphiques de surface et des graphiques de contours [6].

V.3.1 Fichier de commande

Le fichier de commande ou le fichier d'entrée pour Atlas est un document qui renferme des directives et des instructions pour effectuer la simulation. L'ordre dans lequel les déclarations apparaissent dans un fichier d'entrée Atlas est important. Il existe cinq groupes de déclarations qui doivent apparaître dans l'ordre correct (Tableau V.1). Tout écart par rapport à cet ordre entraînera l'apparition d'un message d'erreur, pouvant provoquer un fonctionnement incorrect du programme ou même son interruption [1].

Il est possible de rédiger ce fichier dans l'environnement DECKBUILD ou dans un autre logiciel, mais il doit être exécuté par l'intermédiaire de DECKBUILD [1].

Tableau V.1 L'ordre des commandes Atlas

Groupes	Déclarations
Spécification de la structure	MESH
	REGION
	ELECTRODE
	DOPING
Spécification des matériaux et des modèles	CONTACT
	MATERIAL
	INTERFACE
	MODELS
Sélection de méthode numérique	METHOD
Spécification de la solution	SOLVE
L'analyse des résultats	TONYPLOT

V.3.1.1 Spécification de la structure

C'est la première étape du fichier de commandes Atlas pour définir la structure simulée.

- Au début de chaque exécution d'Atlas depuis l'intérieur de DECKBUILD, il est impératif de commencer par la ligne suivante :

```
go atlas
```

- La prochaine étape consiste à définir le maillage. Un maillage indique une collection d'éléments dont l'union définit le dispositif. Ce maillage est élaboré en superposant deux ensembles de lignes parallèles et perpendiculaires pour former un réseau qui a la forme du dispositif. Pour définir le maillage, trois informations importantes doivent être définies : la direction des lignes (ligne x ou y), les emplacements des lignes principales (l), puis les intervalles entre elles (s), qui expliquent la distance entre les lignes secondaires en micromètres.

La largeur dans l'instruction MESH est définie comme suit :

```
mesh width=<n>
```

Par exemple :

```
mesh width=1000
```

Le maillage est défini comme suit :

```
x.m l=<n> s=<n>
```

```
x.m l=<n> s=<n>
```

```
y.m l=<n> s=<n>
```

```
y.m l=<n> s=<n>
```

Par exemple, le maillage montré dans la Figure V.1 peut être défini comme suit :

```
x.m l=0 s=3
```

```
x.m l=300 s=3
```

```
y.m l=0.0 s=0.01
```

```
y.m l=0.422 s=0.005
```

```
y.m l=0.622 s=0.05
```

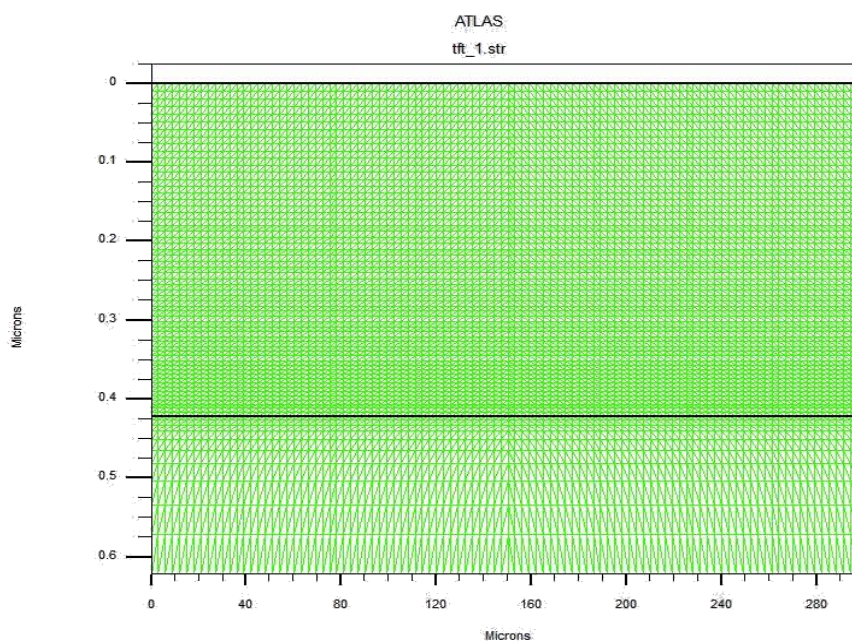


Figure V.1 Diagramme schématisant le maillage de TFT en ZnO.

- Après cela, nous définissons les types de matériaux utilisés. Cela se fait avec des déclarations de RÉGION :

```
REGION number=<integer> <material_type> <position parameters>
```

Les identifiants de zone doivent débiter à 1 et incrémenter pour chaque déclaration de zone successive. Les paramètres x.min, x.max, y.min et y.max sont utilisés pour définir la position, l'envergure de la zone, ainsi que sa configuration géométrique, exprimées en unités de micromètres.

MATERIAL spécifie quel matériau parmi les matériaux connus d'Atlas la déclaration devrait appliquer. Si un matériau est spécifié, alors toutes les zones identifiées comme étant composées de ce matériau seront impactées.

Par exemple:

```
region num=1 material=zno y.min=0.0 y.max=0.422
region num=2 material=sio2 y.min=0.422 y.max=0.622
```

L'étape suivante est la déclaration des électrodes. Les électrodes sont spécifiées à l'aide de l'instruction ELECTRODE.

ELECTRODE précise les emplacements et les noms des électrodes dans un maillage précédemment défini. ELECTRODE devrait être un entier à n chiffres, où chacun des chiffres représente un numéro d'électrode distinct.

```
ELECTRODE NUM=<n> [NUMBER=<n>] NAME=<en> [NAME=<electrode name>]
[SUBSTRATE] <pos> [<position_parameters>] <reg>
```

Peuvent être définies comme suit :

```
elec num=1 name=gate bottom
elec num=2 name=source y.max=0.0 x.min=0.0 x.max=25.0
elec num=3 name=drain y.max=0.0 x.min=275 x.max=300.0
```

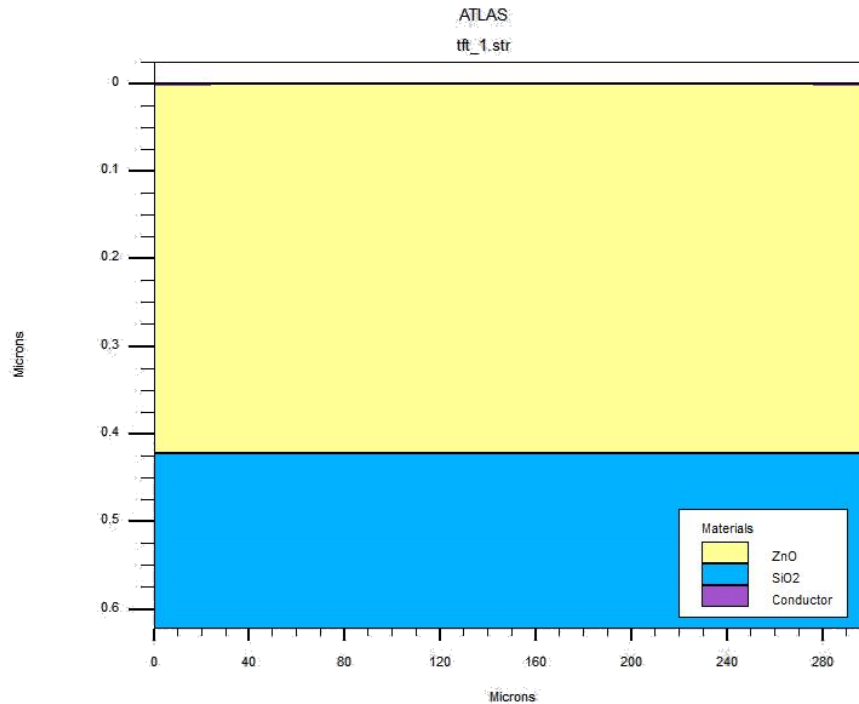


Figure V.2 Diagramme schématique d'une structure de TFT en ZnO.

V.3.1.2 Spécification du matériau et du modèle

Dans cette partie, les paramètres physiques de chaque matériau doivent être spécifiés. Certains matériaux sont déjà répertoriés dans SILVACO ATLAS, tandis que d'autres exigent que leurs paramètres soient définis ou adaptés.

L'instruction CONTACT est employée pour déterminer la fonction de travail du matériau métallique pour une ou plusieurs électrodes.

Le paramètre NAME est utilisé pour identifier quelle électrode aura ses propriétés modifiées. Le paramètre NUMBER est utilisé pour identifier un numéro de contact pour lequel les lignes de champ électrique sont calculées. Le paramètre WORKFUNCTION fixe la fonction de travail de l'électrode. Voici un exemple :

```
contact num=1 n.poly
contact num=2 ALUMINUM workf=4.1
```

- Nous pouvons utiliser l'instruction MATERIAL pour ajuster les paramètres physiques du matériau. Exemple :

```
MATERIAL MATERIAL=zno EG300=3.245 MUN=150 MUP=30 NC300=2.2e18
NV300=1.8e19 AFFINITY=4.29 PERMITTIVITY=8.12 TAUN0=4.1955e-6
TAUP0=6.5781e-6
```

- La précision des résultats obtenus dépend des modèles physiques utilisés pendant le processus de simulation. Une fois que nous avons établi le maillage, spécifié la géométrie et les profils de dopage, ajusté les propriétés des électrodes et changé les paramètres par défaut du matériau, nous pouvons choisir les modèles physiques qu'Atlas utilisera lors de la simulation du dispositif.

L'instruction DEFECTS est utilisée pour caractériser la densité d'états de défaut (DOS) présente dans la bande interdite. Jusqu'à quatre distributions peuvent être spécifiées, deux pour les états de type donneur et deux pour les états de type accepteur. Chacun de ces types d'états peut inclure une distribution exponentielle (queue) et une distribution gaussienne.

L'instruction DEFECTS active le modèle de défauts au sein de la bande interdite et définit les paramètres associés. Ce modèle peut être utilisé lors de simulations de transistors à couches minces réalisées avec le produit TFT. Exemple:

```
models Fermi
defects region=1 nta=5e18 ntd=5e18 wta=0.05 wtd=0.05 \
nga=1e12 ngd=1e12 ega=1.7 egd=1.7 wga=0.25 wgd=0.25 \
sigtae=4e-15 sigtah=4e-15 sigtde=4e-15 sigtdh=4e-15 \
siggae=4e-15 siggah=4e-15 siggde=4e-15 siggdh=4e-15 \
dfile=tft_don.dat afile=tft_acc.dat
```

Fermi: Spécifie que les statistiques des porteurs de Fermi-Dirac doivent être utilisées.

V.3.1.3 Choix de la méthode numérique

Les caractéristiques électriques du dispositif sont représentées à travers des solutions numériques des équations aux dérivées partielles essentielles qui établissent une relation entre le potentiel électrostatique et les densités de porteurs. ATLAS met à disposition diverses méthodes numériques pour calculer les solutions aux défis posés par les dispositifs à semi-

conducteurs. Les méthodes numériques sont spécifiées dans les déclarations METHOD du fichier d'entrée. En gros, il existe trois types de techniques de résolution : (a) découplée (GUMMEL), (b) totalement couplée (NEWTON) et (c) BLOCK.

En absence de choix pour l'une de ces méthodes, ATLAS recourra à la méthode de Newton pour résoudre les équations [2].

La méthode numérique est activée dans la déclaration METHOD comme suit :

```
METHOD GUMMEL BLOCK NEWTON
```

V.3.1.4 Spécification de la solution

- Un état initial sans aucune tension appliquée est supposé en utilisant la commande "solve init". Deuxièmement, pour une tension appliquée entre la source et le drain, l'équation est résolue en utilisant la commande "solve vdrain". Enfin, la variation de la tension de grille est simulée.

SOLVE indique à Atlas d'effectuer une solution pour un ou plusieurs points de polarisation spécifiés. La syntaxe peut être la suivante :

```
solve init
solve vdrain=0.1
solve vgate=0 vstep=-0.2 vfinal=-10.0 name=gate
solve vstep=0.5 vfinal=50.0 name=gate
```

- LOG spécifie le nom du fichier pour les tensions et les courants du circuit qui seront enregistrés. LOG permet d'enregistrer toutes les caractéristiques des bornes d'une exécution dans un fichier. Toutes les données continues, transitoires ou alternatives générées par les instructions SOLVE après l'instruction LOG sont enregistrées.

Syntaxe :

```
LOG [OUTFILE=<filename>]
```

Par exemple:

```
log outf=tft_a.log
```

- LOAD charge des solutions précédentes à partir des fichiers comme des hypothèses initiales pour d'autres points de polarisation. L'instruction LOAD nécessite la syntaxe suivante.

```
LOAD INFILE=<filename>
```

- SAVE sauvegarde toutes les informations des nœuds dans un fichier de sortie, les résultats de la simulation dans des fichiers pour la visualisation ou pour une utilisation future comme hypothèse initiale. Syntaxe :

```
SAVE OUTFILE=<filename>.
```

Example:

```
save outf=tft.str
```

V.3.1.5 Analyse des résultats

Une fois que la solution a été trouvée et enregistrée dans des fichiers, les informations peuvent être extraites sous forme de valeurs numériques et affichées graphiquement.

- La commande EXTRACT permet d'extraire les paramètres du dispositif sous forme de valeurs numériques. Elle fonctionne sur la courbe ou le fichier de structure précédemment résolu. Par défaut, EXTRACT utilise le fichier journal actuellement ouvert.

- Un exemple typique d'utilisation d'EXTRACT est l'extraction de la tension de seuil (V_{th}) d'un transistor.

```
Extract name="nvt" xintercept(maxslope(curve((v."gate"), \
(i."drain"))))
```

- l'extraction de l'oscillation sous-seuil (SS) d'un transistor.

```
Extract name="subvt_1" 1.0/slope(maxslope(curve(abs \
(v."gate"), log10(abs(i."drain")))))
```

- l'extraction du peak drain courant (I_{DS}) d'un transistor.

```
Extract name="peak id" max(i."drain")
```

- La dernière étape consiste à tracer les fichiers enregistrés. Le processus est effectué en utilisant la commande "tonyplot".

- Voici un exemple pour dessiner le fichier de structure.

```
tonyplot -overlay tft.str
```

- Pour tracer la caractéristique $I_{DS} - V_{GS}$

```
tonyplot -overlay tft_a.log tft_b.log
```

La Figure V.3 montre le graphique résultant obtenu à l'aide de la commande "tonyplot".



Figure V.3 caractéristique $I_{DS} - V_{GS}$

V.4 Simulation d'un transistor en couches minces ZnO

Lorsqu'on travaille sur la conception de transistors à base de ZnO fiables, une attention particulière est requise sur les propriétés du canal et isolants de grille. Dans cette partie, l'effet de l'épaisseur du canal, de la longueur du canal et de la mobilité du canal sur les performances du TFT sera démontré, ainsi que l'effet du type de couche diélectrique.

V.4.1 La Structure

La structure du transistor à couches minces ZnO en 2D est définie dans la Figure V.4, qui comprend une couche active en ZnO d'une épaisseur de 420 nm et une couche isolante en SiO₂ d'une épaisseur de 200 nm. Les dimensions du canal, à savoir la longueur (L) et la largeur (W), sont respectivement 300 μm et 1000 μm . La source et le drain sont composés de l'aluminium (Al) tandis que la grille est en silicium poly-cristallin. Les paramètres physiques de la couche ZnO sont présentés dans le Tableau V.2 [7-11].

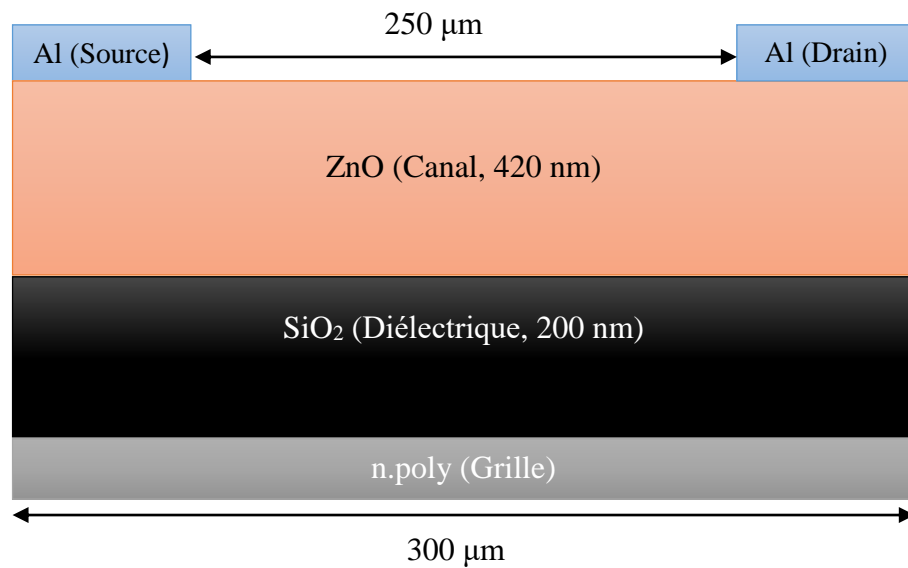


Figure V.4 Schématique en 2D de la structure TFT en ZnO

Tableau V.2 Les paramètres physiques de la couche ZnO.

Paramètres	Désignation	Valeur
N_c (cm ⁻³)	DOS efficace dans la bande de conduction	2.2×10^{18}
N_v (cm ⁻³)	DOS efficace dans la bande de valence	1.8×10^{19}
E_g (eV)	Bande interdite	3.245
χ (eV)	Affinité électronique	4.29
ϵ	Permittivité relative	8.12
L(μ m)/W(μ m)/T(nm)	Longueur/Largeur/Épaisseur	250/1000/420
μ_n (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	Mobilité libre des électrons	150
μ_p (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	Mobilité libre des trous	30
TAU _{N0} / TAU _{P0}	SRH Durée de vie des électrons/trous	4.1955×10^{-6} / 6.5781×10^{-6}
N_{ta} / N_{td} (cm ⁻³ /eV)	Densité d'états de queue accepteurs /donneurs	5×10^{18}
N_{ga} / N_{gd} (cm ⁻³ /eV)	Densité d'états de profond accepteurs/donateurs	1×10^{12}
W_{ta} / W_{td} (eV)	Énergie de désintégration de queue accepteur/donneur	0.05
W_{ga} / W_{gd} (eV)	Énergie de désintégration de profond accepteur/donneur	0.25
E_{ga} / E_{gd} (eV)	Énergie maximale de profond accepteur/donneur	1.7

La Figure V.5 représente l'évolution des caractéristiques de sortie ($I_{DS} - V_{DS}$) pour différentes tensions de grille (V_{GS}).

Ce dispositif TFT nécessite une tension de grille positive de 10V pour son fonctionnement, ce qui entraîne un comportement de type n-canal et un mode d'amélioration. Ce mode est préférable au mode de déplétion pour les écrans basse consommation, car le mode d'amélioration est normalement dans un état de canal désactivé lorsque la tension de grille n'est pas appliquée [12].

La pente plate de la courbe ($I_{DS} - V_{DS}$) indique une saturation rigide, ce qui est souhaitable pour la plupart des applications de circuits [13]. Le courant de drain des TFTs en ZnO augmente avec des tensions de grille positives. Cela signifie donc que les TFTs fonctionnent généralement en mode de fonctionnement de canal n [14].

Ces caractéristiques de sortie sont utilisées pour calculer la résistivité électrique de la couche active du TFT.

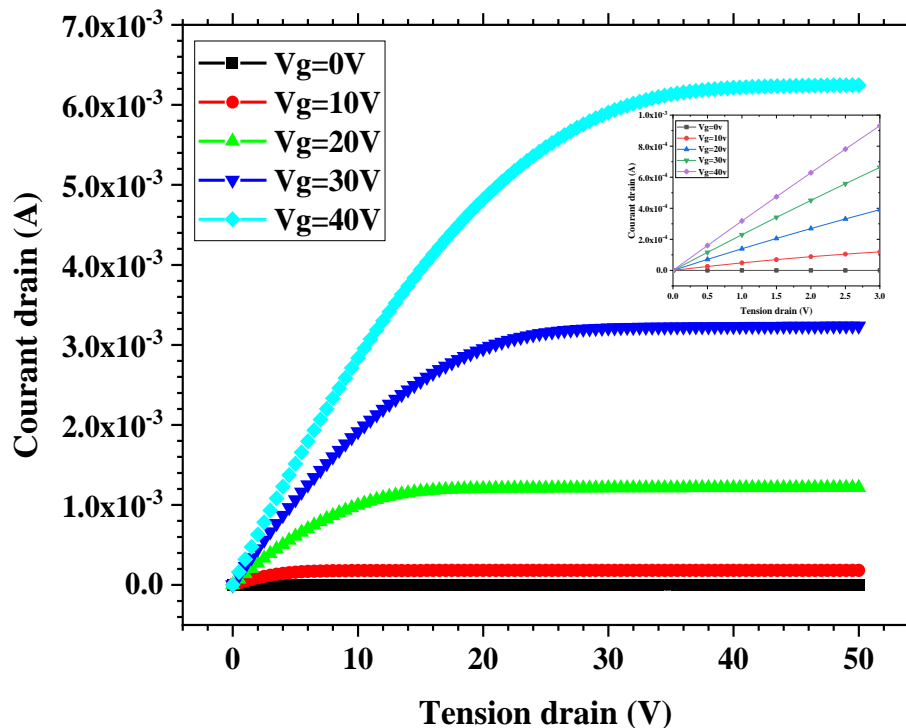


Figure V.5 Caractéristiques de sortie ($I_{DS} - V_{DS}$) des TFTs à base de ZnO à des tensions de grille de 0, 10, 20, 30 et 40 volts.

À partir des courbes caractéristiques de sortie, en particulier dans la région linéaire, nous avons calculé les valeurs de la résistivité électrique des couches actives des dispositifs TFTs qui ont été calculées à partir des caractéristiques courant drain-tension drain ($I_{DS} - V_{DS}$) à différentes tensions de grille (V_{GS}) en utilisant l'équation V.12 pour une tension d'entrée ≈ 0 V (région linéaire) [15, 16]. Les résultats sont répertoriés dans le Tableau V.3.

$$\rho = \frac{V}{I} \cdot \frac{W}{L} \cdot T \quad \text{V.12}$$

Où V et I sont respectivement la tension d'entrée et le courant de sortie, W et L sont la largeur et la longueur de l'électrode, tandis que T est l'épaisseur de la couche de ZnO.

Tableau V.3 valeurs de la résistivité électrique des couches active des dispositifs TFT en ZnO à différentes tensions de grille (V_{GS}).

V_{GS} (V)	0.0	10	20	30	40
ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	-	32.1×10^{-1}	12.1×10^{-1}	7.2×10^{-1}	5.2×10^{-1}

D'après les données du Tableau V.3, nous observons que la résistance électrique décroît à mesure que la tension de grille augmente. Cette observation peut être interprétée comme le résultat de l'influence de la tension de grille sur les lacunes d'oxygène présentes dans la structure de ZnO, qui constituent le principal élément du mécanisme de conduction dans les systèmes à base d'oxyde semi-conducteur [16,17]

V.4.2 Effet des paramètres du ZnO sur les performances du transistor à couche mince

V.4.2.1 Effet de l'épaisseur de la couche active

L'épaisseur de la couche de ZnO a été modifiée de 100 nm à 500 nm par incréments de 100 nm à chaque fois. Les résultats de la simulation sont présentés dans la figure V.6 et le Tableau V.4.

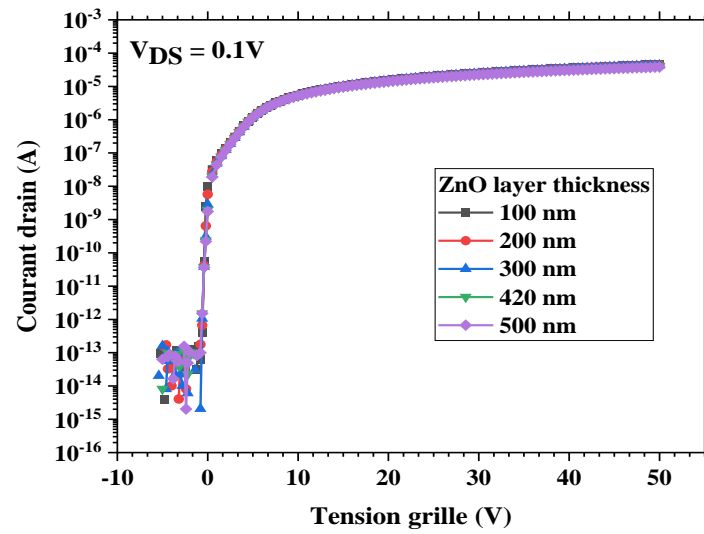


Figure V.6 Les caractéristiques de transfert simulées pour différentes épaisseurs du canal du TFT.

Tableau V.4 L'effet de l'épaisseur de la couche active sur les paramètres de sortie du TFT.

Épaisseurs (nm)	I_{on} (A)	I_{on}/I_{off}	V_{th} (V)	SS (V/dec)	μ_{FE} ($cm^2s^{-1}V^{-1}$)
100	4.78×10^{-5}	8.53×10^8	5.35	0.12	159
200	4.46×10^{-5}	8.46×10^8	4.66	0.16	156
300	4.33×10^{-5}	7.79×10^8	4.24	0.22	150
420	4.08×10^{-5}	7.20×10^8	4.10	0.25	138
500	3.79×10^{-5}	6.83×10^8	3.18	0.25	124

La tension de seuil (V_{th}) se déplace vers la direction négative avec une augmentation de l'épaisseur du canal. Ce comportement est attribué à une augmentation du nombre de porteurs libres, ce qui facilite leur accumulation [2]. Par conséquent, les TFT avec des canaux plus épais présentent une densité plus élevée d'électrons accumulés (figure V.7).

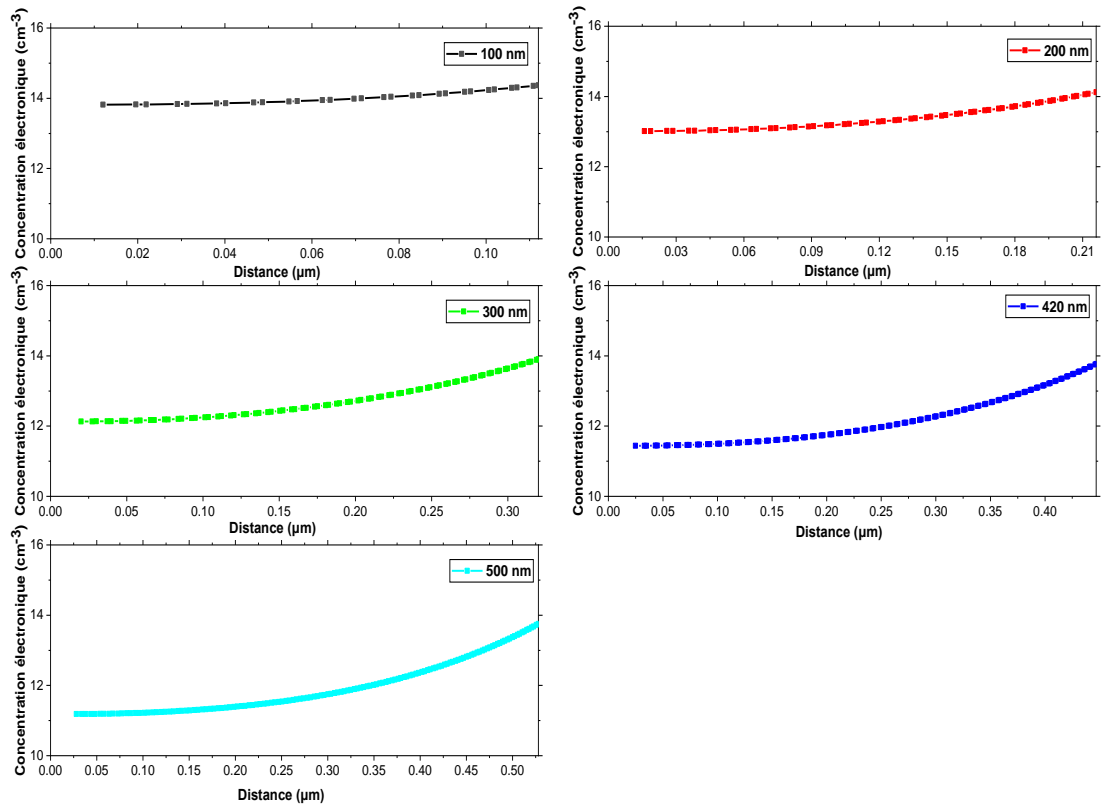


Figure V.7 La densité d'électrons libres extraite de la simulation pour des épaisseurs de canal de 100, 200, 300, 420 et 500 nm dans les TFT en ZnO.

Avec l'augmentation de l'épaisseur du canal, la pente sub-threshold (SS) passe de 0,12 V/dec à 0,25 V/dec, ce qui indique une augmentation de sa valeur, signifiant ainsi une condition de dégradation. L'augmentation de l'épaisseur du canal réduit la capacité effective, ce qui entraîne une augmentation de la pente sub-threshold (SS) [18].

La Figure V.8 montre la détérioration des valeurs de SS et de V_{th} avec l'augmentation de l'épaisseur du canal.

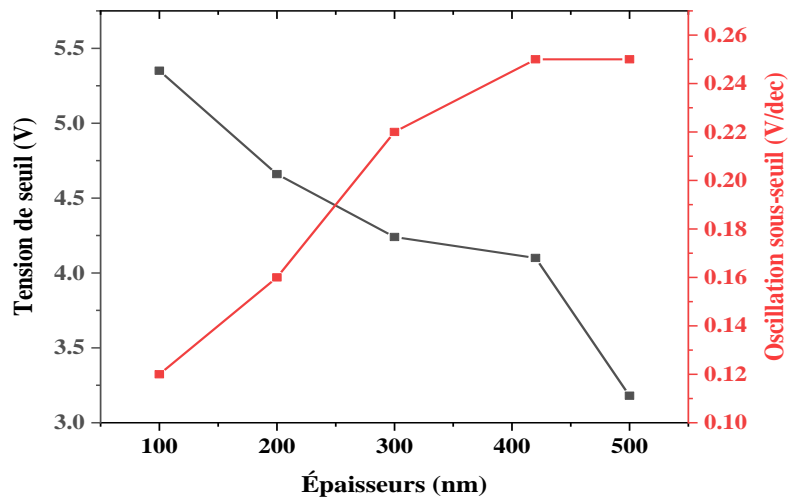


Figure V.8 Effet de l'épaisseur sur la tension de seuil et la pente de la tension en sous-seuil.

Le TFT plus mince présente une mobilité à effet de champ μ_{FE} plus élevée par rapport au TFT plus épais. L'augmentation des valeurs de I_{on} et I_{on}/I_{off} est observée pour les TFTs plus fins. La valeur plus élevée de I_{on} dans les TFTs avec des canaux plus minces est attribuée à la mobilité à effet de champ, comme le montre l'équation V.13.

$$I_{DS} = C_i \mu_{FE} \frac{W}{L} \left[(V_{GS} - V_{th}) V_{DS} - \frac{1}{2} V_{DS}^2 \right] \quad \text{V. 13}$$

V.4.2.2 Effet de la longueur de la couche active

La longueur de la couche de ZnO a été modifiée de 100 μm à 300 μm par incréments de 50 μm à chaque fois. Les résultats de la simulation sont présentés dans la figure V.9 et le Tableau V.5.

Nous observons une diminution de I_{on} avec l'augmentation de la longueur du canal, ce qui est conforme à l'équation V.13. Cela est attribué aux effets de la résistance série [19]. La résistance de contact devient plus significative dans les dispositifs avec des canaux plus courts. Malgré la présence de légers effets de contact dans les dispositifs avec des canaux plus longs, ils peuvent être ignorés car la résistance du canal domine [20,21].

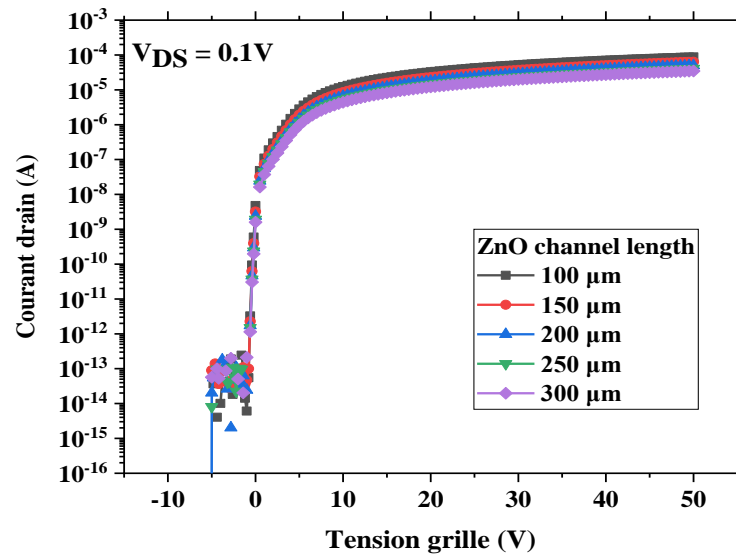


Figure V.9 Les caractéristiques de transfert simulées pour différentes longueurs du canal du TFT.

Tableau V.5 L'effet de la longueur de la couche active sur les paramètres de sortie du TFT.

Longueur (μm)	I_{on} (A)	$I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$	V_{th} (V)	SS (V/dec)	μ_{FE} ($\text{cm}^2\text{s}^{-1}\text{V}^{-1}$)
100	8.79×10^{-5}	1.60×10^9	4.1	0.25	113
150	6.30×10^{-5}	1.10×10^9	4.1	0.25	126
200	4.98×10^{-5}	0.92×10^9	4.1	0.25	134
250	4.08×10^{-5}	0.72×10^9	4.1	0.25	138
300	3.46×10^{-5}	0.61×10^9	4.1	0.25	142

Les TFTs avec des canaux plus longs présentent une mobilité à effet de champ plus élevée, ce qui est conforme à l'équation V.14. Il est évident que des valeurs plus élevées de la mobilité à effet de champ correspondent à des performances plus rapides et meilleures des TFTs.

$$\mu_{FE} = \frac{L}{WC_i} \frac{1}{V_{DS}} \frac{\partial I_{DS}}{\partial V_{GS}} \quad \text{V.14}$$

Les valeurs de la tension de seuil (V_{th}) et de la pente en sous-seuil (SS) ne sont pas affectées par la variation de la longueur du canal. Il est clair que la longueur du canal n'est pas un facteur crucial dans les performances des TFTs en ZnO.

V.4.2.3 Effet de la mobilité des électrons

La mobilité des électrons a été modifiée de $100 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ à $250 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Les résultats de la simulation sont présentés dans la figure V.10 et le Tableau V.6.

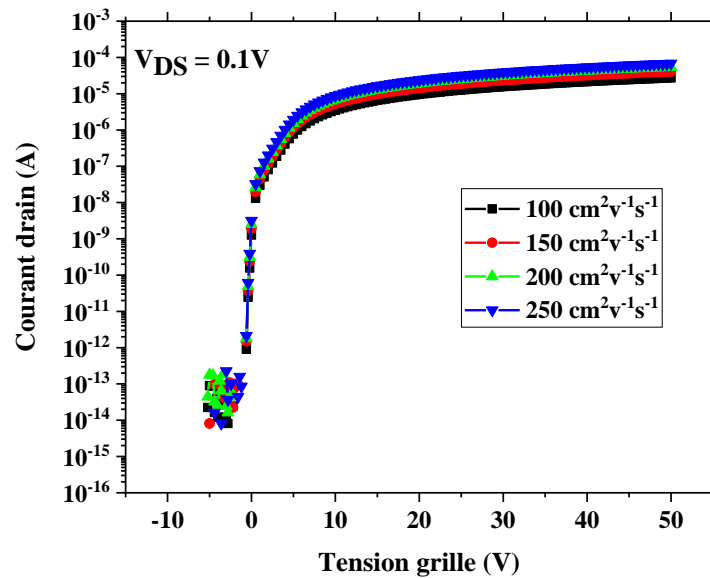


Figure V.10 Les caractéristiques de transfert simulées pour différentes mobilités électroniques du canal du TFT.

Tableau V.6 L'effet de la mobilité sur les paramètres de sortie du TFT.

electron mobility ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	I_{on} (A)	$I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$	V_{th} (V)	SS (V/dec)	μ_{FE} ($\text{cm}^2\text{s}^{-1}\text{V}^{-1}$)
100	2.74×10^{-5}	0.47×10^9	4.10	0.25	96
150	4.08×10^{-5}	0.72×10^9	4.10	0.25	138
200	5.46×10^{-5}	1.22×10^9	4.10	0.25	184
250	6.83×10^{-5}	1.53×10^9	4.10	0.25	236

Nous observons une augmentation des valeurs de I_{on} , $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ et μ_{FE} avec l'augmentation de la mobilité des électrons. Cela est dû à l'augmentation des transporteurs gratuits.

V_{th} et SS ne sont pas affectés par les changements de la mobilité des électrons. Par conséquent, il devient évident que la mobilité des électrons n'est pas un facteur critique dans les performances des TFTs en ZnO.

V.4.3 Simulation de l'influence des diélectriques de grille dans les transistors à couches minces en oxyde de zinc

Les matériaux isolants optimaux sont caractérisés par un constant diélectrique élevé et une large bande interdite. L'utilisation de matériaux isolants avec une grande bande interdite vise à réduire les fuites de courant depuis le matériau isolant vers la grille [22].

Cependant, la plupart des matériaux à constante diélectrique élevée présentent des propriétés inférieures par rapport au SiO_2 , telles qu'une bande interdite moins large, une qualité d'interface moindre, des caractéristiques morphologiques médiocres et une stabilité thermique réduite [23].

Une solution appropriée à ce problème est l'utilisation de deux couches isolantes: une couche mince diélectrique avec une large bande interdite et d'excellentes propriétés morphologiques, comme le SiO_2 , et une autre couche isolante plus épaisse avec une constante diélectrique élevée, telle que le TiO_2 . Cette conception permet d'améliorer la qualité de l'interface et d'assurer une isolation de grille plus efficace.

Malgré le fait que la plupart des oxydes diélectriques bicouches possèdent une épaisseur physique significative, ils affichent une épaisseur effective de l'isolant de grille relativement mince. Cette technologie suscite un grand intérêt, non seulement pour la réduction de la taille des transistors, mais aussi en raison de sa compatibilité avec les basses températures. De plus, le rôle essentiel joué par la couche d'oxyde diélectrique à faible constante, située entre le canal à haute mobilité et la couche d'oxyde diélectrique à haute constante, offre des avantages significatifs en termes de mobilité des porteurs dans le canal du dispositif [24,25].

La Figure V.11 montre une vue schématique en 2D de la structure de TFT en ZnO utilisé dans ce travail avec un diélectrique bi-couche. Les paramètres structuraux et physiques du SiO₂ et des matériaux à haute constante diélectrique utilisés sont présentés dans le Tableau V.7 [26-28].

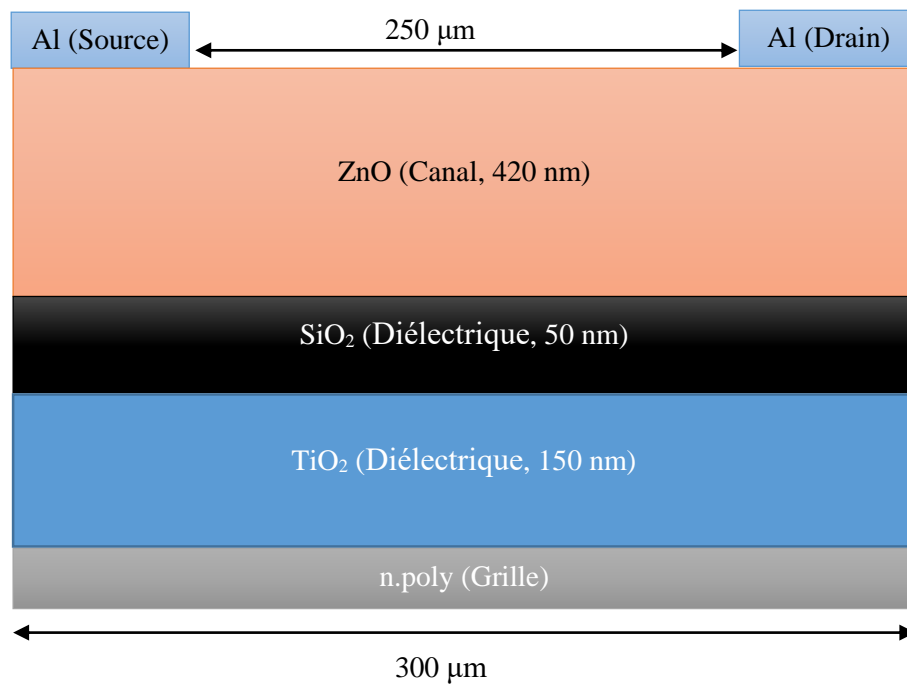


Figure V.11 Vue schématique en 2D de la structure de TFT en ZnO avec un diélectrique bi-couche.

Tableau V.7 Paramètres du SiO₂ et des matériaux à k-élevé utilisés

Matériaux	L(μm)/W(μm)/T(nm)	Bande interdite (eV)	Permittivité relative
SiO ₂	300/1000/50	9	3.9
Al ₂ O ₃	300/1000/150	8.7	9.5
TiO ₂	300/1000/150	3.25	65

Les résultats de la simulation des TFTs en ZnO avec différents diélectriques de grille sont présentés dans la Figure V.12 et le Tableau V.8. On peut observer qu'un TFT à diélectrique de grille bi-couche (peu importe le type de double grille) présente de meilleures caractéristiques électriques par rapport à un TFT à diélectrique de grille mono-couche.

Il a des valeurs plus élevées de I_{on} et I_{on}/I_{off} , et des valeurs plus faibles de V_{th} et de SS. Cela démontre que l'utilisation d'un diélectrique bi-couche est une solution adaptée.

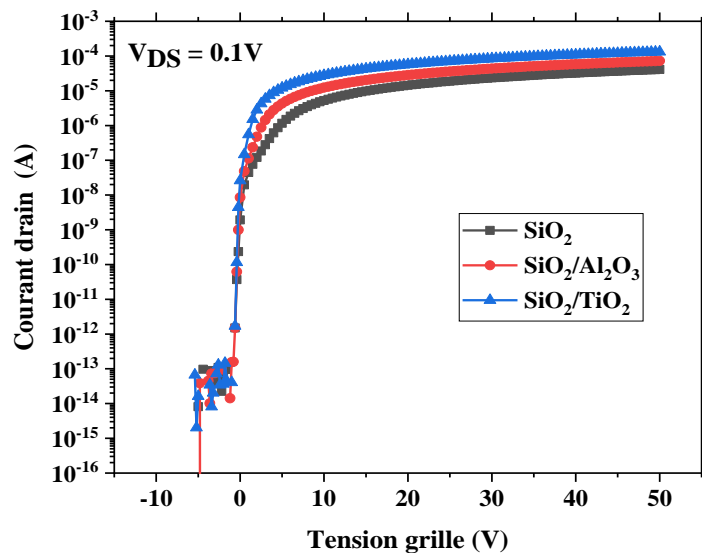


Figure V.12 Les caractéristiques de transfert ($I_{DS} - V_{GS}$) du TFT en ZnO en fonction de la constante diélectrique.

Tableau V.8 L'effet des diélectriques de grille sur les paramètres de sortie du TFT.

Couche isolante	EOT (nm)	I _{on} (A)	I _{on} /I _{off}	V _{th} (V)	SS (V/dec)	C _i (F/cm ²)	μ _{FE} (cm ² s ⁻¹ V ⁻¹)
SiO ₂	50	4.08×10 ⁻⁵	0.72×10 ⁹	4.10	0.25	6.9×10 ⁻⁸	138
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	111	7.21×10 ⁻⁵	5.11×10 ⁹	2.34	0.22	3.1×10 ⁻⁸	142
SiO ₂ /TiO ₂	59	1.32×10 ⁻⁴	3.30×10 ⁹	0.99	0.17	5.8×10 ⁻⁸	138

De plus, il est à noter que le TFT à diélectrique bi-couche SiO₂/TiO₂ permet d'obtenir de meilleures propriétés électriques par rapport à celui à SiO₂/Al₂O₃. Cela suggère que la constante diélectrique du TiO₂ est plus élevée que celle de Al₂O₃, ce qui se traduit par une épaisseur effective de l'isolant de grille plus mince, connue sous le nom d'épaisseur équivalente d'oxyde (EOT) selon l'équation V.15, et permet ainsi d'obtenir une capacité par unité de surface plus élevée selon l'équation V.16 [29]. Cela entraîne une augmentation du courant et améliore par conséquent les performances du TFT.

$$EOT = T_{low\ k} + \frac{low\ k}{high\ k} \cdot T_{high\ k} \quad \text{V. 15}$$

$$C_i = C_{EOT} = \frac{\epsilon_0 \cdot low\ k}{EOT} \quad \text{V. 16}$$

Où EOT est l'épaisseur équivalente d'oxyde, C_i est la capacité globale par unité de surface, low k and high k sont des constantes diélectrique, T_{low k} and T_{high k} sont des épaisseurs des Couches isolante, ε₀ est la permittivité de l'espace libre (vide).

V.5 Conclusion

La simulation du TFT a été réalisée à l'aide de Silvaco Atlas. Le dispositif TFT nécessite une tension de grille positive de 10 V pour son fonctionnement, ce qui entraîne un comportement de type n-canal et un mode d'amélioration.

Lorsque l'épaisseur de la couche de ZnO augmente, nous remarquons une diminution de la tension de seuil (V_{th}) et des valeurs I_{on} et I_{on}/I_{off} , tandis que la valeur de la pente sous-seuil (SS) augmente.

Nous avons observé une diminution des valeurs de I_{on} et I_{on}/I_{off} et une augmentation des valeurs de mobilité à effet de champ avec l'augmentation de la longueur du canal. En revanche, Les valeurs de la tension de seuil (V_{th}) et de la pente en sous-seuil (SS) ne sont pas affectées par la variation de la longueur du canal.

Nous avons également observé une augmentation des valeurs de I_{on} , I_{on}/I_{off} et μ_{FE} avec l'augmentation de la mobilité des électrons. En revanche, les valeurs de la tension de seuil (V_{th}) et de la pente en sous-seuil (SS) ne sont pas affectées par les changements de mobilité des électrons.

De toute évidence, la mobilité des électrons et le changement de longueur du canal ne sont pas un facteur critique dans les performances des TFTs en ZnO.

Pour réduire les fuites de courant depuis le matériau isolant vers la grille, nous avons utilisé le diélectrique à deux couches isolantes: une couche mince diélectrique avec une large bande interdite et d'excellentes propriétés morphologiques, et une autre couche isolante plus épaisse avec une constante diélectrique élevée. Cette conception permet d'améliorer la qualité de l'interface et d'assurer une isolation de grille plus efficace.

Les résultats montrent qu'un TFT à diélectrique de grille bi-couche (peu importe le type de double grille) présente de meilleures caractéristiques électriques par rapport à un TFT à simple diélectrique de grille. De plus, le TFT à diélectrique bi-couche SiO_2/TiO_2 permet d'obtenir de meilleures propriétés électriques par rapport au double diélectrique SiO_2/Al_2O_3 . Cela indique que la constante diélectrique du TiO_2 est plus élevée que celle de Al_2O_3 , ce qui se traduit par une épaisseur effective de l'isolant de grille plus mince. Cela entraîne une augmentation du courant et améliore par conséquent les performances du TFT.

Références bibliographiques

- [1] SILVACO-TCAD. ATLAS user's manual: device simulation software. California: SILVACO International. (2013).
- [2] M. Labeled, Design of a-IGZO Thin film transistors, Thèse doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra, Algérie, (2019).
- [3] S. M. Sze, K. K. Ng, Physics of semiconductor devices, Third edition, J. Wiley & Sons, Inc, Hoboken, New Jersey, (2007).
- [4] S. Selberherr, Analysis and Simulation of Semiconductor Devices, Wien, New York, Springer Verlag, (1984).
- [5] M. C. Kumar, Computer Aided Design Of Micro And Nanoelectronic Devices, Siksha 'O' Anusandhan University, India, copyright by world Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 62 (2017).
- [6] D. Attafi, Improvement of a Solar Cell Performance by Introducing Defects, Thèse doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra, Algérie, (2022).
- [7] S. Vyas, A.D.D Dwivedi, R. D. Dwivedi, Effect of gate dielectric on the performance of ZnO based thin film transistor, Superlattices and Microstructures, 120 223-234 (2018).
- [8] F. M. Hossaina, J. Nishii, S. Takagi, A. Ohtomo, T. Fukumura, Modeling and simulation of polycrystalline ZnO thin-film transistors, Journal of Applied Physics, 94 7768–7777 (2003).
- [9] D. Mukhamedshina, K. Mit', N. Chuchvaga, N. Tokmoldin, Fabrication and study of sol-gel ZnO films for use in Si-based heterojunction photovoltaic devices, Modern Electronic Materials, 3 158-161 (2017).
- [10] Z. An, Z. Xiao-Ru, D. Li-Bing, L. Jin-Ming, Z. Jian-Lin, Numerical study on the dependence of ZnO thin-film transistor characteristics on grain boundary position, Chinese Physics B, 20 057201 (2011).
- [11] S. Singh, P. Chakrabarti, Simulation, Fabrication and Characterization of Sol–Gel Deposited ZnO Based Thin Film Transistors, Science of Advanced Materials, 4 199–203 (2012).

- [12] C. J. Park, Y. W. Kim, Y. Je Cho, S. M. Bobade, D. K. Choi, The Effects of Rapid Thermal Annealing on the Performance of ZnO Thin-Film Transistors, *Journal of the Korean Physical Society*, 55 1925_1930 (2009).
- [13] B. J. Norris, J. Anderson, J. F. Wager, D. A. Keszler, Spin-coated zinc oxide transparent transistors, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 36 105–107 (2003).
- [14] Y. Caglar, M. Caglar, S. Ilican, S. Aksoy, F. Yakuphanoglu, Effect of channel thickness on the field effect mobility of ZnO-TFT fabricated by sol gel process, *Journal of Alloys and Compounds* 621 189–193 (2015).
- [15] L. Yongye, K. Jang, S. Velumani, C. P. Thi Nguyen, J. Yi, Effects of interface trap density on the electrical performance of amorphous InSnZnO thin-film transistor, *J. Semicond.*, 36 024007 (2015).
- [16] T. T. Trinh, V. D. Nguyen, K. Ryu, K. Jang, W. Lee, S. Baek, J. Raja, J. Yi, Improvement in the performance of an InGaZnO thin-film transistor by controlling interface trap densities between the insulator and active layer, *Semicond Sci Technol.*, 26 085012 (2011).
- [17] J. S. Park, W. J. Maeng, H. S. Kim, J. S. Park, Review of recent developments in amorphous oxide semiconductor thin-film transistor devices. *Thin Solid Films*, 520 1679–1693 (2012).
- [18] Y. Wang, X. W. Sun, G. K. L. Goh, H. V. Demir, H. Y. Yu, Influence of channel layer thickness on the electrical performances of inkjet-printed In-Ga-Zn oxide thin-film transistors, *IEEE Transactions on Electron Devices*, 58, 480–485 (2011).
- [19] I. Maria. A. Leonardo, S. Z. Raul, R. B. Lizeth, B. S. Marcelino, A. Manuel, R. B. Rafael, Effect of depth of traps in ZnO polycrystalline thin films on ZnO-TFTs performance, *Solid-State Electronics*, 123 119-123 (2016).
- [20] F. Torricelli, J. R. Meijboom, E. Smits, A. K. Tripathi, M. Ferroni, S. Federici, G.H. Gelinck, L. Colalongo, Z.M. Kovacs-Vajna, D. Leeuw, E. Kantatore, Transport Physics and Device Modeling of Zinc Oxide Thin-Film Transistors Part I: Long-Channel Devices, *IEEE Transactions on Electron Devices*, 58, 2610-2619 (2011).
- [21] F. Torricelli, E. C. P. Smits, J. R Meijboom, A.K. Tripathi, G. H. Gelinck, L. Colalongo, Z.M. Kovacs-Vajna, D. M. Leeuw, E. Kantatore, Transport Physics and Device Modeling

- of Zinc Oxide Thin-Film Transistors—Part II: Contact Resistance in Short Channel Devices, *IEEE Transactions on Electron Devices*, 58, 3025-3033 (2011).
- [22] A. P. Huang, Z. C. Yang, P. K. Chu, Hafnium-based High-K Gate Dielectrics, *Advances in Solid State Circuits Technologies*, 16 334-350 (2010).
- [23] D. Misra, H. Iwai, H. Wong, High-k Gate Dielectrics, *The Electrochemical Society Interface*, 14 30-35 (2005).
- [24] J. Robertson, High dielectric constant oxides, *The European Physical Journal - Applied Physics*, 28 265-291 (2004).
- [25] G. D. Wilk, R. M. Wallace, J. M. Anthony, High-k gate dielectrics: Current status and materials properties considerations, *Journal of Applied Physics*, 89 5243-5275 (2001).
- [26] J. Robertson, Band offsets of high dielectric constant gate oxides on silicon, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 303 94–100 (2002).
- [27] O. Sneh, R. B. Clark-Phelps, A. R. Londergan, J. Winkler, T. E. Seidel, Thin film atomic layer deposition equipment for semiconductor processing, *Thin Solid Films.*, 402 248-261 (2002).
- [28] Y. S. Kim, J. S. Kang, S. J. Yun, K. I. Cho, Multilayered tantalum–aluminum oxide films grown by atomic layer deposition, *J. Korean Phys. Soc.*, 35 216-220 (1999).
- [29] L. Colombo, J. J. Chambers, H. Niimi, Gate Dielectric Process technology for the sub-1 nm equivalent Oxide thickness (eOt) era, *The Electrochemical Society Interface*, 16 51-55 (2007).

Conclusion
Générale

Conclusion générale

Le but de ce travail de recherche est de synthétiser et caractériser des films de ZnO purs et dopé pour des applications électroniques telles que les transistors à couches minces (TFTs).

ZnO a été choisi en raison de ses propriétés semi-conductrices, piézoélectriques et optiques. Il s'agit actuellement du matériau le plus convoité et fait l'objet d'un nombre incalculable de recherches.

Ce travail est divisé en deux parties. Dans la première partie, nous avons élaboré et caractérisé des couches minces de ZnO non dopé et dopés en aluminium pour différentes concentrations du dopant sur des substrats en verre via la méthode sol-gel et déposées avec la technique dip-coating. Cette dernière est une méthode chimique, simple à mettre en œuvre, non couteuse et se réalise à basse températures.

Nous avons focalisé notre étude sur la détermination de l'effet de l'épaisseur, de la température de séchage, de la méthode de recuit et de la concentration de dopage sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques des couches minces de ZnO.

Afin d'obtenir un maximum d'informations sur nos échantillons, plusieurs caractérisations ont été effectuées : Structuralement ; les couches ont été analysées par diffraction des rayons X (DRX), morphologiquement ; nos couches ont été examinées par microscope électronique à balayage (MEB), Alors que les caractérisations optiques et électriques ont été faites par UV-Visible et quatre points, respectivement.

Le test d'adhérence montre que les couches ont une bonne adhésion.

L'analyse par diffraction des rayons X a révélé que les films ont une structure polycristalline de format wurtzite hexagonal.

Les analyses ont démontré que les échantillons séchés à des températures élevées présentent une meilleure qualité et des caractéristiques supérieures. Les échantillons plus épais et recuits dans des conditions de choc thermique présentaient une meilleure qualité, une meilleure cristallisation, une taille de grain plus faible, une transmission plus uniforme, ainsi qu'une bande interdite et une résistivité plus faible.

À mesure que la concentration d'Al dans ZnO augmente, la cristallinité des films diminue ainsi que la taille des grains. La transmission des films était élevée (90 %), en plus, la

bande interdite augmentait avec l'augmentation de la concentration en Al, la valeur minimale de la résistivité est enregistrée à (1 at. %) de concentration en Al.

Dans la deuxième partie, nous avons réalisé une simulation du transistor à couches minces (TFT) en utilisant Silvaco Atlas, et on a basé sur les propriétés des couches de ZnO extraites de la partie expérimentale.

Ensuite, nous avons concentré sur les performances et la fiabilité des TFTs en ZnO en simulant l'effet des paramètres du ZnO (l'épaisseur, la longueur et la mobilité des électrons des couches de ZnO), ainsi que l'effet des diélectriques de la grille.

Le dispositif TFT nécessite une tension de grille positive de 10 V pour son fonctionnement, ce qui entraîne un comportement de type n-canal et un mode d'amélioration.

Lorsque l'épaisseur de la couche de ZnO augmente, nous avons remarqué une diminution de la tension de seuil (V_{th}) et des valeurs I_{on} et I_{on}/I_{off} , tandis que la valeur de la pente en sous-seuil (SS) augmente.

Nous avons enregistré une diminution des valeurs de I_{on} et I_{on}/I_{off} et une augmentation des valeurs de la mobilité à effet de champ avec l'augmentation de la longueur du canal. En revanche, Les valeurs de la tension de seuil (V_{th}) et de la pente en sous-seuil (SS) ne sont pas affectées par la variation de la longueur du canal.

Nous avons également observé une augmentation des valeurs de I_{on} , I_{on}/I_{off} et μ_{FE} avec l'augmentation de la mobilité des électrons. En revanche, les valeurs de la tension de seuil (V_{th}) et de la pente en sous-seuil (SS) ne sont pas affectées par les changements de mobilité des électrons.

De toute évidence, la mobilité des électrons et le changement de longueur du canal ne sont pas un facteur critique dans les performances des TFTs en ZnO.

Pour réduire les fuites de courant depuis le matériau isolant vers la grille, nous avons utilisé deux couches isolantes: une couche mince diélectrique avec une large bande interdite et d'excellentes propriétés morphologiques, et une autre couche isolante plus épaisse avec une constante diélectrique élevée. Cette conception permet d'améliorer la qualité de l'interface et d'assurer une isolation de grille plus efficace.

Les résultats montrent qu'un TFT à double diélectrique de grille (peu importe le type de la double grille) présente de meilleures caractéristiques électriques par rapport à un TFT à

simple diélectrique de grille. De plus, une épaisseur d'isolant de grille effective plus mince conduit aux meilleurs résultats et à des performances améliorées pour les TFT.

Les résultats obtenus, montrent le rôle crucial du modèle proposé. À travers ce travail, et pour obtenir de meilleurs résultats, nous chercherons dans le futur à améliorer les propriétés optiques et électriques des couches minces en modifiant le type de dopage et en appliquant un traitement thermique adéquat.

Publications et conférences

Publications

- A. Amri, L. Arab, A. Meftah, A. Latif, Effect of aluminum doping on the structural, optical and electrical properties of ZnO thin films processed under thermal shock conditions, Results in Optics, 11, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.rio.2023.100426>.

Conférences

- A. Amri, L. Arab, Effect of Temperature and Thickness on Structural and Optical Properties of ZnO Thin Film Prepared by Dip-Coating Method, 1st International Conference on Sustainable Energy and Advanced Materials IC-SEAM'21 April 21-22, 2021, Ouargla, Algeria.
- A. Amri, L. Arab, A. Meftah, A. Latif, Structural, Optical and Electrical Properties of Al Doped ZnO Thin Films Prepared by Sol-Gel Dip-Coating Technique, 1st National Conference of Materials sciences and Engineering, (MSE'22), June 28-29th, 2022, Khenchela, Algeria.