

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° :



DOMAINE : Science de la matière
FILIERE : PHYSIQUE
OPTION : PHYSIQUE APPLIQUEE

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par:

Wafa AOUINA

Intitulé

**Etude des propriétés structurales, optiques et
électriques des oxydes transparents
conducteurs nanostructurés de ZnO dopé Al.**

Soutenu le 13 /06 /2017 devant le jury composé de:

M. Miloud IBRIR	Université Mohamed Boudiaf M'sila	Président
M. Samir HAMRIT	Université Mohamed Boudiaf M'sila	Rapporteur
M. Abdelhafid MAHROUG	Université Mohamed Boudiaf M'sila	Examineur
M. Omar MEGLALI	Université Mohamed Boudiaf M'sila	Examineur

Année universitaire : 2016/2017

Remerciements

Premièrement et avant tout je remercie Allah le tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.

Ce travail de mémoire a été dirigé par Monsieur Samir HAMRIT maître de conférence de l'université de Mohamed Boudiaf, M'sila. Je tiens à lui exprimer mes plus profonds remerciements. Tout d'abord pour m'avoir donné la chance de réaliser ce mémoire. Je lui suis particulièrement reconnaissant d'avoir dirigé ce travail avec patience, pour la confiance qu'il m'a témoignée et sa disponibilité durant la réalisation de ce projet y compris durant le mois de ramadan.

J'adresse également mes remerciements à Monsieur IBRIR Miloud, maître de conférence à l'Université de Mohamed Boudiaf M'sila, d'avoir accepté la présidence du jury de ce travail de mémoire.

Je tiens également à adresser mes remerciements aux membres du jury, Monsieur MEGLALI Omar et Monsieur MAHROUG Abdelhafid d'avoir accepté d'examiner ce travail de mémoire.

J'adresse mes sincères remerciements à la direction de l'institut de Physique représentée dans la personne de Monsieur Abdelmajid BOUSSANDAL, Chef de Département Physique à l'Université Mohamed Boudiaf M'sila pour la désignation de mon encadreur chargé du suivi de la réalisation de ce mémoire.

J'exprime également mes sincères remerciements à Monsieur Nadjib BAADJI, maître de conférence à l'Université de Mohamed Boudiaf M'sila et chef de spécialité de physique appliquée, pour l'assistance et les orientations fournies dans le cadre de l'élaboration du présent mémoire.

Comme je remercie mon cher papa pour le soutien moral et l'appui qu'il m'a donné pour la finalisation de ce travail de mémoire après une période de convalescence suite à l'intervention chirurgicale, ainsi que l'ensemble des membres de la famille pour leur présence et leur sympathie.

Je tiens à remercier personnellement tous ceux qui ont participé de près ou de loin dans l'élaboration de cette modeste recherche par leur appui, orientations et/ou évaluation.

Enfin , je remercie tous mes collègues de laboratoire de physique des matériaux pour leur amitié, leur soutien, leur sourire ou conseil qui ont contribué à la bonne ambiance et le climat confiance durant l'élaboration de la mémoire.

Un grand merci à tous.

Dédicace

Je dédie ce travail

A ma chère mère

A mon cher père

A mon frère Abdelmalik

A mes sœurs Afaf, Asma, Louiza, Chahra et Malak

Ainsi qu'au Docteur M. Bouarbi pour sa sympathie durant la période de réalisation de ce mémoire.

Merci pour m'avoir toujours supporté dans mes décisions. Merci pour votre amour et votre confiance, pour votre aide précieuse et pour votre énorme support pendant ce travail.

Je vous aime beaucoup

Table des matières

Introduction	1
1 Les oxydes transparents conducteurs et l'oxyde de zinc	3
1.1 Aperçu historique des OTC	3
1.2 Définition d'un matériau OTC	4
1.3 Les propriétés optoélectroniques des oxydes transparents conducteurs	5
1.3.1 Propriétés électriques	5
1.3.1.1 Conductivité électrique	5
1.3.1.2 La résistance carrée	6
1.3.1.3 La mobilité	6
1.3.2 Propriétés optiques	6
1.3.2.1 La transmission T	6
1.3.2.2 La réflexion R	7
1.3.2.3 L'absorption A	7
1.3.3 Les oxydes transparents conducteurs à l'état intrinsèque et dopés	9
1.3.3.1 Les OTCs intrinsèques	9
1.3.3.2 Le dopage des OTCs	9
1.3.4 Application des OTC	10
1.3.5 Critères de choix des oxydes transparents conducteurs OTC	12
1.4 L'oxyde de zinc	13
1.4.1 Propriétés générales d'oxyde de zinc (ZnO)	14
1.4.2 Propriétés électriques	16
1.4.3 Propriétés optiques	18

2	Technique d'élaboration et méthodes d'analyses des couches minces de ZnO:Al	19
2.1	Techniques d'élaborations des couches minces	19
2.1.1	Procédés de dépôt par voie chimique CVD	19
2.1.1.1	Les avantages de CVD :	22
2.1.1.2	Les inconvénients de CVD :	22
2.1.2	Les procédés de dépôt par voie physique PVD	23
2.1.2.1	Evaporation thermique	23
2.1.2.2	L'ablation laser	24
2.1.2.3	La pulvérisation cathodique	26
2.1.2.4	La pulvérisation cathodique DC	28
2.1.2.5	La pulvérisation cathodique radio-fréquence (RF)	28
2.1.2.6	La pulvérisation cathodique magnétron	29
2.1.3	L'équipement de pulvérisation	29
2.1.3.1	Protocole expérimental	30
2.1.3.2	Conditions de dépôts des couches minces de ZnO:Al	32
2.2	Méthodes d'analyse des couches minces de ZnO:Al	33
2.2.1	Caractérisation structurale	33
2.2.1.1	Diffraction des rayons X	33
2.2.2	Caractérisation optique	36
2.2.2.1	La spectrophotométrie UV-Visible	36
2.2.3	Caractérisation électrique	37
3	Résultats et discussion	41
3.1	Propriétés structurale des couches minces de ZnO dopé Al	41
3.1.1	Diffraction de rayons X	41
3.2	Propriétés optiques des couches minces de ZnO dopé Al	44
3.2.1	Détermination de l'épaisseur des couches par la méthode de SWA-NEPOEL	46
3.2.2	La détermination du gap optique E_g	54
3.3	Propriétés électriques des couches minces de ZnO dopé Al	54
	Conclusion générale	57
	Bibliographie	59

Liste des figures

1.1	Spectres de transmission, réflexion et absorption d'un échantillon de SnO ₂ :F de 1 μm d'épaisseur.	8
1.2	Illustration des structures de bandes paraboliques (a) TCO non dopé et (b) TCO dopé (Les parties grisées représentent les états occupés) . .	11
1.3	Quelques Applications des TCO.	11
1.4	Représentation des structures cristallines du ZnO : (a) rocksalt cubique, (b) blende, (c) hexagonale wurtzite, (Atomes de zinc en gris et oxygène en noir).	14
1.5	Structure Wurtzite de l'Oxyde de Zinc.	15
2.1	Classement schématique des différentes méthodes de l'élaboration des couches minces.	20
2.2	Schéma de principe de la CVD	22
2.3	Schéma conventionnel d'une évaporation thermique.	25
2.4	Schéma du principe de l'ablation laser [53]	26
2.5	Schéma de principe de la pulvérisation cathodique et le plasma créé au cours d'un dépôt de ZnO:Al	27
2.6	Schéma d'une cathode magnétron et d'une cible érodée par le phénomène.	30
2.7	Dispositif expérimental de la pulvérisation cathodique RF-magnétron.	31
2.8	Cible de nanopoudre de ZnO:Al compactée dans une nacelle.	31
2.9	Géométrie d'interférence d'une onde diffusée à partir des plans atomiques séparés par un espacement d.	34
2.10	Dispositif de diffraction de rayon X utilisé (Université de Montpellier) et illustration de la technique de mesure.	35

2.11	Image de l'appareil et un schéma de principe du spectrophotomètre. . .	37
2.12	Dispositif d'effet Hall avec la géométrie de van der Pauw-Montpellier. .	40
3.1	Les diagrammes de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO non dopé et dopé aluminium.	42
3.2	Les diagrammes de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO non dopé et dopé aluminium.	43
3.3	La transmission des couches minces de ZnO non dopé et dopé aluminium.	46
3.4	La transmission de couche mince de ZnO non dopé.	50
3.5	Le spectre de transmission de couche mince de ZnO:Al (1%).	51
3.6	Le spectre de transmission de couche mince de ZnO:Al (3%).	52
3.7	Le spectre de transmission de couche mince de ZnO:Al 5%.	53
3.8	Le gap optique des couches minces de ZnO non dopé et dopé avec différentes concentration atomique de Al; 1%, 3% et 5%.	55

Liste des tableaux

1.1	Facteurs de qualité σ/A pour quelques TCO	13
1.2	récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO [41].	16
1.3	Quelques propriétés électriques de ZnO.	17
2.1	Paramètres utilisés dans la technique de pulvérisation cathodique rf-magnétron pour déposer les couches minces de ZnO dopé Al.	32
3.1	Position de pic (002) et les paramètres cristallins des couches de ZnO non dopé et dopé Al.	45
3.2	Les valeurs de paramètres obtenus dans le processus de détermination de l'indice de réfraction et de l'épaisseur du film mince de ZnO non dopé.	50
3.3	Les valeurs de paramètres obtenus dans le processus de détermination de l'indice de réfraction et de l'épaisseur du film mince de ZnO:Al (1%).	51
3.4	Les valeurs de paramètres obtenus dans le processus de détermination de l'indice de réfraction et de l'épaisseur du film mince de ZnO:Al (3%).	52
3.5	Les valeurs de paramètres obtenus dans le processus de détermination de l'indice de réfraction et de l'épaisseur du film mince de ZnO:Al (5%).	53
3.6	Les propriétés électriques des couches minces de ZnO:Al déposées sur les substrats de verre.	56

Introduction générale

Les Oxydes Transparents Conducteurs (OTC) constituent une classe inhabituelle de matériaux possédant deux propriétés physiques, une haute transparence optique dans le domaine visible et une conductivité électrique élevée. De nos jours, le domaine de ces matériaux (OTC) a suscité un intérêt considérable avec un énorme afflux du nombre de groupes de recherche et la diversité des matériaux et les techniques d'élaboration. La motivation repose sur un certain nombre de facteurs, parmi les motivations les plus convaincantes, la miniaturisation et le développement de l'électronique portable, tels que les écrans plats [1], l'électronique flexible, les fenêtres multifonctionnelles, les cellules photovoltaïques [2], les transistors et de nombreux autres dispositifs qui comprennent des électrodes transparentes.

Le matériau le plus utilisé industriellement comme OTC est l'ITO, ce matériau présente une très bonne transmission optique dans le visible $>80\%$, une faible résistivité électrique ($10^{-4} \Omega.cm$) [3, 4], un travail d'extraction élevé et une faible rugosité. Cependant, pour obtenir ces propriétés, un traitement thermique du substrat supérieur à $250^\circ C$ est toujours nécessaire durant ou après le processus de dépôt [5, 6]. Par ailleurs, ses propriétés mécaniques sont incompatibles avec les substrats flexibles, il est difficile d'extraire l'indium, son coût est élevé et sa raréfaction augmente le coût de fabrication des cellules solaires. Pour ces différentes raisons, il est donc nécessaire de rechercher de nouvelles électrodes transparentes et conductrices exemptes d'indium afin de remplacer l'ITO. Ces nouvelles électrodes doivent permettre d'envisager la mise en œuvre de la production de dispositifs optoélectroniques à bas coût et à grande échelle. Ces électrodes doivent répondre à certaines conditions spécifiques telles qu'une bonne transmission dans le visible (supérieure à 80%), une faible résistance carrée (inférieure

à 15Ω), une faible rugosité et une bonne stabilité dans le temps. De plus, les techniques utilisées pour déposer les OTCs doivent être aussi douces que possibles, afin d'obtenir ces propriétés à des températures compatibles avec les substrats flexibles, et à température ambiante dans le cas idéal.

Actuellement, les recherches qui visent à remplacer l'ITO dans les dispositifs opto-électroniques sont nombreuses [7]. En utilisant plusieurs matériaux de substitutions, des nouvelles électrodes transparentes et conductrices ont déjà été étudiées, et d'autres alternatives sont au stade de la recherche et du développement. L'objectif de notre travail porte sur l'élaboration et la caractérisation d'oxyde transparent conducteur OTC nanostructuré à base d'oxyde de zinc. Notre étude porte sur l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces d'oxyde de zinc dopé aluminium déposées par la technique de pulvérisation cathodique RF-magnétron dans le but d'obtenir des oxydes transparents et conducteurs en couches minces nanostructurées et pour remplacer l'ITO.

Le présent travail s'articule autour de trois chapitres.

Dans le premier chapitre, nous présentons une recherche bibliographique sur les oxydes transparents conducteurs, nous discutons leurs propriétés optoélectroniques, ensuite nous présentons l'oxyde de zinc et ses propriétés physiques.

Dans le deuxième chapitre, nous discutons les méthodes d'élaboration des couches minces, ensuite, nous décrivons la technique de pulvérisation cathodique RF-magnétron utilisée pour déposer les couches minces de ZnO:Al sur les substrats verre, ainsi que les différentes techniques utilisées pour la caractérisation structurale, optique et électrique des couches minces élaborées.

Les résultats obtenus de caractérisation structurale, optique et électrique des couches minces de ZnO pur et dopé avec l'Al sont exposés et discutés dans le troisième chapitre.

Le manuscrit s'achèvera par une conclusion générale et quelques perspectives sur l'exploitation du ZnO dopé Al comme électrode transparente.

Les oxydes transparents conducteurs et l'oxyde de zinc

1.1 Aperçu historique des OTC

La recherche scientifique dans le domaine des oxydes a connu plusieurs phases de développement, c'est avec la découverte du scientifique allemand Karl Baedeker en 1907 qu'a commencé l'histoire des OTCs lorsqu'il a observé qu'une couche mince d'oxyde de cadmium (CdO) est à la fois transparent et conducteur [11]. Le principe de cette théorie consiste dans la coexistence d'une conductivité électronique et d'une transparence optique dans le visible.

Les avancées scientifiques entre (1930-1940) ont reconnu d'autres évolutions dans la composante des oxydes, la curiosité scientifique ne s'est pas arrêté à ce stade de la connaissance, d'autres études ont connu la lumière notamment lors de la découverte de l'oxyde d'étain (SnO_2) par Jesse T. Littleton en 1931 [12], et le dopage de cet oxyde avec l'Antimoine ($\text{SnO}_2:\text{Sb}$) [13], le Chlore ($\text{SnO}_2:\text{Cl}$) [14] et le Fluor ($\text{SnO}_2:\text{F}$) [15] respectivement en 1946, 1947 et 1951.

Dans les années 1940-1950, les recherches ont été orientées vers le développement de l'oxyde d'indium (In_2O_3). Ces études ont conduit à la découverte de l'oxyde d'indium dopé à l'étain ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$), connu sous le nom d'ITO (Indium Tin Oxide), par John M. Mochel en 1951. Puis l'étude des propriétés optiques et électriques de l'oxyde de zinc (ZnO) par E. Scharowsky En 1953 [16]. Les décennies suivantes se sont orientées vers les

études des développement des OTC à base d'indium et de zinc, jusqu'à l'élaboration de l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (ZnO:Al ou AZO) pour la première fois en 1971 [8] par M.Matsuoka [18], qui a montré des propriétés similaires à celles de l'ITO.

1.2 Définition d'un matériau OTC

Le OTC comme son nom l'indique peut être déterminé à partir des caractéristiques qui le composent, il est défini comme étant à la fois d'une forte conductivité électrique combinée avec une faible absorption dans le visible. En général, ces deux caractéristiques sont liées à l'épaisseur de la couche déposée. Par exemple, elles dépendent de la taille des grains, qui, usuellement croit avec l'épaisseur du film.

Les oxydes d'indium, de cadmium, d'étain, de zinc et de gallium sont les plus connus parmi les OTC[11]. Couramment les oxydes sont dopés par un métal. Cependant ce dopant métallique n'est actif que lorsqu'il se substitue au métal primaire. La bande de conduction est alors, fortement perturbée par chaque atome dopant, la diffusion des électrons de conduction est alors accrue, et la mobilité et en conséquence la conduction chute. C'est pourquoi certains oxydes sont dopés avec du fluor, qui, lorsqu'il se substitue à l'oxygène, engendre une perturbation de la bande de valence, ce qui minimise la diffusion des électrons de conduction.

Selon la théorie des bandes d'énergie, trois états électriques sont possibles: métal, Isolant et semi-conducteur. Dans le métal, la bande de conduction (BC) et la bande De valence (BV) se recouvrent, permettant la circulation libre des électrons. Les semi-conducteur, quant à lui, a une bande interdite qui sépare BV et BC communément appelée gap et notée E_g . Les électrons ne peuvent pas prendre les énergies situées dans cette bande. Il faut qu'ils acquièrent de l'énergie pour passer à la BC. Pour un gap supérieur, on parle d'isolant car même à température ambiante, BC est vide. Leur gap est supérieur à 4 eV.

A la différence des matériaux conducteurs tels que les métaux qui réfléchissent une grande partie du spectre électromagnétique, un verre ne peut conduire un courant électrique, il est alors dit isolant, ce matériau amorphe dispose d'une valeur de gap très élevée. Cependant pour les semi-conducteurs possédant un large gap (au minimum supérieur à 3.1 eV correspondant à une longueur d'onde de 400 nm) sont théoriquement

transparent dans le domaine du visible.

1.3 Les propriétés optoélectroniques des oxydes transparents conducteurs

Les deux paramètres importants d'un TCO sont généralement; la haute transparence optique et une bonne conductivité électrique.

1.3.1 Propriétés électriques

Les propriétés électriques des oxydes transparents conducteurs sont étudiées depuis les années 1970. Ces propriétés électriques sont décrites par celles des semi-conducteurs à large gap. Les études réalisées sur ces oxydes semi-conducteurs ont montré que les propriétés de transport dépendent fortement de la sous-stœchiométrie ainsi que de la nature et la quantité d'impuretés introduites dans le matériau par le dopage. En effet, ces deux phénomènes engendrent une conduction électrique de type n.

1.3.1.1 Conductivité électrique

Les oxydes transparents conducteurs sont des oxydes semi-conducteurs à grand gap (E_g) décrit les propriétés électriques des OTC avec une conductivité électrique dans la gamme 10^4 - 10^5 S.cm⁻¹. La conductivité électrique est due aux défauts intrinsèques (lacunes d'oxygène et atomes du métal dans des positions interstitielles) ou aux dopants extrinsèques. Une forte résistivité électrique avec oxydes sont de bons isolants en cas d'absence du dopage. La conductivité σ s'exprimant en S.cm⁻¹ est le produit de la densité des porteurs de charge n cm⁻³ et la mobilité des porteurs de charge μ (cm²V⁻¹s⁻¹) et de la charge électrique élémentaire de l'électron q :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = qn\mu \quad (1.1)$$

ρ est La résistivité électrique s'exprime en Ω .cm définie comme l'inverse de la conductivité.

1.3.1.2 La résistance carrée

La résistance carrée ou surfacique R_{\square} est une propriété électrique de surface importante dans le domaine des OTC, elle est définie comme le rapport entre la résistivité ρ et l'épaisseur de la couche selon la relation suivant:

$$R_{\square} = \frac{\rho}{d} \quad (1.2)$$

1.3.1.3 La mobilité

La mobilité est un paramètre qui influe sur la conductivité électrique, et l'augmentation de cette grandeur améliorera les propriétés électriques de l'OTC et s'exprimant en μ ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) cette relation est donnée par :

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*} \quad (1.3)$$

où τ est le temps moyen entre deux collisions, m^* est la masse effective de l'électron et e la charge d'électron. la mobilité est dépendante intrinsèquement des mécanismes de diffusion et par conséquent, ne peut être contrôlée directement.

1.3.2 Propriétés optiques

On peut distinguer trois phénomènes qui régissent les propriétés optiques des matériaux qui sont: la transmission, la réflexion et l'absorption, ces phénomènes étant identifiés par les termes T (Transmittance ou facteur de transmission), R (Réflectance ou facteur de réflexion), A (Absorbance ou facteur d'absorption) et α (coefficient d'absorption). Dans ce sens le ZnO est un semi-conducteur à gap direct considéré comme étant un matériau conducteur transparent. Du fait de sa grande énergie de gap ($E_g \sim 3.3$ eV), le ZnO possède une transparence optique dans le domaine visible et le proche infrarouge qui dépasse parfois le seuil des 90%. Son seuil fondamental d'absorption se situe dans l'ultraviolet.

1.3.2.1 La transmission T

La transmission dans le PUV est limitée par la largeur de la bande interdite d'énergie (E_g). La transmission optique est définie comme le rapport entre l'intensité de la

lumière incidente I_0 et l'intensité de la lumière transmise à travers le matériau considéré I_T . Alors :

$$T\% = 100 \cdot \frac{I_T}{I_0} \quad (1.4)$$

1.3.2.2 La réflexion R

L'existence des défauts cristallins et les impuretés présents dans l'échantillon contribuent à l'affectation de la transmission optique. C'est l'intensité de la lumière qui est réfléchiée au niveau de sa surface I_R par rapport à l'intensité lumineuse incidente I_0 comme :

$$R\% = 100 \cdot \frac{I_R}{I_0} \quad (1.5)$$

1.3.2.3 L'absorption A

C'est le rapport entre l'intensité de la lumière absorbée (I_A) et l'intensité lumineuse incidente (I_0).

$$A\% = 100 \cdot \frac{I_A}{I_0} \quad (1.6)$$

La conservation du flux donne la relation: $I_0 = I_A + I_R + I_T$

1.3.2.3.1 Le coefficient d'absorption α Une formule implicite de T et R est donnée par Cisneros [23]. Le coefficient d'absorption (α) est calculé à partir des données de la transmission et de la réflexion en utilisant la relation:

$$T = (1 - R)^2 e^{-\alpha e} \quad (1.7)$$

Où : T : le coefficient de transmission R : le coefficient de réflexion e : l'épaisseur du film considéré α : le coefficient d'absorption dépendant de la longueur d'onde λ , il est lié au coefficient d'extinction k par la relation:

$$K = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (1.8)$$

Les mesures de la transmission, de la réflexion et de l'épaisseur des oxydes transparents conducteurs permettent de déduire l'indice de réfraction n , le coefficient d'extinction k et le gap E_g . Un exemple de spectre de transmission d'un OTC, ici une couche de $\text{SnO}_2:\text{F}$, est représenté dans la figure 1.1 par une courbe noire. Le spectre d'absorption a été déduit du spectre de transmission (Figure 1.1).

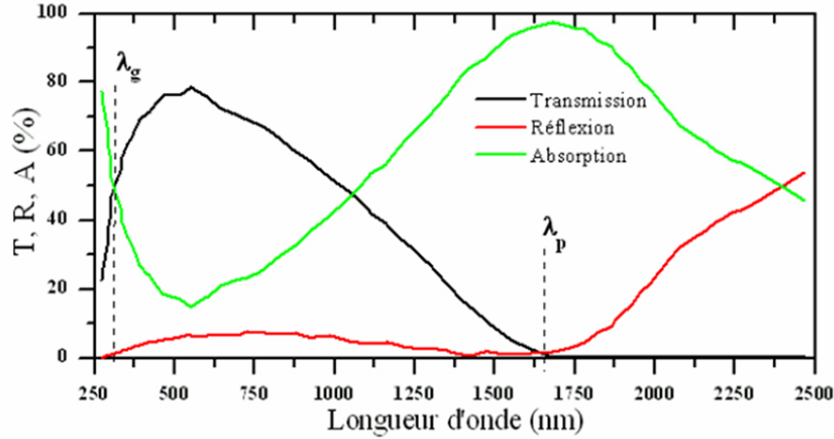


FIGURE 1.1 – Spectres de transmission, réflexion et absorption d'un échantillon de $\text{SnO}_2:\text{F}$ de $1 \mu\text{m}$ d'épaisseur.

La fenêtre optique est centrée entre deux longueurs d'onde caractéristiques où la lumière n'est plus transmise avec pour chaque zone un phénomène différent. À faible longueur d'onde dans le domaine de l'UV proche ($\lambda < \lambda_g$), l'absorption est dominée par les transitions bande à bande. Les photons incidents avec une énergie égale à celle du gap ou supérieure seront absorbés par des électrons de la bande de valence ce qui leur permettront d'aller dans la bande de conduction. À haute longueur d'onde dans le domaine de le proche infrarouge ($\lambda > \lambda_p$), la lumière incidente est réfléchiée par le matériau. (λ_p), qui est appelée longueur d'onde de plasma.

nous donne la fréquence de plasma par:

$$\omega_p = \frac{2\pi \cdot c}{\lambda_p} \quad (1.9)$$

Où : c : la célérité de la lumière Ce phénomène peut être décrit par la théorie classique des électrons libres de Drude [19].

1.3.3 Les oxydes transparents conducteurs à l'état intrinsèque et dopés

1.3.3.1 Les OTCs intrinsèques

Les propriétés intrinsèques de certains oxydes transparents et conducteurs sont dégénérés de type n. L'oxyde d'étain et l'oxyde d'indium déposés en couche mince présentent une structure sub-stoechiométrique. La conductivité électrique de ces matériaux est due essentiellement au non stœchiométrie de ces matériaux déposés en couches minces qui fait apparaître des lacunes d'oxygène lors de la synthèse de ces couches minces. Ces lacunes augmentent la conduction, du fait qu'elles créent sous la bande de conduction des niveaux qui s'ionisent. L'oxyde d'étain présente une énergie d'une première ionisation de 30 meV sous la bande de conduction. Les atomes interstitiels participent aussi à la conduction des OTC non dopés.

1.3.3.2 Le dopage des OTCs

Afin d'améliorer la conductivité des matériaux, le nombre de porteurs de charges est augmenté par le dopage. Selon le matériau ou le type de dopant, le dopage peut être de substitution, de vacances ou d'implantations interstitielles. Dépendant de la valence des dopants ou des sites d'implantations, accepteurs ou donneurs, le dopage induira une conductivité de type n ou p.

Le premier dopage OTC de type n est réalisé en 1947 par j.M Mochel [13], qui a dopé l'oxyde d'étain par l'antimoine (Sb). Ces dernières années certains travaux de recherche se sont dirigés vers l'étude des OTC dopés de type p.

1.3.3.2.1 Dopage type n Le dopage par substitution peut se faire sur le cation (le métal) ou l'anion (l'oxygène). Il existe de nombreux dopages par substitution du cation. L'oxyde d'indium peut être dopé par du molybdène le dopage à l'étain donnant l'oxyde d'indium dopé étain: ITO. La littérature relate peu de travaux concernant des études de dopage autre qu'avec l'étain. Le dopage de l'oxyde de zinc ZnO est possible avec de nombreux éléments tels que l'aluminium(Al), le gallium (Ga) et l'indium(In) [19]...etc. La liste des éléments n'est pas exhaustive et ils existent de nombreux travaux sur beaucoup de sortes de dopage. Des exemples d'étude sur le co-dopage se trouvent dans la littérature comme par exemple le co-dopage Al-Ti du ZnO.

Les dopages par substitution de l'anion oxygène sont plus rares. Or, le dopage au fluor est l'un des meilleurs dopants pour SnO_2 . Pour ZnO , des recherches sont menées sur des dopages au fluor mais aussi au bore.

Tous les dopages évoqués ci-dessus renforcent le type n des OTC semi-conducteurs. En effet, un niveau de dopant est créé sous BC et l'augmentation de dopage développe une bande d'énergie chevauchant la bande de conduction. Ainsi, un grand nombre d'électrons participent à la conduction, d'où l'augmentation de la conduction par dopage.

1.3.3.2.2 Dopage type p Le dopage des TCO de type p reste à l'état de la recherche puisque les OTC à l'état intrinsèque sont de type n. Ces dernières années le dopage type p fait partie des études faites sur certains oxydes transparents conducteurs. Comme vu précédemment, les OTCs tels que le SnO_2 ou le ZnO sont intrinsèquement de type n. Un calcul théorique Confirme cette tendance . Néanmoins, depuis quelques années, de plus en plus de travaux expérimentaux portent sur les couches minces de TCO de type p grâce à différents dopages : $\text{ZnO}:\text{N}$, $\text{ZnO}:\text{Al-N}$, $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ etc. Il est obtenu par substitution de l'oxygène, par l'aluminium-azote (Al-N) et par l'azote (N) [21].

E_g^0 : est la valeur du gap du matériau intrinsèque.

E_g^d : la valeur du gap après dopage soit la valeur extrinsèque.

1.3.4 Application des OTC

Les propriétés des TCO démontrées précédemment permettent d'envisager leur emploi dans de nombreuses applications. Les principales utilisations de ces matériaux sont :

- Écrans plats
- Fenêtre antigel .
- Fenêtre réfléchissant la chaleur (four, bâtiment,...).
- Protection électromagnétique.
- Cellules solaires.

Pour chaque application le TCO est choisi en fonction des exigences de fabrication et des propriétés (stabilité contre quelques éléments ...) nécessaires à l'application.

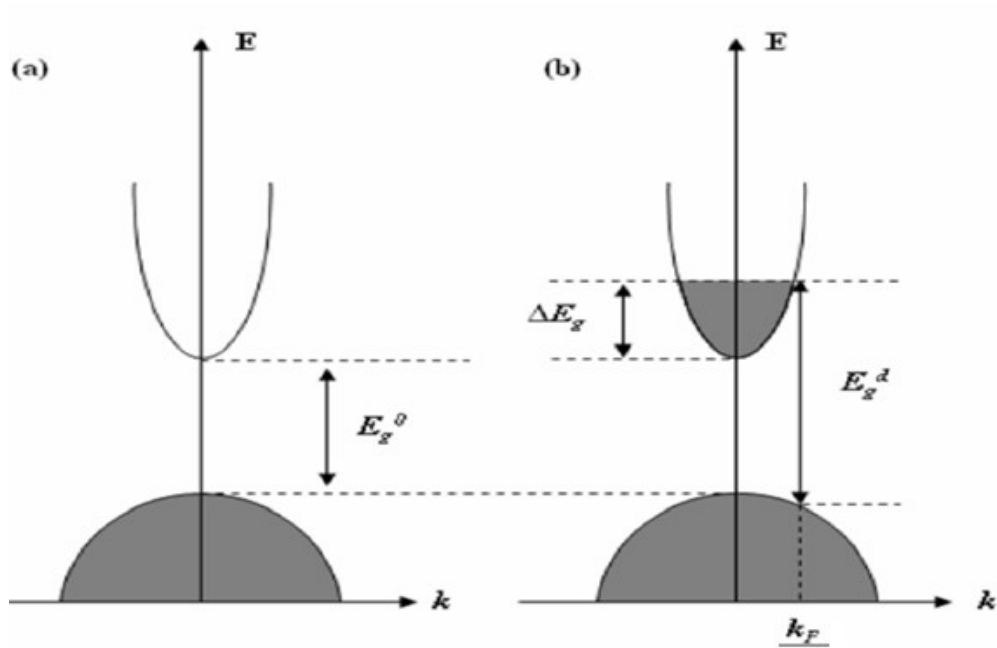


FIGURE 1.2 – Illustration des structures de bandes paraboliques (a) TCO non dopé et (b) TCO dopé (Les parties grisées représentent les états occupés)



FIGURE 1.3 – Quelques Applications des TCO.

1.3.5 Critères de choix des oxydes transparents conducteurs OTC

Pour chaque application, le TCO le plus approprié est celui qui possède une Bonne transparence optique dans le visible et une conductivité électrique élevée. L'épaisseur, la température de dépôt, la toxicité et le coût sont des facteurs qui peuvent également influencer le choix du matériau transparent conducteur pour des applications particulières.

Le facteur de qualité Q d'une couche mince OTC peut être défini comme le rapport entre la conductivité électrique σ ($\Omega^{-1}cm^{-1}$) et le coefficient d'absorption dans le visible α (cm^{-1}).

$$Q = \frac{\sigma}{\alpha} = -\frac{1}{R_{\square} \cdot \ln(R + T)} \quad (1.10)$$

Avec R_{\square} : est la résistance surfacique.

T: la transmission totale dans le visible.

R: la réflectivité totale dans le visible.

Le tableau donne quelques facteurs de qualité cités dans la littérature ,pour des TCO obtenus par CVD. Nous remarquons que l'oxyde de zinc dopé au fluor ($ZnO:F$) et le Cd_2SnO_4 ont les meilleurs facteurs de qualité.

Compte tenu de la diversité des OTC et de leurs applications, les critère de choix d'un OTC ne dépend pas uniquement du facteur de qualité mais aussi d'autres paramètres, tels les stabilités thermique, chimique et mécanique, ou encore la toxicité, le faible coût de préparation, les contraintes de mise en œuvre, ou également le travail de sortie (fondamental pour ce qui concerne l'injection des porteurs), jouent un rôle clé dans le choix des OTC.

TABLEAU 1.1 – Facteurs de qualité σ/A pour quelques TCO

Matériau	Résistance carré (Ω)	Absorbance dans le Visible: A	Facteur de qualité
ZnO: F	5	0.03	7
Cd ₂ SnO ₄	7.2	0.02	7
ZnO: Al	3.8	0.05	5
In ₂ O ₃ : Sn	6	0.04	4
SnO ₂ : F	8	0.04	3
ZnO: Ga	3	0.12	3
ZnO: B	8	0.06	2
SnO ₂ : Sb	20	0.12	0.4
ZnO: In	20	0.2	0.2

1.4 L'oxyde de zinc

Les propriétés spécifiques de l'oxyde de zinc (ZnO) ont suscité l'intérêt de la communauté scientifique à considérer ce matériau comme étant « le matériau du futur ». L'intérêt porté à l'oxyde de zinc (ZnO) n'a cessé de croître suite à ses remarquables propriétés.

Ces dernières années, l'oxyde de zinc est devenu un sujet de recherche intéressant [22, 24–26]. Les caractéristiques intéressantes de ZnO pour des applications opto-électroniques, sont son large et direct gap de 3.37 eV (à 300 K) similaire à celui de GaN et qui lui permet d'être transparent à la lumière visible, une grande énergie libre de liaison excitonique (60 meV) [27], une forte énergie de cohésion de 1.89 eV [28], un fort gain optique 300 cm^{-1} [29] et une haute stabilité mécanique et thermique [30, 31]. En outre, ZnO est non-toxique, peu cher et abondant sur la Terre [32]. Due aux caractéristiques mentionnées ci-dessus, entre autres, Les propriétés optiques, électriques et piézoélectriques, le ZnO est devenu un candidat prometteur pour diverses applications telles que: les écrans d'affichages [33], les détecteurs de gaz [34], les diodes laser, les cellules solaires photovoltaïques [35] et l'optique non-linéaire [36].

1.4.1 Propriétés générales d'oxyde de zinc (ZnO) :

Le ZnO est un semi-conducteur de large gap (3,37 eV à la température ambiante), et une importante énergie de liaison des excitons (60 meV) avec une conductivité naturelle de type n. Le ZnO est un matériau piézoélectrique, il est transparent dans le visible et dans le proche infrarouge. Il possède une mobilité électrique élevée et une forte luminescence à la température ambiante. Il présente un ensemble de propriétés susceptibles de recevoir des applications dans le domaine de l'électronique et de l'optoélectronique.

L'oxyde de zinc est un semiconducteur du groupe II-VI, connu sous le nom de zincite à l'état naturel. Il possède trois phases cristallographiques différentes : la phase Rocksalt, la phase Blende et la phase Wurtzite illustrées dans la figure :

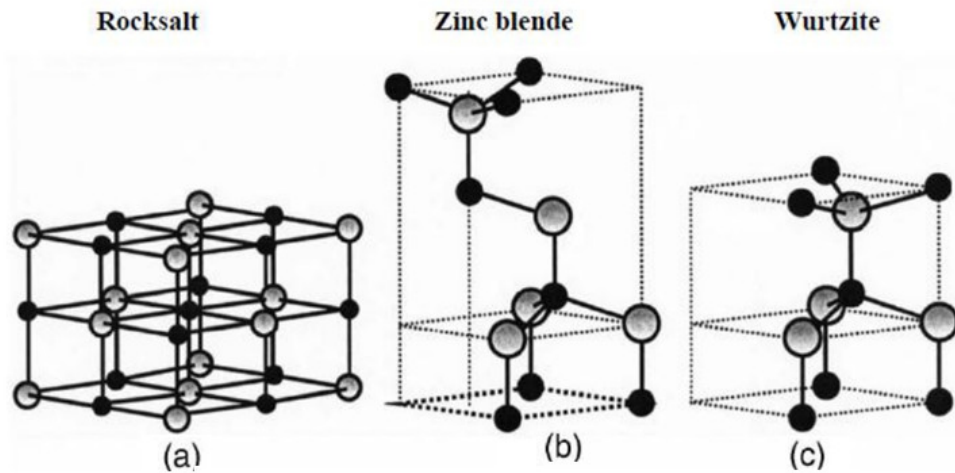


FIGURE 1.4 – Représentation des structures cristallines du ZnO : (a) rocksalt cubique, (b) blende, (c) hexagonale wurtzite, (Atomes de zinc en gris et oxygène en noir).

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur binaire II-VI qui se cristallise selon le système hexagonal structure wurtzite de groupe d'espace P63mc caractérisé par les paramètres de maille ($a = b = 0,32497$ nm et $c = 0,52042$ nm ; $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$). La structure Wurtzite (hexagonale) est définie comme étant la structure thermodynamiquement stable à température ambiante. Elle contient quatre atomes par maille dont les positions sont : O^{-2} : $(0\ 0\ 0)$ $(2/3\ 1/3\ 1/2)$ et Zn^{+2} : $(0\ 0\ 3/8)$ $(2/3\ 1/3\ 7/8)$ dans lequel les ions d'oxygènes O^{-2} sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact et où les ions de zinc Zn^{+2} occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le que les ions d'oxygène. Cette coordination tétraédrique est une

liaison de type covalente sp^3 .

La maille hexagonale de la structure wurzite se caractérise par trois constantes de réseau a , c et u (a étant le coté d'un losange constituant la base, c le coté parallèle à l'axe oz et u une coordonnée intérieure le long de l'axe c) qui déterminent la position relative des sous réseaux de l'anion O^{-2} et du cation Zn^{+2} .

La coordonnée u (paramètre sans dimension) est définie par la relation suivante :

$$u = \left(\frac{1}{4}\right) + \left(\frac{c^2}{3a^2}\right) \quad (1.11)$$

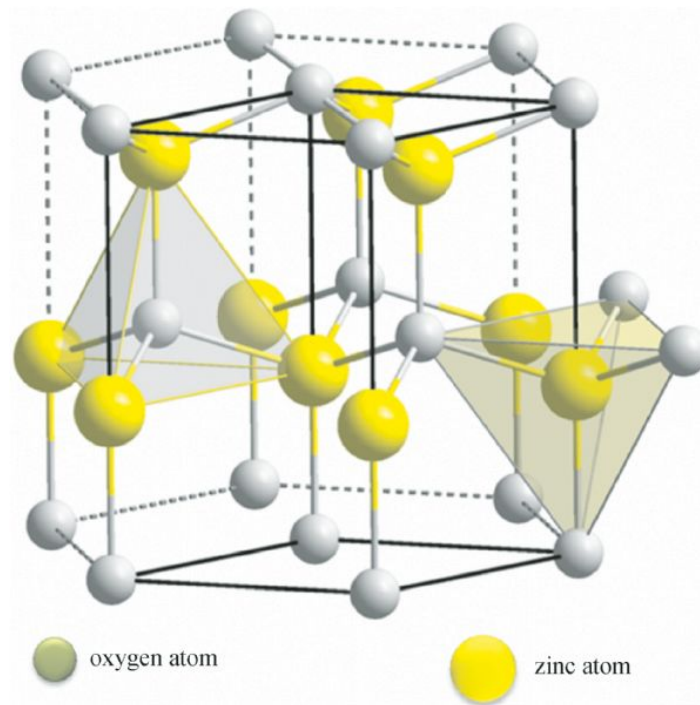


FIGURE 1.5 – Structure Wurtzite de l'Oxyde de Zinc.

Des analyses montrent que l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de $0,11 \text{ \AA}$ dans une direction parallèle de l'axe c , ces atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40% du volume de cristal ce qui permet dans certains cas pour des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de

l'oxyde liées aux phénomènes de semiconductivité, de photoconductivité, de luminescence ainsi que les propriétés catalytique et chimiques du solide [38].

Le tableau suivant resumer le récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO :

TABLEAU 1.2 – récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO [41].

Réseau	Structure Wurtzite
Paramètres des mailles	$a = 3.2499 \text{ \AA}$, $c = 5.206 \text{ \AA}$
Distance entre Zn^{2+} et O^{2-} (plus proche voisins)	$d = 1.96 \text{ \AA}$ suivant l'axe c Pour les trois autres $d = 1.98 \text{ \AA}$
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	Zn neutre = 1.31 \AA ; $\text{Zn}^{2+} = 0.6 \text{ \AA}$ O neutre = 0.66 \AA ; $\text{O}^{2-} = 1.38 \text{ \AA}$
Rayon cristallin pour coordination tétraédrique	$\text{Zn}^{2+} = 0.74 \text{ \AA}$ $\text{O}^{2-} = 1.24 \text{ \AA}$

1.4.2 Propriétés électriques

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur à gap direct dégénère de type n présente une bande interdite d'environ 3,3 eV [9]. ce qui permet de le classer parmi les semi-conducteurs à large bande interdite. Cette valeur peut varier suivant le mode de préparation et le taux de dopage, entre 3,30 eV et 3,39 eV . Cependant il est possible de modifier largement les propriétés de l'oxyde de zinc par le dopage soit :

En s'écartant de la stœchiométrie de ZnO principalement par l'introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle ou par la création des lacunes d'oxygène (les

centres créés se comportent alors comme des donneurs d'électrons) [41].

En substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente (généralement les éléments du groupe III) comme le gallium, indium [39] et aluminium [40].

Les propriétés électriques des couches minces de ZnO telles que la résistivité électrique, la concentration de porteurs de charges et la mobilité sont déterminées généralement par des mesures d'effet Hall. Une conductivité élevée ($> 5.10^3 \Omega^{-1}.cm^{-1}$) est possible dans le ZnO de type n, en raison des défauts intrinsèques, des dopants (Al, In, Ga, B, F) ou en combinaison [42]. Les mobilités des électrons dans des couches minces de ZnO rapportées, sont typiquement de l'ordre de 20 à 30 $cm^2/V.S$. En outre, la mobilité maximale obtenue dans les cristaux simples de ZnO est de l'ordre de $\sim 200 cm^2/V.S$. La réaction de formation de ZnO (stœchiométrique) est la suivante :



La conductivité de type p a été obtenue pour la première fois par Aoki et al. en 2001 [17].

Le tableau suivant résume les propriétés électriques de ZnO :

TABLEAU 1.3 – Quelques propriétés électriques de ZnO.

Conductivité $\sigma(\Omega cm)^{-1}$	$>10^3$
Résistivité $\rho(\Omega cm)$	$10^{-5}10^{-3}$
Mobilité $\mu(cm^2/V.s)$	$10-10^2$
Densités électroniques N (cm^{-3})	$10^{18}-10^{20}$
Energie E_g (eV)	3.2-3.3
Constante diélectrique	$\epsilon_{11}=8.33, \epsilon_{33}=8.84$.

1.4.3 Propriétés optiques

ZnO est un semi-conducteur à gap direct considéré comme étant un matériau conducteur transparent. Le ZnO possède une transparence optique dans le domaine visible et le proche infrarouge qui dépasse parfois le seuil des 90%. Son seuil fondamental d'absorption se situe dans l'ultraviolet, son indice de réfraction varie entre 1.9 et 2.2 [43]. L'amélioration de la stoechiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite. L'oxyde de zinc dopé rentre dans la classe des oxydes transparents conducteurs dits TCO (transparent conductive oxyde).

Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ($E > 3,4$ eV) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons; ce phénomène correspond à la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs différentes bandes de photoluminescence ont été observées: elles vont du proche UV (350 nm), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de 550 nm). Dans les couches minces stoechiométriques de ZnO, la luminescence visible est due aux défauts qui sont liés aux émissions des niveaux profonds, tels que les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène [45]. Fons et al. [46] ont rapporté que l'étude des propriétés de photoluminescence des couches dans la région du visible peut fournir des informations sur la qualité et la pureté du matériau.

Technique d'élaboration et méthodes d'analyses des couches minces de ZnO:Al

Dans ce chapitre, nous présentons les différentes techniques de dépôt des couches minces de ZnO et nous décrivons particulièrement la technique de pulvérisation cathodique rf-magnétron utilisée de notre travail. Ensuite nous exposons les techniques d'analyse structurale, optique et électrique mises à profit dans ce travail de mémoire.

2.1 Techniques d'élaborations des couches minces

Actuellement, il existe de nombreuses techniques de dépôt des couches minces qu'on peut les distinguer en deux grandes catégories (Figure 2.1): les dépôts par voie physique et les dépôts par voie chimique.

2.1.1 Procédés de dépôt par voie chimique CVD

Les procédés CVD sont regroupés sous le nom commun « Chemical Vapour Deposition » sont des techniques de synthèse basées sur la réaction chimique d'un ou de plusieurs composés volatils précurseurs en phase gazeuse qui réagissent chimiquement pour former un film solide déposé sur un substrat chauffé. Cette réaction chimique nécessite un apport de chaleur du substrat, réalisé soit par effet joule, induction, ra-

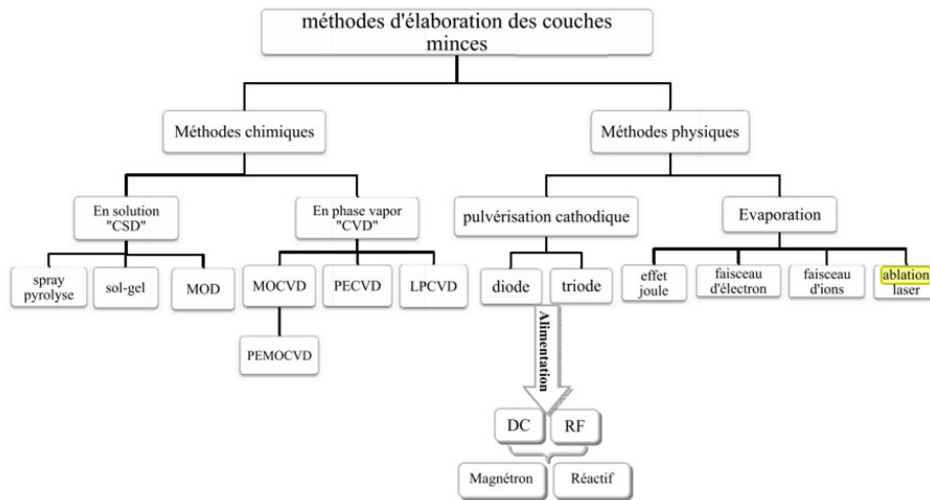


FIGURE 2.1 – Classement schématique des différentes méthodes de l'élaboration des couches minces.

diation thermique ou laser.

Dans ces technique, plusieurs paramètres entrent en jeu (température, pression, présence d'un plasma, nature des produits volatils, etc.). La température du substrat fournit l'énergie d'activation nécessaire pour déclencher la réaction chimique. Cette température est souvent très élevée, de l'ordre de 800 °C-1000 °C. Parmi les méthodes de synthèse on distingue:

- Le dépôt par décomposition de composés organométalliques (MOCVD) soit à pression atmosphérique [47] ou à basse pression .
- le dépôt par pyrolyse d'aérosol, appelée aussi « spray pyrolysis » à partir de solutions aqueuses ou alcooliques d'un sel de zinc, cette technique est très employée surtout pour les oxydes car les dépôts sont élaborés sous atmosphère normale [48].
- Le dépôt par couche atomique (ALD) [49] ou epitaxiée (ALE) [50] et la photo-ALE [51].
- Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) [52].
- Le CVD à pression atmosphérique (AP-CVD).

- Le CVD à basse pression (LP-CVD).

Ces techniques ont l'avantages de permettre la cristallisation de films sans avoir recours à un recuit, de pouvoir contrôler la composition durant le dépôt et de réaliser un dépôt d'épaisseur et de composition uniformes possédant en plus une excellente adhérence. Par contre l'inconvénient et de donner des films contaminés par les résidus des précurseurs et d'avoir une température de réaction souvent élevée.

Dans ces techniques, c'est la température du substrat qui fournit l'énergie nécessaire à l'activation de la réaction ainsi qu'à la diffusion des atomes apportés à sa surface. Cette température nécessaire peut être obtenue de plusieurs façons :

- Chauffage direct par passage d'un courant électrique dans le substrat.
- Chauffage par induction haute fréquence (HF).
- Chauffage par radiation thermique : cette méthode peut s'appliquer aux substrats mauvais conducteurs électriques.

La composition de la couche mince passe par plusieurs étapes pour avoir une forme définitive (voir figure 2.2)

1. Transport des réactifs à proximité du substrat.
2. Diffusion du réactifs vers la surface u substrat.
3. Adsorption des réactifs sur la surface.
4. Réaction chimique sur la surface.
5. Migration sur la surface pour former des germes stables.
6. Désorption des produits de réaction.

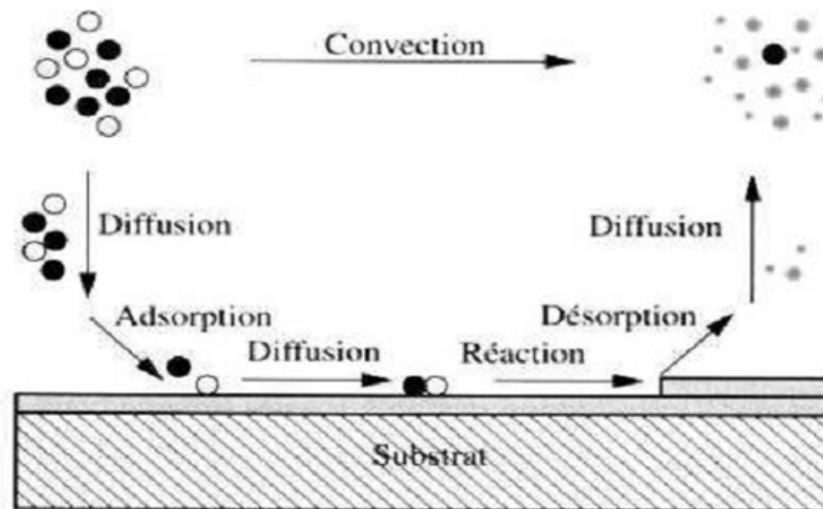


FIGURE 2.2 – Schéma de principe de la CVD

7. Diffusion des produits volatils loin de la surface.
8. Transport des produits volatils hors de la zone de dépôt

2.1.1.1 Les avantages de CVD :

1. il est facile d'obtenir un assez grand nombre d'éléments ou de composés chimiques.
2. Technique relativement facile à mettre en œuvre.
3. une bonne qualité des couches.
4. une bonne adaptabilité dans une chaîne de production.
5. Grande vitesse de dépôt.
6. Contrôle de la stœchiométrie, de la morphologie et de la structure cristalline des dépôts.
7. Alimentation en continu sans interruption du vide dans l'enceinte de réaction pour le cas des CVD sous basse pression

2.1.1.2 Les inconvénients de CVD :

1. Le substrat doit être chauffé.

2. Les films sont peu denses.
3. Contamination en carbone (MOCVD).
4. La CVD (sous basse pression) est relativement une technique de dépôt onéreuse.
5. Toxicité et agressivité des précurseurs.
6. Prix élevé de certains précurseurs de pureté satisfaisante.

2.1.2 Les procédés de dépôt par voie physique PVD

Les procédés de dépôt physique en phase vapeur PVD sont regroupés sous le nom « PVD » qui vient de l'anglais « Physical Vapour Deposition ». Il existe trois techniques principales de dépôt: l'évaporation thermique, l'ablation laser, la pulvérisation cathodique. Elles comportent trois étapes majeures :

1. La création de la phase vapeur, sous forme d'atome, de molécule ou de clusters (groupe d'atomes ou de molécules).
2. Le transfert de ces espèces vers le substrat.
3. Le dépôt de ces espèces sur le substrat et la croissance de la couche.

2.1.2.1 Évaporation thermique

L'évaporation est une technique d'élaboration des films sous vide qui consiste à chauffer ou à sublimer le matériau à déposer dans un creuset sous vide en le chauffant à haute température. Le matériau évaporé est déposé par condensation sur le substrat à recouvrir et une couche est formée sur le substrat. que l'on veut déposer par différents moyens selon le mode de chauffage de matériau (effet joule, canon à électrons, faisceau laser ou arc électrique), l'évaporation est effectuée sous un vide poussé (pression de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} Pa) , pour augmenter la vitesse de croissance du film mince. afin d'améliorer l'homogénéité des couches déposées et d'épaisseur uniforme. Comme le flux de vapeur localisé est directionnel il est souvent nécessaire de donner au substrat un mouvement de rotation ou de translation par rapport à la source d'évaporation. (voir figure 2.3).

Une source d'évaporation doit remplir trois conditions:

1. Contenir le matériau à déposer.
2. Chauffer le matériau à très haute température (c'est-à-dire atteindre sa phase liquide pour permettre son évaporation (exemple : la température de chauffage pour l'aluminium est supérieure à 700°C)
3. Avoir une capacité suffisante (ou permettre un réapprovisionnement en cours d'expérience) pour atteindre l'épaisseur de dépôt désirée.

Il est donc nécessaire d'utiliser des systèmes de chauffage permettant de porter la source à très haute température. Ces systèmes sont de trois types :

- Chauffage par résistance.
- Chauffage par induction.
- Chauffage par bombardement électronique.

L'évaporation est la méthode la plus simple car elle ne nécessite pas d'injecter un gaz pour créer un plasma, alors que les autres méthodes PVD ont besoin du plasma comme intermédiaire. Cependant, certains problèmes spécifiques à l'évaporation existent: il est difficile de déposer des matériaux très réfractaires ou à faible tension de vapeur. Les inconvénients que présente cette technique sont l'élaboration de film souvent sous-stœchiométriques, une faible adhésion des couches et la nécessité d'une densité de puissance assez importante pour produire la phase gazeuse des matériaux ayant un point de fusion très élevé. Les principaux inconvénients rencontrés lors d'une évaporation sont :

1. La possibilité d'explosion des matériaux à évaporer.
2. La difficulté d'obtenir des matériaux ayant la même composition que ceux de la source.
3. La dissociation des oxydes lors de l'évaporation.

Cependant la méthode d'évaporation reste une méthode recommandée pour la synthèse des matériaux très purs du fait que la pression est faible.

2.1.2.2 L'ablation laser

L'ablation laser par abréviation PLD(Pulsed Laser Déposition) a connu durant ces dernières années une émergence significative parmi les techniques de dépôts suite à ses nombreux avantages qu'elle offre par rapport aux méthodes traditionnelles. Elle est aujourd'hui utilisée pour élaborer une très grande variété de matériaux à base d'oxydes

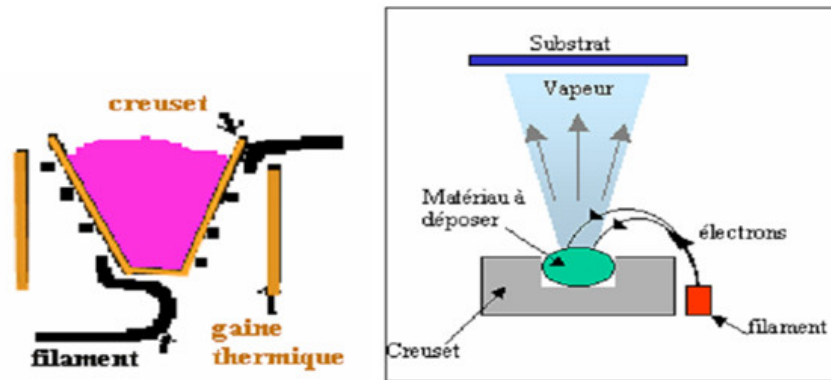


FIGURE 2.3 – Schéma conventionnel d'une évaporation thermique.

pour l'électronique, l'ablation laser offre la possibilité d'optimiser les microstructures d'un matériau donné et produire des matériaux avec des propriétés macroscopiques (optique, mécaniques, etc.) uniques.

2.1.2.2.1 Principe : Le principe de base de l'ablation laser est schématisé sur la figure 2.3 ci-dessus. Elle consiste à focaliser un faisceau laser sur un matériau dans le but de le vaporiser puis de condenser les particules ionisées sur un substrat chauffé ou non. Il est à noter que les particules ionisées ont une haute énergie cinétique. Cette technique consiste à focaliser un rayonnement laser très intense à travers le hublot d'une enceinte à vide sur la surface d'une cible massive, où le faisceau est partiellement absorbé. Dans certaines conditions d'interaction, une quantité de matière est éjectée de la cible, et peut être collectée sur un substrat placé en face de la cible et il apparaît un plasma qui a une très forte densité de particules et une température d'excitation élevée. La fluence du laser (énergie par unité de surface) nécessaire pour produire le plasma dépend du matériau de la cible, de sa morphologie et de la longueur d'onde du laser. La puissance peut atteindre quelques dizaines, voir des centaines de mégawatts. Le plasma, qu'on appelle en général le panache (en anglais plume), est ensuite condensé sur un substrat chauffé à une température élevée pour assurer la cristallisation du matériau.

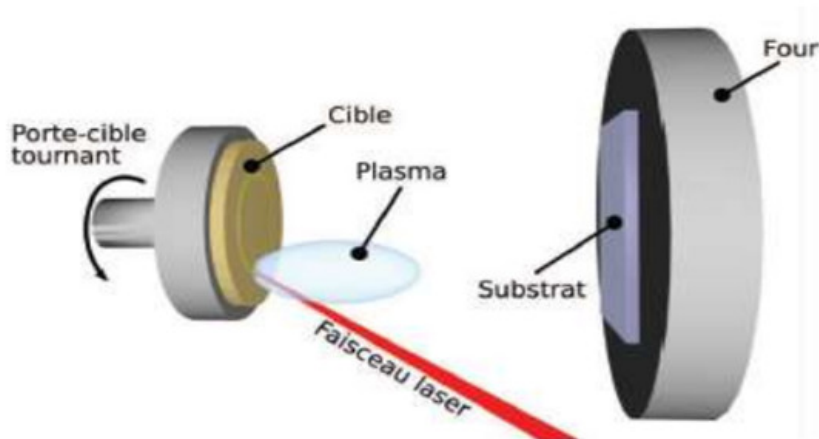


FIGURE 2.4 – Schéma du principe de l'ablation laser [53]

2.1.2.3 La pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est une technique d'élaboration permettant d'obtenir par voie sèche tous types de matériaux : conducteurs, semiconducteurs ou isolants, en les déposant sur n'importe quel substrat qu'il soit isolant ou conducteur et à des températures basses ou élevées. Cette technique est connue depuis la fin du XIX^e siècle. Le phénomène de pulvérisation cathodique a été observé pour la première fois par Sir William Robert Grove en 1852 [54]. Dans un tube à décharge électrique à basse pression, il observa la création d'une fine couche de métal constituant l'électrode sur les parois du tube. L'utilisation de la pulvérisation cathodique comme technique d'élaboration des couches minces ne s'est développée qu'à partir des années 1950 pour des raisons technologiques, liées notamment aux systèmes de pompage. Les progrès et les améliorations dans la technologie du vide, de la mécanique et de l'électronique font que cette technique trouve indéniablement sa place aussi bien dans le milieu industriel que dans le domaine de la recherche.

2.1.2.3.1 Principe Le principe de la pulvérisation cathodique est schématisé sur la Figure 2.5. Il repose sur l'arrachement d'atomes ou groupes d'atomes superficiels du matériau à déposer appelé cible suite à sa collision par des ions énergétiques d'un gaz rare et le transfert de ces atomes éjectés sur un substrat que l'on désire recouvrir d'une couche mince. Ce phénomène se déroule dans une enceinte à vide, dans laquelle on place la cible et le substrat sur deux électrodes, distante de quelques centimètres.

La cible (le matériau à pulvériser) est placée sur la cathode froide reliée au pôle négatif d'un générateur de tension, le substrat est fixé sur l'anode reliée à la masse. Les ions de bombardement sont créés par le gaz introduit dans la chambre de pulvérisation (en général de l'argon). L'application d'une différence de potentiel génère une décharge entre les électrodes conduisant à la création d'un plasma froid, composé d'électrons, d'ions, de photons et de neutrons dans un état fondamental ou excité. Sous l'effet du champ électrique, les ions Ar^+ du plasma sont attirés par la cathode (cible) et entrent en collision avec les atomes de cette dernière. Elles communiquent alors leur quantité de mouvement, provoquant ainsi la pulvérisation des atomes sous forme de particules neutres qui se condensent sur le substrat et forment la couche mince. La formation de la couche s'effectue selon plusieurs mécanismes qui dépendent des forces d'interactions entre le substrat et la couche.

Un schéma de principe de la pulvérisation cathodique avec une photographie d'un plasma créé au cours d'un dépôt de couche mince de ZnO :Al sont représentés sur la Figure 2.5.

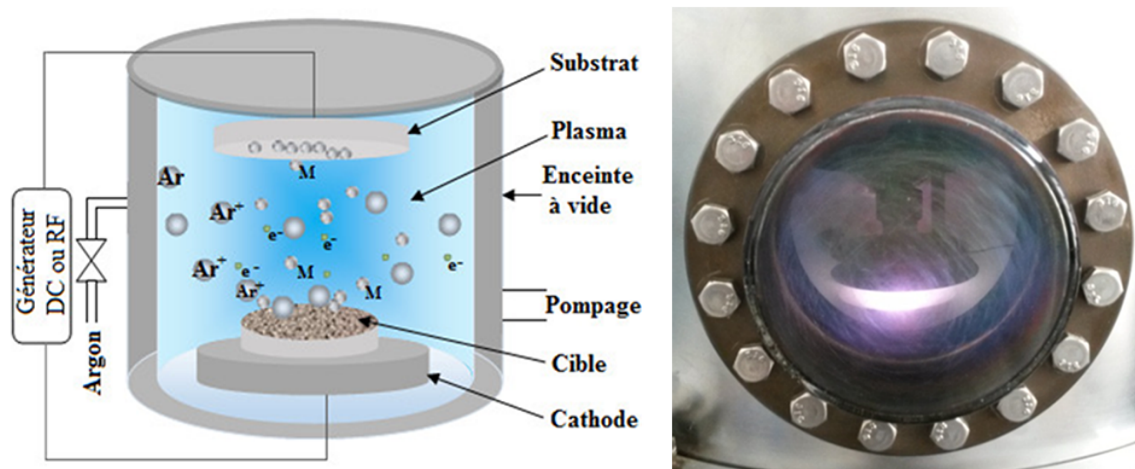


FIGURE 2.5 – Schéma de principe de la pulvérisation cathodique et le plasma créé au cours d'un dépôt de ZnO:Al

Il existe deux types de pulvérisation selon la nature de la cible (conductrice ou isolante) : la pulvérisation DC et la pulvérisation RF que nous avons utilisée dans le présent travail.

2.1.2.4 La pulvérisation cathodique DC

C'est la technique la plus simple et la plus ancienne. Elle est bien adaptée pour déposer des matériaux conducteurs. Le plasma est créé par décharge lumineuse entre deux électrodes soumises à une différence de potentiel continue (de 100 V à 10 kV) : la cible (cathode) est portée à une tension négative et le porte substrat et l'ensemble de la chambre de dépôt joue le rôle d'anode. Lors de l'impact des ions positifs sur la cible, les ions du plasma se neutralisent. Lorsque la cible est conductrice, il y a compensation de charge par l'apport d'électrons via le circuit extérieur. Si la cible est isolante, il y a accumulation de charges à la surface de la cible qui ne peut pas être compensée par le circuit extérieur ; il y a donc arrêt de la pulvérisation et du plasma à cause de la répulsion de surface engendrée par l'accumulation des charges positives. Ceci entraîne également un risque accru de fissuration de la cible. Une des solutions à ce problème consiste à travailler en mode DC pulsé. Dans ce cas, la cible est polarisée négativement pendant un temps limité, période durant laquelle la pulvérisation a lieu et où la cible recouverte d'une couche isolante se charge positivement. Ces charges sont ensuite dissipées au travers du plasma en polarisant positivement la cible pendant une très courte période, de l'ordre de quelques μs . Une autre solution proposée pour déposer des matériaux isolants est la pulvérisation cathodique radio-fréquence.

2.1.2.5 La pulvérisation cathodique radio-fréquence (RF)

Dans le cas de matériaux faiblement conducteurs ou isolants, on utilise préférentiellement la pulvérisation radio-fréquence (RF). La tension continue utilisée en pulvérisation DC est remplacée par une tension alternative haute fréquence (13,56 MHz). Le principe de fonctionnement repose sur la différence de mobilité des électrons et des ions positifs dans un champ électrique alternatif à haute fréquence conduisant à une polarisation négative de la cible appelée tension d'auto-polarisation V_c . Les ions, contrairement aux électrons, sont pratiquement immobiles dans le champ de haute fréquence et ne sont sensibles qu'à la présence de la tension d'auto-polarisation, entraînant ainsi la pulvérisation de la cible en la chargeant positivement. Les électrons, sensibles au champ de haute fréquence, neutralisent la cible durant l'alternance négative.

Afin d'assurer une transmission efficace de la puissance RF au plasma, des boîtes d'adaptation d'impédance sont installées après la cathode. En effet, du point de vue électronique, le plasma, la cathode et la cible se comportent comme un circuit d'impé-

dance complexe. Il faut donc adapter l'impédance du montage pour éviter une perte de puissance due à la réflexion d'une partie de l'onde à l'entrée de la charge (cathode).

2.1.2.6 La pulvérisation cathodique magnétron

Dans un système de pulvérisation cathodique simple, le plasma est entretenu par les électrons secondaires éjectés de la cible sous l'effet du bombardement ionique. Une partie de ces électrons sont éloignés de la cathode et attirés par l'anode et ne rentrent pas en collision avec les molécules de gaz. Le taux d'ionisation est donc plutôt faible, ce qui diminue la vitesse de dépôt.

Pour résoudre ce problème, il est possible d'ajouter un dispositif magnétron en dessous de la cible, qui constitué de deux aimants concentriques de polarité inverse (Figure 2.6). De cette façon, on crée un champ magnétique parallèle à la surface de la cible et perpendiculaires au champ électrique. Les trajectoires électroniques s'enroulent autour des lignes de champ magnétique, les électrons secondaires sont alors piégés, ce qui augmente considérablement la fréquence de collision atome-électron et l'ionisation des atomes de gaz au voisinage de la cible et par conséquent la vitesse de pulvérisation. Ainsi, par ce principe, cette technique permet de réduire la pression de travail (dix fois plus faible qu'en pulvérisation DC) et d'obtenir des films denses et d'une plus grande pureté. Toutefois, le confinement des électrons sur certaines zones a pour inconvénient de provoquer une érosion non uniforme de la cible de pulvérisation.

Afin de bénéficier d'une vitesse de dépôt plus élevée, nos couches ont été réalisées à l'aide d'une cathode magnétron.

2.1.3 L'équipement de pulvérisation

Nos échantillons ont été réalisées par la technique de pulvérisation cathodique radio-fréquence avec cathode magnétron. La Figure 2.7 représente l'ensemble de l'équipement de pulvérisation utilisé. Il est constitué des éléments suivants :

- Une enceinte à vide
- Un groupe de pompage
- Un générateur RF
- Un système de chauffage de porte-substrats

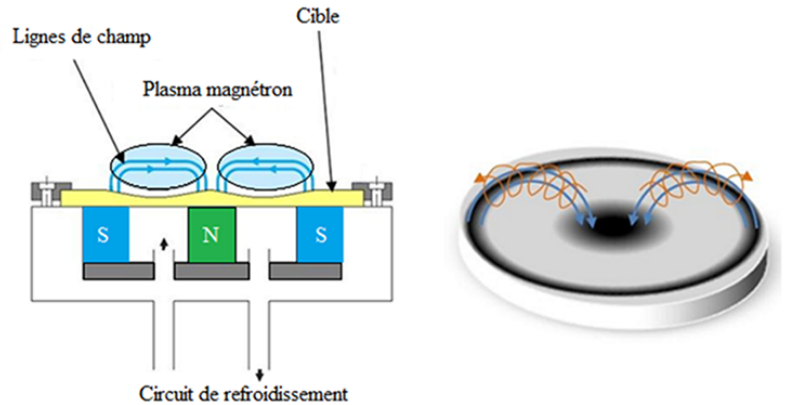


FIGURE 2.6 – Schéma d'une cathode magnétron et d'une cible érodée par le phénomène.

- Un système d'introduction de gaz
- Un système de refroidissement
- Un adaptateur d'impédance.

2.1.3.1 Protocole expérimental

2.1.3.1.1 Les cibles Les cibles utilisées sont des nanopoudres de ZnO dopé avec différentes concentration d'aluminium, ces nanopoudres sont compactées dans des nacelles d'acier inoxydable de 5 cm de diamètre (Figure 2.8).

2.1.3.1.2 Les substrats Le substrat que nous avons utilisé pour l'élaboration des couches minces de ZnO dopé Al est le verre.

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

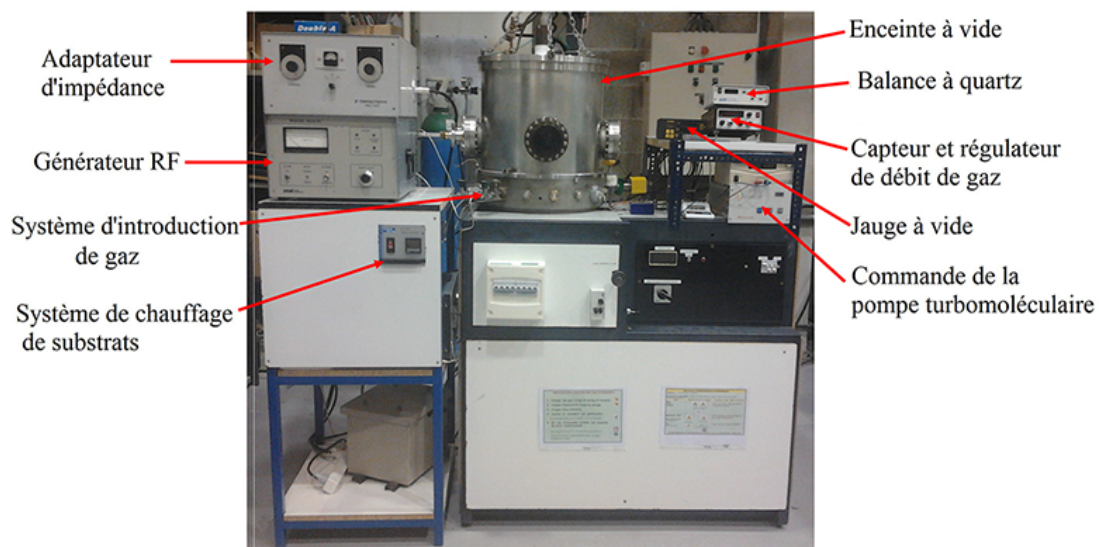


FIGURE 2.7 – Dispositif expérimental de la pulvérisation cathodique RF-magnétron.



FIGURE 2.8 – Cible de nanopoudre de ZnO:Al compactée dans une nacelle.

Avant de fixer le substrat sur le porte-substrats, le procédé de nettoyage de sa surface à été effectué comme suit :

- Nettoyage à l'éthanol dans un bain ultrasonique pendant 15 minutes pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat.
- Rinçage à l'eau distillée pendant 15 minutes.
- Séchage avec l'azote à l'aide d'un pistolet.

2.1.3.2 Conditions de dépôts des couches minces de ZnO:Al

Nos différentes couches minces de ZnO:Al ont été déposées par la technique de pulvérisation cathodique RF-magnétron, les différentes cibles utilisées sont des nanopoudres de ZnO:Al synthétisées préalablement par le procédé sol-gel suivi d'un séchage supercritique. Les substrats utilisés sont bien nettoyés. Le Tableau 2.1 répertorie les différents paramètres de dépôts utilisés.

TABLEAU 2.1 – Paramètres utilisés dans la technique de pulvérisation cathodique rf-magnétron pour déposer les couches minces de ZnO dopé Al.

Cible	Nanopoudres compactées de ZnO:Al
Substrats	Verre d'épaisseur de 1mm
Distance cible-substrat	75 mm
Température	Ambiante
Pression	10^{-5} mbar
Puissance	60 W

2.2 Méthodes d'analyse des couches minces de ZnO:Al

2.2.1 Caractérisation structurale

2.2.1.1 Diffraction des rayons X

La diffraction de rayons X est une technique d'analyse structurale non- destructive, dont la mise en œuvre est faite après le dépôt, elle permet d'obtenir de nombreuses informations des couches minces : cristallisation (ou non) du film, présence de phase(s) parasite(s), paramètres de maille, orientation et taille des grains (inversement proportionnelle à la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction).....

Le principe de cette technique est basé sur la loi de Bragg, c'est la loi régissant la diffraction des rayons X sur un cristal. Elle fut découverte par Sir William Henry Bragg et William Lawrence Bragg vers 1915. Cette loi établit un lien entre la distance séparant les atomes d'un cristal et les angles sous lesquels sont dispersés des rayons X frappant le cristal.

Lorsque un faisceau de rayons X arrive sur une matière constituée des atomes disposés sur des plans atomique parallèles séparés par une distance d de l'ordre du dixième de nanomètre (figure 2.9), une partie du faisceau arrivant sur le premier plan d'atomes est réfléchi, tandis qu'une autre partie poursuit son trajet en ligne droite traversant le premier plan et le phénomène de réflexion partiel se reproduit en cascade sur l'ensemble des plans atomiques suivants.

Compte tenu du dessin de la figure 2.9, la partie du faisceau réfléchi sur un plan d'atome parcourt moins de distance que celle qui se réfléchit sur le plan suivant. Si θ est l'angle d'incidence, une analyse géométrique montre que la différence de marche entre les deux faisceaux est $2d.\sin\theta$. C'est ici qu'intervient le caractère ondulatoire de la lumière. Lorsque plusieurs ondes se rencontrent en un même point de l'espace, elles donnent lieu au phénomène d'interférence. En particulier pour observer un maximum de lumière (tâche lumineuse intense) il faut que la différence de marche entre ces ondes soit un multiple entier de la longueur d'onde. Ainsi, elles sont toutes en phase et se somment constructivement. La condition d'obtention d'un maximum d'intensité s'écrit donc:

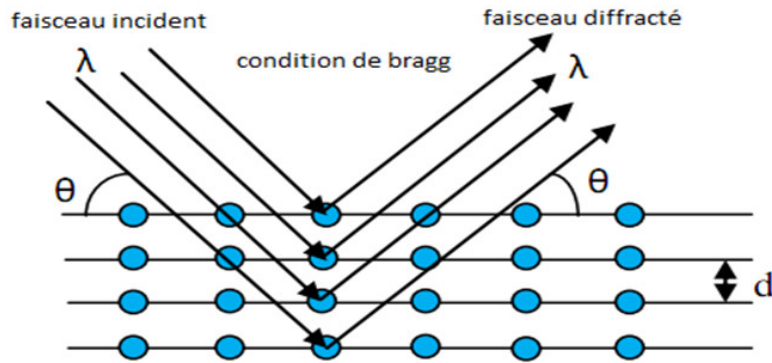


FIGURE 2.9 – Géométrie d'interférence d'une onde diffusée à partir des plans atomiques séparés par un espacement d .

$$2.d_{hkl}.\sin\theta = n\lambda \quad (2.1)$$

Où

d_{hkl} : la distance inter-réticulaire du plan cristallographique correspondant
 θ : l'angle incident des rayons X par rapport à la surface de l'échantillon.
 λ : est la longueur d'onde du faisceau incident.
 n : l'ordre de diffraction.

Cette condition dépend de la distance entre les plans réticulaires du réseau cristallin. Ainsi chaque famille de plans de distance inter-réticulaire d_{hkl} est à l'origine d'un faisceau diffracté sous un angle d'incidence unique.

Dans le cas de ZnO de structure hexagonale, la relation reliant les distances inter-réticulaires des plans (hkl) aux paramètres cristallins est la suivante :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \frac{a^2}{c^2}}} \quad (2.2)$$

Nos échantillons de couches minces de ZnO dopé aluminium ont été caractérisées à l'aide d'un diffractomètre de type X-Pert PHILIPS, les rayons-X ont été produits à partir d'une source de radiation K_α du cuivre ($\lambda=0,15405$ nm), avec une tension d'accélération de 40 kV et un courant de 40 mA. Les diffractogrammes ont été acquis

en géométrie $\theta - 2\theta$ pour un domaine angulaire de 20° à 70° .

L'image du diffractomètre utilisé et la configuration spatiale de ses différents éléments constitutifs sont représentés sur la Figure 2.10.

Le principe du diffractomètre en géométrie $\theta - 2\theta$ est de fixer la source de rayons X et de faire tourner le compteur d'un angle 2θ lorsque le goniomètre qui porte l'échantillon tourne d'un angle θ . Un balayage des angles θ est alors effectué. Lorsqu'un angle correspondant à une famille de plans (h, k, l) dans les conditions de Bragg est atteint, le détecteur enregistre une augmentation de l'intensité diffractée et la position des pics sur un diagramme de l'intensité diffractée en fonction de l'angle d'incidence θ caractéristique du réseau cristallin.

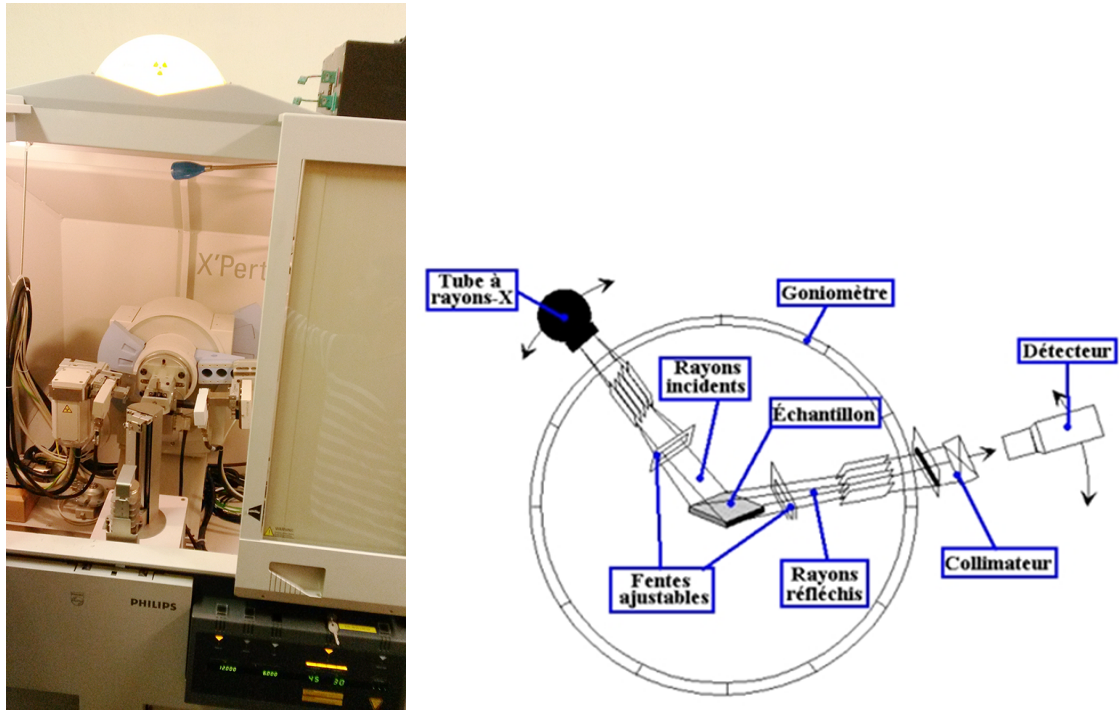


FIGURE 2.10 – Dispositif de diffraction de rayon X utilisé (Université de Montpellier) et illustration de la technique de mesure.

2.2.2 Caractérisation optique

2.2.2.1 La spectrophotométrie UV-Visible

Le principe de cette technique repose sur l'interaction de la lumière émise avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par l'échantillon. Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie.

Le principe général de la transmission qui est donné par la loi de Beer-Lambert, exprime la variation de l'intensité lumineuse en fonction de l'épaisseur d de l'objet parcouru par la lumière et du coefficient d'absorption α du matériau utilisé. L'intensité de la lumière I décroît exponentiellement lorsque l'épaisseur d du milieu absorbant augmente. La formule 2.3 exprime la relation entre l'épaisseur d du milieu absorbant et le coefficient d'absorption α du matériau.

$$I = I_0 \cdot \exp(-\alpha d) \quad (2.3)$$

Le principe consiste à mesurer la transmission dans deux échantillons, l'un est d'échantillon de référence et l'autre est l'échantillon à analyser. La transmission (T) est le rapport des intensités du faisceau lumineux entrant dans l'échantillon et celui sortant de ce dernier. La formule 2.4 nous donne la relation entre la transmission et les intensités.

$$T\% = 100 \cdot \frac{I}{I_0} \quad (2.4)$$

I : intensité du faisceau lumineux sortant de l'échantillon. I_0 : intensité du faisceau lumineux entrant dans les échantillons. Les mesures optiques sur nos couches sont la transmission totale (T) et la réflexion totale (R). T est le pourcentage de lumière qui passe à travers la couche ($T = 0$ pour des matériaux complètement opaques, $T = 100\%$ pour des matériaux complètement transparents). R est le pourcentage de lumière réfléchi après le contact avec l'échantillon. A partir de la mesure de ces deux paramètres, nous pouvons calculer l'absorption optique (A) qui est donnée par la

relation 2.5 suivante :

$$A = 100 - (T + R) \quad (2.5)$$

La mesure de la transmission nécessite un spectrophotomètre à double faisceau. Nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-Visible de type SHIMADZU UV-2401PC double faisceau de laboratoire de chimie de l'université de M'sila, qui permet de travailler dans le domaine spectral 200-900 nm. La Figure 2.11 représente le principe de fonctionnement du spectrophotomètre et la photo de l'appareil. Il possède deux sources lumineuses : une lampe au deutérium pour la gamme des longueurs d'onde de l'ultraviolet (UV), et une lampe quartz halogène (W/I_2) pour le domaine visible. Ces deux lampes sont logées sur une tourelle circulaire. Il utilise un monochromateur comporte un réseau plan. Après la source le faisceau lumineux est filtré et dispersé par le monochromateur, puis séparé en deux faisceaux : référence (R) et échantillon (S). La détection est assurée par un photomultiplicateur dans le domaine UV-Visible.

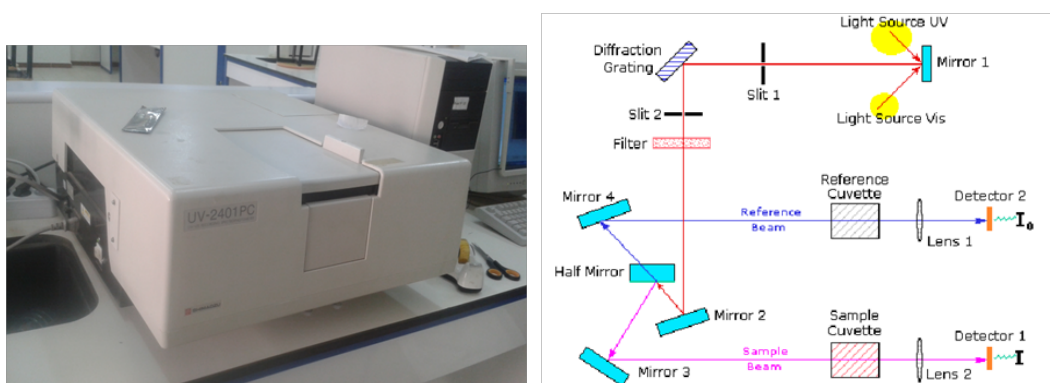


FIGURE 2.11 – Image de l'appareil et un schéma de principe du spectrophotomètre.

2.2.3 Caractérisation électrique

L'effet Hall a constitué une source d'information importante en ce qui concerne la résistivité, la concentration des porteurs de charge et leurs mobilités. Le principe de la mesure par effet Hall est schématisé sur la Figure 2.12, il consiste à appliquer un champ magnétique H perpendiculaire à l'échantillon analysé qui est parcouru par un

courant électrique I . Les particules chargées sont alors soumises à une force de Lorentz qui les déplace dans la direction perpendiculaire au plan formé par I et H . Les charges ne peuvent pas s'échapper dans cette direction. Ils s'accumulent sur les parois de l'échantillon. La distribution de charge sur les faces avant et arrière de l'échantillon donne naissance à une différence de potentiel, dite tension de Hall V_H qui compense exactement la force due au champ magnétique.

La tension de Hall vaut :

$$V_H = \frac{I.H}{n.d.q} \quad (2.6)$$

I est le courant traversant l'échantillon.

H est le champ magnétique induit.

n est la concentration de porteurs de charge.

q est la charge élémentaire.

d est l'épaisseur de la couche de matière.

De cette équation, le terme $|1/(n.q)|$ est connue comme la constante de Hall, à partir de laquelle le signe détermine si l'échantillon mesuré est de type n ou de type p . Un signe négatif pour cette constante décrirait un semi-conducteur de type n . L'équation de tension de Hall peut donc être réécrite comme indiqué dans l'équation suivante :

$$V_H = R_H \frac{I.H}{d} \quad (2.7)$$

Par la suite, lorsque la constante de Hall est déterminée, la concentration de porteurs de charge peut être calculée.

$$n = \frac{1}{qR_H} \quad (2.8)$$

Les mesures de la résistivité et la constante de Hall permettent calculer la mobilité tel que.

$$\mu = \frac{R_H}{\rho} \quad (2.9)$$

Les mesures de résistivité électrique, de mobilité Hall et de la concentration de porteurs de charge ont été effectuées à température ambiante sur les couches minces ZnO:Al déposées sur les substrats de verre.

Nous avons utilisé un équipement de type Ecopia HMS-3000 équipé de quatre pointes A, B, C et D pouvant être déplacées et utilisées pour injecter un courant ou mesurer une tension Figure 2.12. La mesure est entièrement automatisée, seules les valeurs du courant injecté peuvent être modifiées par l'opérateur. L'appareil est muni d'un aimant permanent produisant un champ de 0.56 T dans lequel est plongé l'échantillon pendant les mesures de la mobilité et la concentration des porteurs de charge électriques. Les mesures ont été réalisées mettant en oeuvre la méthode de van der Pauw. La résistivité est déterminée à partir de la mesure de la résistance $R_{AB,CD}$ qui est la résistance mesurée entre les contacts A et B lorsque le courant est injecté entre C et D. Pour améliorer la précision de la mesure, notre appareillage réalise automatiquement huit permutations ($R_{AB,CD}$; $R_{CD,AB}$; $R_{BC,DA}$; $R_{AD,CB}$; $R_{CB,AD}$; $R_{BA,DC}$; $R_{DC,BA}$ et $R_{DA,BC}$) pour obtenir une valeur moyenne de résistivité. Ensuite un aimant vient se positionner à la verticale de l'échantillon pour appliquer un champ magnétique de 0,56 T perpendiculaire à l'échantillon. Si un courant est injecté entre les contacts B et D, une tension de Hall est mesurée entre A et C. Une fois la résistivité de l'échantillon et la tension de Hall obtenues, la concentration des porteurs de charges et leurs mobilités sont calculées. Avant toute mesure, le système teste la qualité de tous les contacts en effectuant une mesure de résistance. Ces contacts doivent être ohmiques pour assurer une mesure précise. Les courbes $I=f(V)$ entre les contacts A/B et C/D sont alors tracées, l'obtention de droites passant par l'origine atteste de l'ohmicité des contacts.



FIGURE 2.12 – Dispositif d'effet Hall avec la géométrie de van der Pauw-Montpellier.

Résultats et discussion

3.1 Propriétés structurale des couches minces de ZnO dopé Al

3.1.1 Diffraction de rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation structurale dans le domaine des matériaux. Cette méthode a pour but d'obtenir des informations comme la structure cristalline des couches, de mesurer les paramètres de maille et la taille des cristallites. Elle doit aussi permettre d'examiner l'état de contrainte des dépôts à partir l'enregistrement des diagrammes de diffraction des rayons X (DRX). Si on réalise la diffraction d'un rayonnement X par un cristal en utilisant la méthode du goniomètre de Bragg-Brantano, on obtient ainsi des diagrammes de diffraction donnant l'intensité des photons diffractés (nombre de coups) en fonction de 2θ .

La figure 3.1 représente les diagrammes de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO non dopé et dopé aluminium 1, 3 et 5 % obtenus en géométrie θ - 2θ . Pour tout les films on observe une seule phase cristalline et un seul pic correspond au plan atomique (002) de la maille hexagonale de ZnO. Ce résultats généralement s'observe pour les couches de ZnO déposées par la technique pulvérisation cathodique [10], et expliquer par l'orientation préférentielle suivant l'axe c (plans (002)). De plus, aucun pic supplémentaire lié à Al_2O_3 ou autre phase secondaire n'est visible (dans la limite de la détection de diffraction des rayons X). Les résultats obtenus indiquent que toutes les couches élaborées par la technique pulvérisation cathodique RF-magnétron

ont la structure wurtzite de ZnO sans aucune phase secondaire. Cela peut être attribué à la faible proportion d'aluminium.

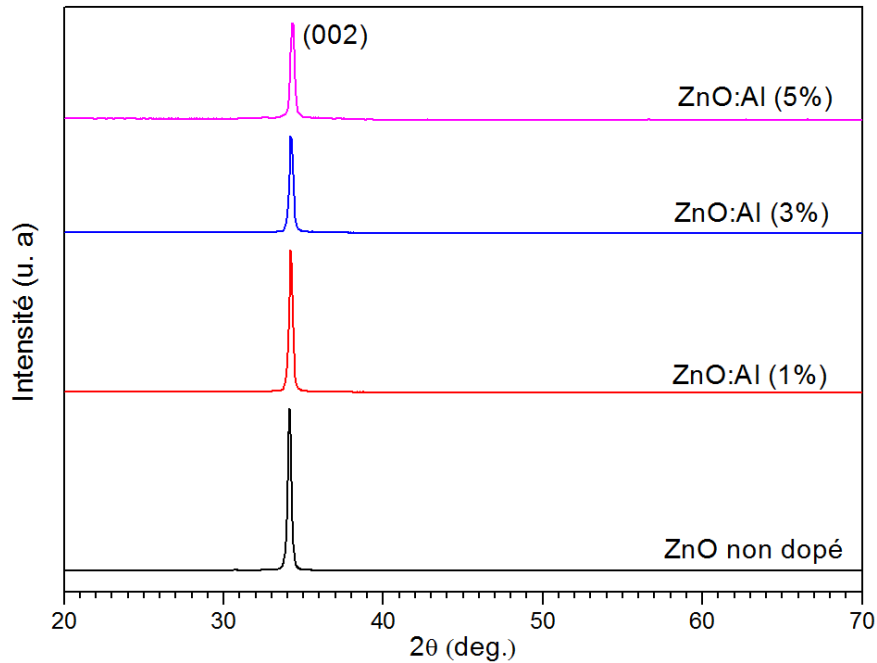


FIGURE 3.1 – Les diagrammes de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO non dopé et dopé aluminium.

La figure 3.2 représente la superposition du pic (002) de différentes couches, nous observons que l'intensité du pic est diminuée avec l'augmentation de la concentration d'aluminium, ce qui indique une dégradation de la qualité cristalline. Ce comportement a été rapporté par Xu *et al.* [55] et a été interprété comme étant due à la distorsion du réseau en raison de contraintes internes qui résultent de la différence de rayon ionique entre Al^{3+} ($r_{\text{Al}} = 0,054 \text{ nm}$) et Zn^{2+} ($r_{\text{Zn}} = 0,074 \text{ nm}$).

A partir des diagrammes de diffraction de rayons X, on peut remonter au paramètre de maille c , La distance interréticulaire d_{hkl} et à la taille moyenne des grains par la relation de Scherrer, ainsi que les contraintes des couches. Les résultats sont résumés dans le Tableau 3.1.

La distance interréticulaire d_{002} des plans (002) est calculée au moyen de la relation

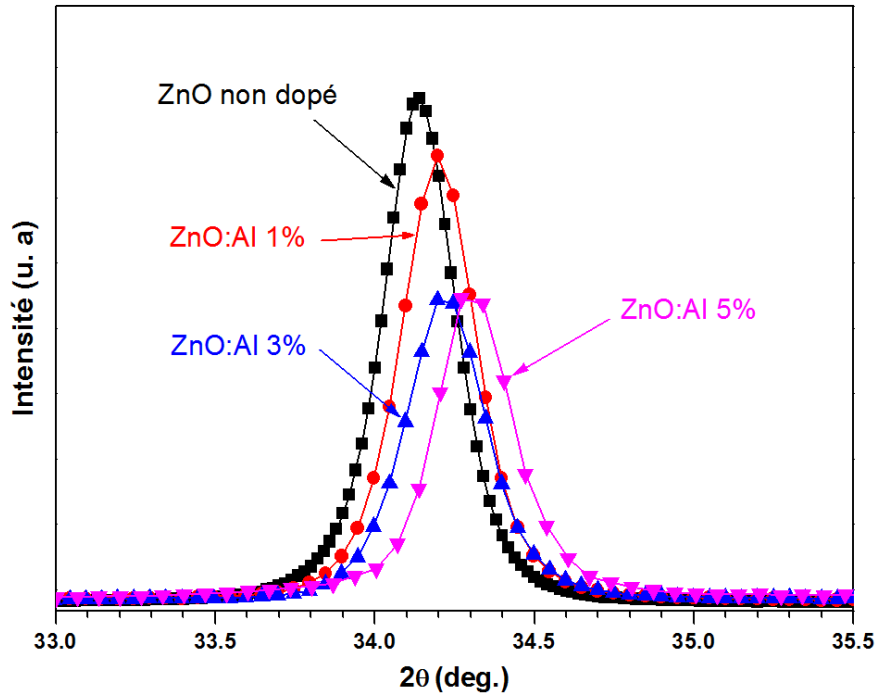


FIGURE 3.2 – Les diagrammes de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO non dopé et dopé aluminium.

de Bragg

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (3.1)$$

avec $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$

La relation reliant les distances interréticulaires des plans (hkl) aux paramètres cristallographiques est :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2\frac{a^2}{c^2}}} \quad (3.2)$$

A partir du pic de diffraction (002), le paramètre de maille « c » est estimé en utilisant la formule 3.3 [56] :

$$c = \frac{\lambda}{\sin\theta} \quad (3.3)$$

Avec λ est la longueur d'onde de la raie k_α de cuivre, θ est l'angle de diffraction.

La taille moyenne des grains a été estimée à partir de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction en utilisant la formule de Debye-Scherrer donnée par l'équation ci-dessous [57].

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.4)$$

L'évaluation de paramètre c nous donne une idée sur l'état des contraintes des couches élaborées, La relation qui relie les contraintes (σ_{ij} [Pa]), les déformations (ε_{kl} [Pa]) et les constantes d'élasticité (c_{ijkl}) est donnée par la formule suivante :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \cdot \varepsilon_{kl} \quad (3.5)$$

Si le paramètre de maille c_0 pour un cristal de ZnO non contraint devient c pour un cristal contraint, On note que la valeur théorique de c_0 dans la fiche JCPDS No. 5-664 est égale 5,206 Å, les contraintes internes peuvent être calculées à partir des expressions suivantes [58, 59] :

$$\sigma = [2C_{11} - \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33}}{C_{13}}] \varepsilon_{zz} \quad (3.6)$$

$$\text{avec } (C_{33})_{couche} = \frac{0.99C_{33}}{1 - \varepsilon_{zz}} \text{ et } \varepsilon_{zz} = \frac{c_0 - c}{c_0}$$

Pour les constants élastiques C_{11} C_{12} C_{13} et C_{33} apparaissant dans ces formules, nous avons utilisé respectivement les valeurs 209.7, 121.1, 105.1, 210.9 Gpa [60].

3.2 Propriétés optiques des couches minces de ZnO dopé Al

Les propriétés optiques des oxydes transparents conducteurs ont un fort impact sur le rendement des dispositifs optoélectroniques tels que les cellules solaires. La couche mince d'oxyde transparent conducteur doit posséder une haute transmission dans la gamme active de la couche absorbante.

La Figure 3.3 représente les spectres de transmission optique des couches minces de ZnO non dopé et de ZnO:Al déposées sur les substrats de verre avec différentes

TABLEAU 3.1 – Position de pic (002) et les paramètres cristallins des couches de ZnO non dopé et dopé Al.

Ech	2θ du pic (002)(°)	β (002) (°)	c (Å)	d_{002} (Å)	D (nm)	σ (GPa)
ZnO	34.13	0.280	5.249	2.624	29.62	1.96
ZnO:Al (1%)	34.20	0.291	5.239	2.620	28.55	1.50
ZnO:Al (3%)	34.22	0.306	5.236	2.618	27.10	1.35
ZnO:Al (5%)	34.31	0.286	5.223	2.611	28.97	0.76

concentration atomique, ainsi que la transmission du substrat de verre. Les mesures ont été effectuées à température ambiante dans la gamme de longueurs d'onde de 300-900 nm, en utilisant l'air comme référence.

La transmission optique moyenne du substrat de verre est d'environ 90% dans la gamme de longueur d'onde $\lambda > 380$ nm. Nous observons que tous les échantillons de ZnO:Al/verre présentent une transmission $\sim 10\%$ moins que celui du substrat de verre dans le domaine de visible. Ceci indique que les couches minces de ZnO et de ZnO:Al ont une transmission moyenne supérieure à 85%. Ces résultats montrent bien que les couches minces de ZnO:Al sont transparentes dans le domaine de visible. On voit aussi sur la Figure 3.3 que la transmission des couches minces ZnO:Al dans le domaine visible est peu influencée par la variation de la concentration du dopant Al de 1% à 5%.

Dans la gamme d'ultraviolet (UV), tous les échantillons montrent une chute abrupte pour les longueurs d'onde inférieures à 380 nm, correspond à l'absorption dans le ZnO due à la transition entre la bande de valence et la bande de conduction. Elle est décalé vers le côté des longueurs d'onde les plus courtes pour les échantillons de ZnO dopé Al. Ce déplacement du bord d'absorption dans la région UV peut être expliqué par l'effet Burstein-Moss [61], qui est liée à la concentration de porteurs de charge.

Les spectres de transmission obtenus montrent des franges d'interférences qui sont dues aux réflexions multiples à l'intérieur de la couche analysée, l'observation de ces

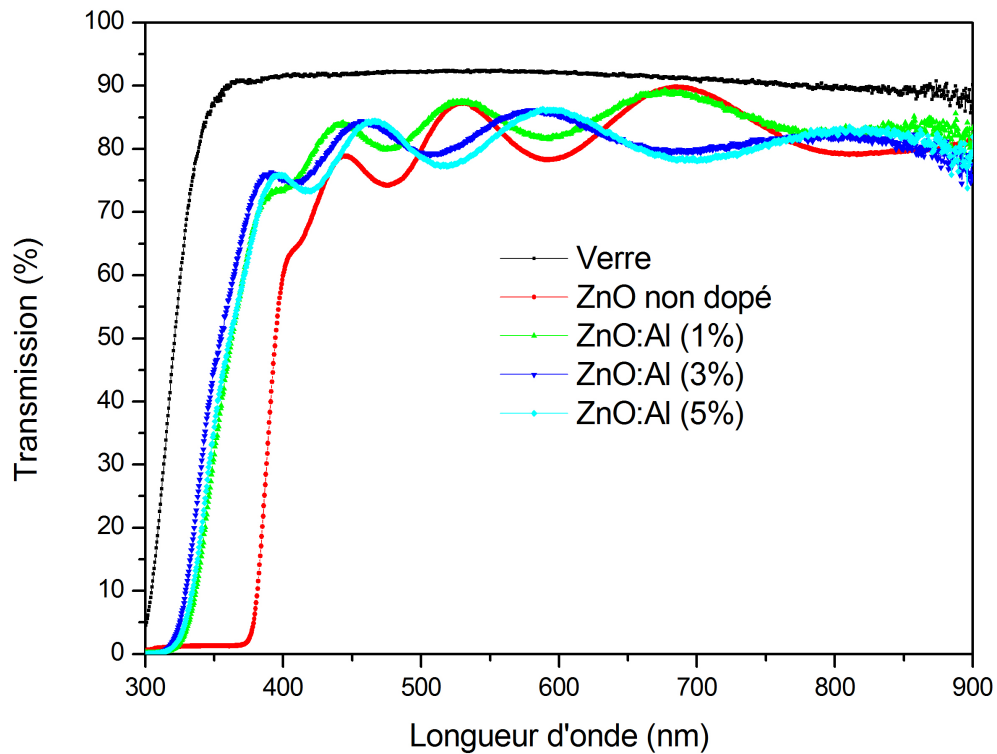


FIGURE 3.3 – La transmission des couches minces de ZnO non dopé et dopé aluminium.

franges d'interférences indiquent que les épaisseur des couches élaborées sont uniformes. Ces franges d'interférences peuvent être utilisées pour déterminer les constantes optiques du film tel que l'épaisseur, le coefficient d'absorption, l'indice de réfraction et le gap optique ...etc.

3.2.1 Détermination de l'épaisseur des couches par la méthode de SWANE-POEL

Dans le cas où l'épaisseur de la couche est uniforme et la surface de la couche est lisse, des réflexions multiples de la lumière se font entre la surface inférieure en contact avec la surface libre de la couche et le substrat, il en résulte dans le spectre de transmission des franges d'interférences comme montre nos résultats de transmission Figure 3.3.

Pour déterminer l'épaisseur des couches minces élaborées, nous avons utilisé la méthode de Swanepoel [62, 63]. Cette méthode permet de calculer l'indice de réfraction

(n) d'une couche mince grâce à son spectre de transmission. Il faut tout d'abord réaliser le spectre de transmission du substrat seul (T_s) puis celui du substrat avec le dépôt (T). Ensuite, il faut déterminer les enveloppes maximum et minimum (T_M et T_m) du spectre de transmission de l'échantillon (Figures 3.4, 3.5, 3.6, 3.7).

Le coefficient de transmission du système optique couche/substrat est une fonction compliquée faisant intervenir λ , s , n , d et α :

$$T = \frac{Ax}{B - Cx + Dx^2} \quad (3.7)$$

$$A = 16s(n^2 + k^2) \quad (3.8)$$

$$B = [(n + 1)^2 + k^2][(n + 1)(n + s^2) + k^2] \quad (3.9)$$

$$C = [(n^2 - 1 + k^2)(n^2 - s^2 + k^2) - 2k^2(s^2 + 1)] \times \\ 2\cos\Phi - k[2(n^2 - s^2 + k^2)(s^2 + 1)(n^2 - 1 + k^2)]2\sin\Phi \quad (3.10)$$

$$D = [(n - 1)^2 + k^2][(n - 1)(n - s^2) + k^2] \quad (3.11)$$

$$\varphi = \frac{4\pi nd}{\lambda} \quad (3.12)$$

$$x = \exp(-\alpha d) \quad (3.13)$$

$$\alpha = 4\pi k/\lambda \quad (3.14)$$

φ est la différence de phase entre deux ondes transmises successives. Les franges d'interférences satisfont à la relation :

$$2nd = m\lambda \quad (3.15)$$

Où m est un entier pour les maximums d'intensité transmise et un demi-entier pour les minimums. Les valeurs extrémales du coefficient de transmission sont données par :

$$T_M = \frac{Ax}{B - Cx + Dx^2} \quad \text{lorsque } \varphi = 0 \quad (3.16)$$

$$T_m = \frac{Ax}{B + Cx + Dx^2} \quad \text{lorsque } \varphi = \pi \quad (3.17)$$

Pour calculer n , il faut obtenir les valeurs de T_M et T_m à différentes longueurs d'onde λ . Les valeurs de transmission à chaque longueur d'onde doivent être lues sur les courbes de T_M et T_m et non sur le spectre.

Dans la région de faible et de moyenne absorbance, l'indice de réfraction peut être calculé en faisant la différence des inverses de T_M et T_m donnés par les équations 3.16 et 3.17:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_M} = \frac{2C}{A} \quad (3.18)$$

Cette expression est indépendante de x . En remplaçant les expressions de A et C de l'équation 3.8 et 3.9 et en résolvant pour n , on obtient :

$$n_{1,2} = [N + (N^2 - s^2)^{1/2}]^{1/2} \quad (3.19)$$

où $N_{1,2}$ est calculé par la relation :

$$N_{1,2} = 2s \frac{(T_M - T_m)}{(T_M T_m)} + \left(\frac{n_s^2 + 1}{2} \right) \quad (3.20)$$

Et n_s est l'indice de réfraction du substrat et peut être calculé à partir du spectre de transmission d'un substrat propre (T_s) via la relation:

$$n_s = \frac{1}{T_s} + \sqrt{\frac{1}{T_s^2} - 1} \quad (3.21)$$

L'équation 3.19 conduit à déterminer l'indice de réfraction du film à la longueur d'onde λ . Si les indices de réfraction sont obtenus aux maxima ou minima du spectre de la transmission, l'épaisseur du film peut être déduite. Soit n_1 et n_2 les indices de réfraction à deux maxima consécutifs, (ou minima) pour les longueurs d'ondes λ_1 et λ_2 , $\lambda_1 > \lambda_2$, il en résulte de l'équation 3.15 que:

$$2n_1d = m\lambda_1 \quad (3.22)$$

$$2n_2d = (m + 1)\lambda_2 \quad (3.23)$$

La résolution des équations. 3.23 et 3.23 pour d donne l'épaisseur du film :

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad (3.24)$$

Pour déterminer l'indice de réfraction et l'épaisseur de la couche, la procédure décrite ci-dessus est suivie. Les deux enveloppes de maximum et de minimum de transmission sont construites, comme le montre les Figures 3.4, 3.5, 3.6 et 3.7. Les longueurs d'onde aux maxima et minima et les T_M et T_m correspondantes sont lues et listées respectivement dans les colonnes 1, 2 et 3 des tableaux 3.2, 3.3, 3.4 et 3.5. Dans la 5^{ème} colonne de chaque tableau, l'indices de réfraction du substrat à λ pour les extrêmes est déterminé en utilisant l'équation 3.16. A partir de ces données, les valeurs correspondantes de n et d ont été obtenues comme indiqué dans les colonnes 7 à 8 de tableau, respectivement.

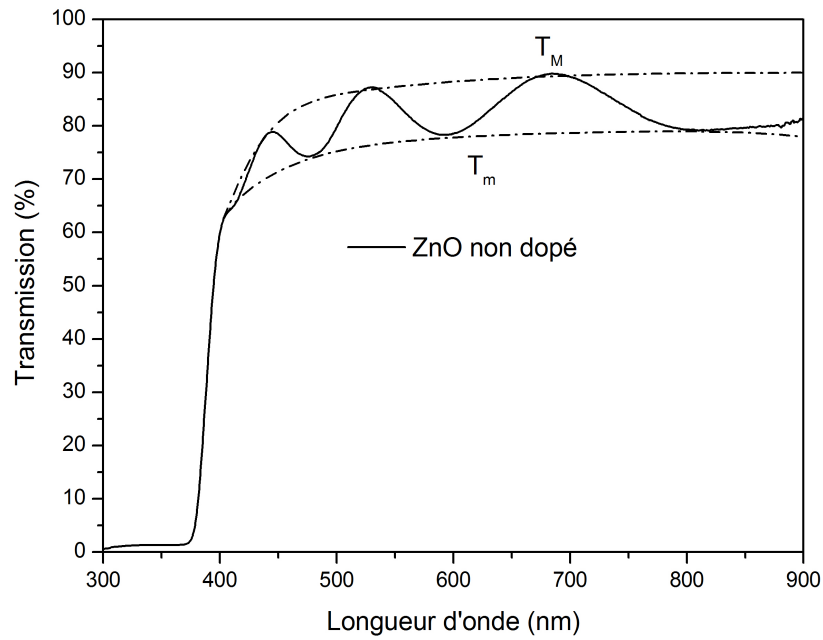


FIGURE 3.4 – La transmission de couche mince de ZnO non dopé.

TABLEAU 3.2 – Les valeurs de paramètres obtenus dans le processus de détermination de l'indice de réfraction et de l'épaisseur du film mince de ZnO non dopé.

$\lambda(\text{nm})$	T_M	T_m	T_s	n_s	N	n	d(nm)
810	0.8895	0.7912	0.896	1.4567	1.968	1.814	698.25
685	0.8981	0.7845	0.9109	1.4105	1.9497	1.8154	701.16
594	0.8820	0.7828	0.9202	1.3812	1.8507	1.7557	700.55
529	0.8722	0.766	0.9224	1.3741	1.8810	1.7792	704.44
480	0.838	0.745	0.9219	1.3757	1.8562	1.7613	-
444	0.7885	0.6965	0.9177	1.3891	1.9302	1.8084	-

$$d_{\text{moy}} = 701.104$$

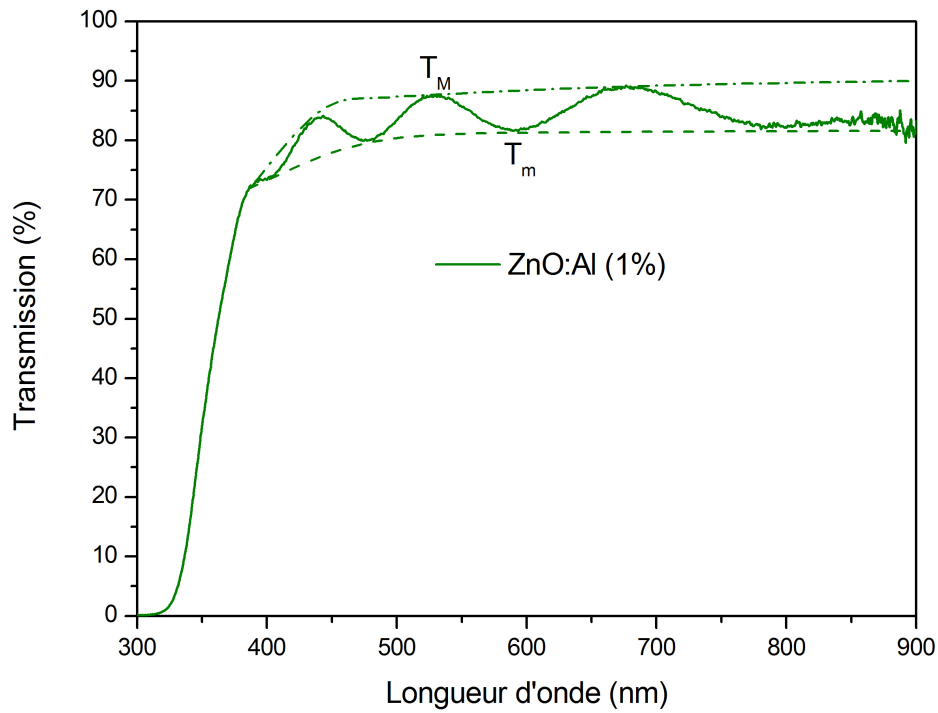


FIGURE 3.5 – Le spectre de transmission de couche mince de ZnO:Al (1%).

TABLEAU 3.3 – Les valeurs de paramètres obtenus dans le processus de détermination de l'indice de réfraction et de l'épaisseur du film mince de ZnO:Al (1%).

$\lambda(\text{nm})$	T_M	T_m	T_s	n_s	N	n	d(nm)
791	0.8905	0.8204	0.8962	1.4561	1.8396	1.7215	707.36
680	0.8889	0.8100	0.9185	1.3866	1.7652	1.6904	719.07
591	0.8950	0.8105	0.9189	1.3853	1.7823	1.7040	711.77
528	0.8751	0.8055	0.9138	1.4014	1.7588	1.6797	696.39
476	0.875	0.8005	0.9100	1.4133	1.7994	1.7068	-
440	0.8492	0.7650	0.9245	1.3674	1.7894	1.7156	-

$$d_{\text{moy}} = 708.65$$

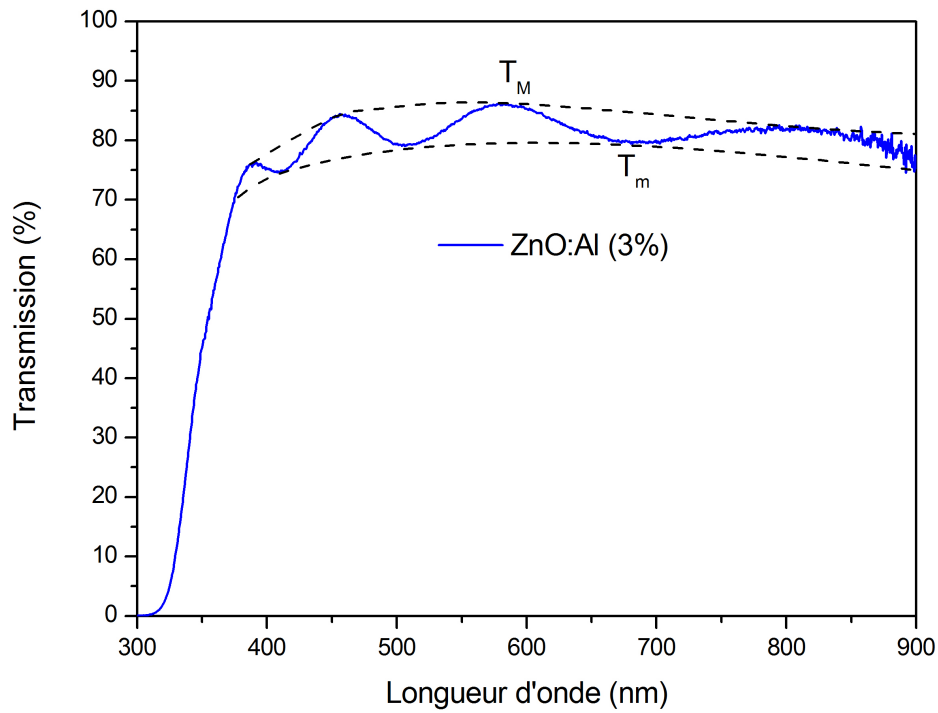


FIGURE 3.6 – Le spectre de transmission de couche mince de ZnO:Al (3%).

TABLEAU 3.4 – Les valeurs de paramètres obtenus dans le processus de détermination de l'indice de réfraction et de l'épaisseur du film mince de ZnO:Al (3%).

$\lambda(\text{nm})$	T_M	T_m	T_s	n_s	N	n	d(nm)
813	0.821	0.77	0.89	1.4751	1.8260	1.7036	695.92
689	0.849	0.797	0.893	1.4659	1.7998	1.6864	694.64
582	0.8648	0.803	0.9211	1.3783	1.6952	1.6377	692.27
513	0.865	0.807	0.9208	1.3792	1.6804	1.6249	700.46
455	0.8305	0.778	0.925	1.3658	1.6546	1.6089	-
413	0.7982	0.7550	0.9189	1.3853	1.6581	1.6029	-

$$d_{\text{moy}} = 695.82$$

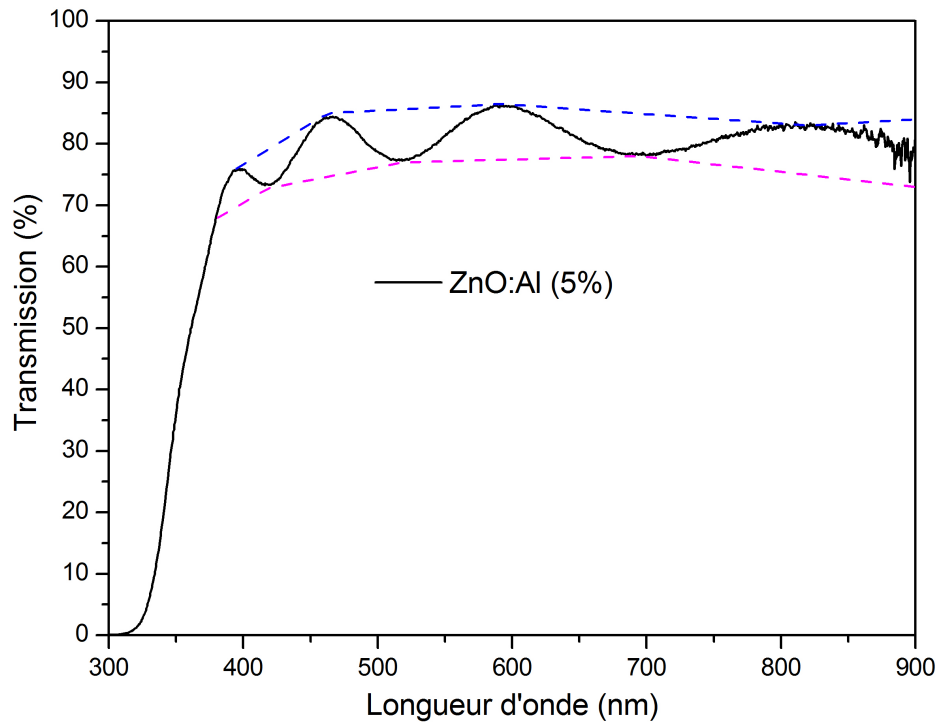


FIGURE 3.7 – Le spectre de transmission de couche mince de ZnO:Al 5%.

TABLEAU 3.5 – Les valeurs de paramètres obtenus dans le processus de détermination de l'indice de réfraction et de l'épaisseur du film mince de ZnO:Al (5%).

$\lambda(\text{nm})$	T_M	T_m	T_s	n_s	N	n	d(nm)
810	0.8317	0.7531	0.898	1.4506	1.9162	1.7799	697.94
691	0.856	0.7715	0.905	1.4289	1.8866	1.7659	705.92
593	0.8623	0.7765	0.919	1.3850	1.814	1.7279	675.68
520	0.8507	0.7735	0.922	1.3754	1.7686	1.6972	690.044
470	0.8301	0.7494	0.924	1.3690	1.7923	1.7173	-
422	0.8021	0.7381	0.92	1.3818	1.7535	1.6831	-

$$d_{\text{moy}} = 695.82$$

3.2.2 La détermination du gap optique E_g

La détermination du gap optique est basée sur le modèle proposé par Tauc [64], où E_g est relié au coefficient d'absorption par:

$$\alpha h\nu = C(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (3.25)$$

Où : C : est une constante reflétant le degré de désordre de la structure solide amorphe. E_g : est le gap optique exprimé en eV,

$h\nu$ est l'énergie photonique en eV. Ainsi, si l'on trace $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie $E = h\nu$ (sachant que) :

$$h\nu(\text{eV}) = hc/\lambda = 1240/\lambda \quad (3.26)$$

A partir de la région de chute de la transmittance, nous avons déduit le gap optique de nos films. Ce dernier est estimé à partir de l'intersection de la courbe donnant $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ avec l'axe des abscisses [08,09]. L'évolution du gap optique de nos films en fonction de dopage est rapportée sur la figure 3.8.

Comme on peut le constater, le gap des films augmente avec l'augmentation de dopage de 3,22 eV pour le ZnO non dopé jusqu'à 3,7 eV pour le ZnO dopé 3% Al puis diminue à 3.63 pour le ZnO dopé 5 % de Al. Cette augmentation du gap avec le taux de dopage est essentiellement due aux distorsions provoquées dans le réseau suite à l'introduction d'impureté (dopage) et à l'augmentation de la concentration des électrons libres. Ce déplacement du bord d'absorption dans la région UV peut être expliqué par l'effet Burstein Moss qui est lié à la concentration de porteurs de charge.

3.3 Propriétés électriques des couches minces de ZnO dopé Al

La caractéristique de conduction dans le ZnO non dopé est principalement attribuée aux électrons générés par les lacunes d'oxygène et les interstitiels de zinc. Cependant, la conductivité électrique dans les couches de ZnO dopé Al est supérieure à celle des couches de ZnO non dopé, en raison de la contribution des ions Al^{+3} dans les sites substitutionnels des ions Zn^{+2} .

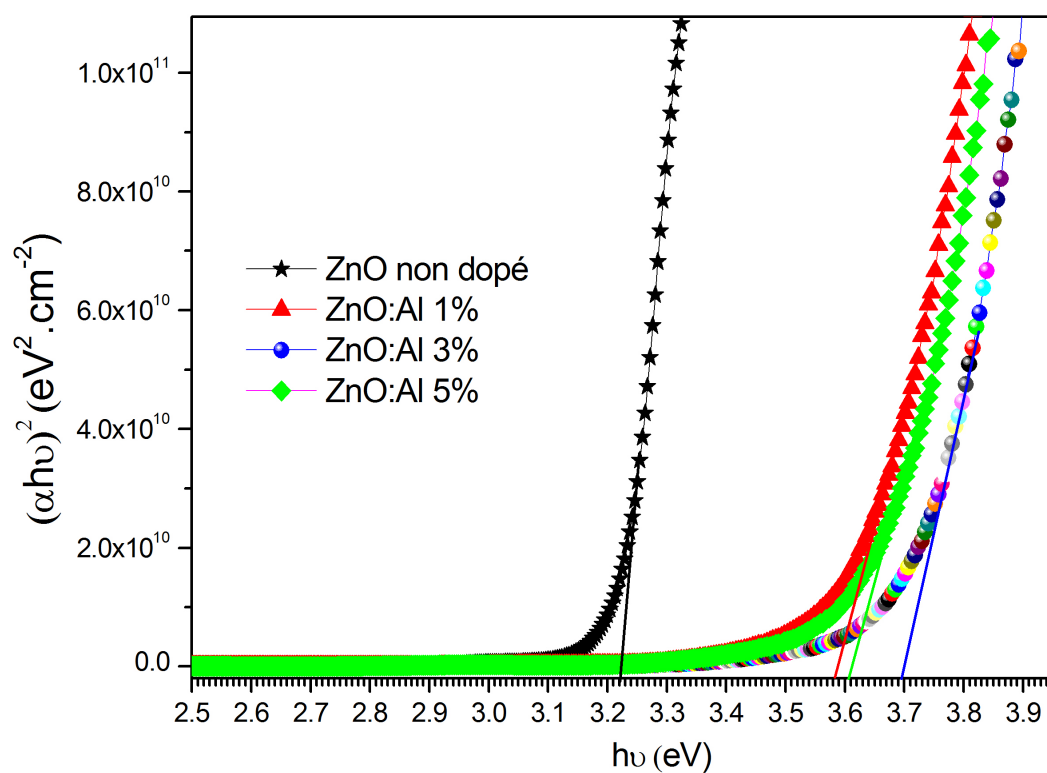


FIGURE 3.8 – Le gap optique des couches minces de ZnO non dopé et dopé avec différentes concentration atomique de Al; 1%, 3% et 5%.

TABLEAU 3.6 – Les propriétés électriques des couches minces de ZnO:Al déposées sur les substrats de verre.

ZnO:Al (%)	$n(\text{cm}^{-3})$	μ (cm^2/Vs)	ρ ($\Omega.\text{cm}$)
ZnO:Al (0%)	5.39×10^{19}	2.31	5.01×10^{-2}
ZnO:Al (1%)	4.93×10^{20}	15.5	8.15×10^{-4}
ZnO:Al (3%)	7.4×10^{20}	17.9	4.7^{-4}
ZnO:Al (5%)	5.68×10^{20}	14.6	7.5×10^{-4}

Les résultats des mesures électriques; la résistivité, la mobilité, la concentration des porteurs de charges (électrons) et la conductivité des couches minces de ZnO dopé Al avec différents rapport $[\text{Al}]/[\text{Zn}]$ sont résumés dans le tableau 3.6. On remarque une forte augmentation de la densité de porteurs de charges de 5×10^{19} à $7.399 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ lorsque la concentration d'aluminium augmente de 0 à 3%. Puis elles diminuent à environ $5.68 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ avec l'augmentation de la concentration du dopant (5%). Ces variations peuvent être liées à la limite de solubilité de l'aluminium dans le réseau de ZnO.

Lorsqu'une faible quantité d'Al est ajouté au ZnO, la concentration de porteurs de charge augmente rapidement en raison de la substitution de Zn^{+2} par Al^{+3} , libérant des électrons de plus dans la bande de conduction. Lorsque la teneur en Al augmente encore, les atomes d'Al en excès s'insèrent dans les joints de grain, et ne se comportent pas comme dopant. Corrélativement, la variation de la densité de porteurs de charge induit une variation de la résistivité électrique qui diminue de 5×10^{-2} à $4.7 \times 10^{-4} \Omega.\text{cm}$ lorsque la concentration d'aluminium augmente de 0% à 3%. Puis elle augmente à environ $7.5 \times 10^{-4} \Omega.\text{cm}$ lorsque la teneur en Al augmente encore à 5 %.

Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire décrit l'élaboration et la caractérisation des couches minces nanostructurées de ZnO dopé aluminium sur des verre. Une optimisation de rapport de la concentration d'aluminium dans les couches pour obtenir un OTC avec des propriétés optoélectroniques meilleures a été étudié. Le dépôt des couches minces de ZnO:Al avec différents rapports $[Al]/[Zn]$ et différentes épaisseurs a été effectué par la technique de pulvérisation cathodique RF-magnétron à partir des cibles de nanopoudres compactées, ces nanopoudres sont synthétisées par la technique sol-gel suivi d'un séchage supercritique.

Les couches minces élaborées ont été caractérisées par la diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude structurale, la spectroscopie UV-Visible pour l'étude des propriétés optiques et l'effet Hall pour déterminer les propriétés électriques.

D'après les résultats obtenus dans ce travail, nous concluons que:

- Les couches minces de ZnO:Al déposées sur les substrats de verre, par la technique de pulvérisation cathodique RF-magnétron, ont une structure hexagonale de type wurtzite sans phase secondaire et sont fortement orientées, selon l'axe c perpendiculaire à la surface du substrat.
- Une concentration optimale d'aluminium dans les films minces de ZnO:Al pour obtenir un OTC avec des propriétés meilleures a été démontrée. Les films de ZnO:Al avec 3% d'Al présentent une faible résistivité de $4.7 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, une Hall mobilité de $17.9 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et une transmission optique au-dessus de 80%

avec le substrat de verre dans le domaine du visible.

Les travaux réalisés dans ce mémoire de fin d'étude ont permis d'ouvrir de nouvelles perspectives de recherche, en utilisant la structure ZnO:Al/verre comme électrode transparente pour les dispositifs optoélectroniques.

Bibliographie

- [1] G.P. Crawford, Flexible Flat Panel Display Technology, John Wiley Sons. 2 (2005) 1–9 [1](#)
- [2] W. Beyer, J. Hüpkes, H. Stiebig, Transparent conducting oxide films for thin film silicon photovoltaics, *Thin Solid Films* 516 (2007) 147–154. [1](#)
- [3] T. Minami, T. Miyata, T. Yamamoto, Stability of transparent conducting oxide films for use at high temperatures, *J. Vac. Sci. Technol. A* 17(1999) 1822–1826. [1](#)
- [4] T. Minami, *Semicond. Sci. Technol.* 20(2005)S35). [1](#)
- [5] S. Marikkannu, M. Kashif, N. Sethupathy, V.S. Vidhya, S. Piraman, A. Ayeshamariam, M. Bououdina, N.M. Ahmed, M. Jayachandran, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 27(2014)562 [1](#)
- [6] J. Xu, Z. Yang, H. Wang, H. Xu, X. Zhang, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 21, 104 (2014) [1](#)
- [7] S. Hamrit, K. Djessas, N. Brihi, O. Briot, M. Moret, Z. Ben Ayadi, Study and optimization of Al-doped ZnO thin films deposited on PEN substrates by RF-magnetron sputtering from nanopowders targets, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 27 (2015) 1730–1737. [2](#)
- [8] K. BADEKER, Electrical Conductivity and Thermo-Electromotive Force of Some Metallic Compounds, *Ann. Phys.* 22 (1907) 749. [4](#)
- [9] M. MATSUOKA, Nonohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics , *Jpn. J. Appl. Phys.* 10 (1971) 736–746. [16](#)
- [10] Z. BEN AYADI, L. EL MIR, K. DJESSAS, S. ALAYA, Effect of substrate temperature on the properties of Al-doped ZnO films sputtered from aerogel na-

- nopowders for solar cells applications, *Thin Solid Films*. 519 (2011) 7572–7574. **41**
- [11] Baedeker K Uber die elektrische Leitfähigkeit und die thermoelektrische Kraft einiger Schwermetallverbindungen. *Ann Phys* 22(1907)749–766. **3**
- [12] J. T. Littleton, US Patent 2118795, (1938). **3**
- [13] J. M. Mochel, US Patent 2564706, (1946). **3, 9**
- [14] H. A. McMaster, US Patent 2429420, (1947). **3**
- [15] W.O. Lytle and A.E. Junge, US Patent 2566346, (1951). **3**
- [16] E. Scharowsky, *Z. Physik* 135, 318 (1953). **3**
- [17] T. Aoki, Y. Shimizu, A. Miyake, A. Nakamura, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka, p-Type ZnO Layer Formation by Excimer Laser Doping, *physica status solidi b*, 229 (2001) 911. **17**
- [18] M. Matsuoka, *Jpn. J. Appl. Phys.* 10 (1971) 736. **4**
- [19] Yoshida, Sadafumi. “Efficiency of Drude Mirror-Type Selective Transparent Filters for Solar Thermal Conversion.” *Applied Optics* 17(1): (1978)145–50. **8, 9**
- [20] J.M. Mochel, U.S. Patent 2564707, (1951).
- [21] J.Wang et al/ *Thin Solid Films*, 515 (2007) 8785-8788 **10**
- [22] C. Messaoudi, D. Sayah, M. Abd-Lefdil, *Physica Status Solidi A-Applied* 151 (1995) 93.
- [23] J. I. Cisneros, *Applied Optics* 37 (1998) 5262. **13**
7
- [24] H. vonWenckstern, H. Schmidt, M. Brandt, A. Lajn, R. Pickenhain, M. Lorenz, M. Grundmann, D.M. Hofmann, A. Polity, B.K. Meyer, H. Saal, M. Binnewies, A. Börger, K.D. Becker, V.A. Tikhomirov, K. Jug, *Progress in Solid State Chemistry* 37 (2009) 153. **13**
- [25] O. Lupan, T. Pauporté, L. Chow, B. Viana, F. Pellé, L.K. Ono, B. Roldan Cuenya, H. Heinrich, *Applied Surface Science* 256 (2010) 1895. **13**
- [26] A. B. Djurisić, A. M. C. Ng, X. Y. Chen, *Progress in Quantum Electronics*, 34 (2010) 191.
- [27] H.E. Brown, *J. Phys. Chem. Solids*, 15 (1960) 86. **13**
- [28] R.W. Chuang, R. X. Wu, L. W. Lai, C. T. Lee, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 231113. **13**

- [29] Y. Chen, D.M. Bagnall, H. J. Koh, K. T. Park, K. Hiraga, Z. Zhu, T. Yao, J. Appl. Phys. 84 (1998) 3912.
- [30] R.C. Wang, C.P. Liu, J.L. Huang, S. J. Chen, Y. K. Tseng, Appl. Phys. Lett. 87 (2005) 013110. **13**
- 13**
- [31] A. Ohtomo, M. Kawasaki, Y. Sakurai, I. Ohkubo, R. Shiroki, Y. Yoshida, T. Yasuda, Y. Segawa, H. Koinuma, Mater. Sci. Eng. B56 (1998) 263. **13**
- [32] S. M. Park, T. Ikegami and K. Ebihara : Jpn. J. Appl. Phys. 44 (2005). [46] S. Suzuki, T. Miyata, M. Ishii and T. Minami : Thin Solid Films 434 (2003) 14. **13**
- [33] T. H. Breivik, S. Diplas, A. G. Ulyashin, A. E. Gunnaes, B. R. Olaisen, D. N. Wright, A. Holt, and A. Olsen, Thin Solid Films 515 (2007) 8479. **13**
- [34] Ang Wei, Liuhua Pan, Wei Huang, Materials Science and Engineering B 176 (2011) 1409. **13**
- [35] T. Pauporté , D. Lincot, B. Viana, F. Pellé , Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 233112. **13**
- [36] I. Soumahoro, G. Schmerber, A. Douayar, S. Colis, M. Abd-Lefdil, N. Hassainain, A. Berrada, D. Muller, A. Slaoui, H. Rinnert, and A. Dinia, J. Appl. Phys. 109 (2011) 033708. **13**
- [37] A. Douayar, M. Abd-Lefdil, K. Nouneh, P. Prieto, R. Diaz, A. O. Fedorchuk, I. V. Kityk, Appl. Phys. 110 (2013) 419.
- [38] W.T. Seeber, M.O. About-Helal, S. Barth, D. Beil, T. Hoche, H.H. Afy, S.E. Demian, Mat. Sci. Semicond. Processing 2 (1999) 45. **16**
- [39] K. Djessas, I. Bouchama, J.L. Gauffier, Z. Ben Ayadi, Effects of indium concentration on the properties of In-doped ZnO films: Applications to silicon wafer solar cells, Thin Solid Films 555, (2014) 28-32 **17**
- [40] S. Hamrit, K. Djessas, N. Brihi, O. Briot, M. Moret, Z. Ben Ayadi, Study and Optimization of Al-Doped ZnO Thin Films Deposited on PEN Substrates by RF-Magnetron Sputtering from Nanopowders Targets.” Journal of Materials Science: Materials in Electronics 27(2)(2016) 1730–37. **17**
- [41] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C. G. Van de Walle, Phys. Rev.B., 61 (2000) 15019. **viii, 16, 17**
- [42] S. Suwanboon, Naresuan university journal.Vol. 16 (2) ,173- 180(2008) **17**

- [43] E. M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin Solid Films* 348, 165 (1999). 18
- [44] D. Vaufrey, « Optimisation de structures ITO / semiconducteurs organiques », Thèse de doctorat de l'école centrale de lyon» (2003).
- [45] W. Li, D. Mao, F. Zhang, X. Wang, X. Liu, S. Zou, Q. Li and J. Xu, *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B*169 (2000) 59. 18
- [46] P. Fons, K. Iwata, S. Niki, A. Yamada, K. Matsubara, *J. Cryst. Growth*,201-202 (1999)627. 18
- [47] H. Wang, J. Wang, Y. Zhao, L. Zhao, W. Zhao, Z.F. Shi, X.C. Xia, Y. Ma, G.T. Du, X. Dong, MOCVD preparation and properties of ZnO and Ni-doped ZnO films, *Chemical Journal of Chinese Universities – Chinese* 32 (2011) 2717–2720. 20
- [48] A. Shukla, V.K. Kaushik, D. Prasher, Growth and characterization of Mg_xZn_{1-x}O thin films by aerosol-assisted chemical vapor deposition (AACVD), *Electron.* 20
- [49] N. Koteswara Reddy, Q. Ahsanulhaq, J. H. Kim, M. Devika, and B. Hahn, Selection of non-alloyed ohmic contacts for ZnO nanostructure based devices, *Nanotechnology*, 18 (2007) 445710 (6pp). *Mater. Lett.* 10 (1) (2014) 61. 20
- [50] V. Lujala, J. Skarp, M. Tammenmaa, and T. Suntola. Atomic layer epitaxy growth of doped zinc oxide thin films from organometals. *Applied Surface Science*, 82-83 (1994) 34–40. 20
- [51] K. Saito, Y. Watanabe, K. Takahashi, T. Matsuzawa, B. Sang, M. Konagai, *Solar Energy Materials and Solar Cells.*, 49 (1997) 187-193.
- [52] Xin-liang Chen , Quan Lin, Jian Ni, De-kun Zhang, Jian Sun, Ying Zhao, Xinhua Geng, Textured surface boron-doped ZnO transparent conductive oxides on polyethylene terephthalate substrates for Si-based thin film solar cells, *Thin Solid Films* 520 (2011) 1263–1267. 20
- [53] David Vaufrey, Réalisation d’OLED à émission Par La surface: Optimisation de Structures ITO / Semiconducteurs Organiques.” Thèse de Doctorat 2003. 20
- [54] W.R. GROVE, On the electro-chemical polarity of gases, *Philos. Trans. R. Soc.* 142 (1852) 87–102. vi, 26
26

- [55] Z.Q. Xu, H. Deng, Y. Li, Q.H. Guo, Y.R. Li, Characteristics of Al-doped c-axis orientation ZnO thin films prepared by the sol-gel method, *Mater. Res. Bull.* 41 (2006) 354–358. 42
- [56] P. BINDU, S. THOMAS, Estimation of lattice strain in ZnO nanoparticles: X-ray peak profile analysis, *J. Theor. Appl. Phys.* 8 (2014) 123–134. 43
- [57] K.I. MOHAMMED, F.M. JASIM, M.I. AZAWE, Influence of thickness and crystalline structure on thermal and optical properties of ZnO thin films, *Curr. Appl. Phys.* 14 (2014) 1318–1324. 44
- [58] G. Fang, D. Li, B. Yao, *Vacuum*, 68 (2003) 363. 44
- [59] W. Walter, S. Chu, *Materials Letter*, 55 (2002) 67. 44
- [60] T.B. Bateman, *Applied Physics*, 33 (11) (1962) 3309. 44
- [61] E. BURSTEIN, Anomalous optical absorption limit in InSb, *Phys. Rev.* 93 (1954) 632–633. 45
- [62] R Swanepoel, Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, 16(1983)1214–1222. 46
- [63] Poelman, Dirk, and Philippe Frederic Smet. Methods for the Determination of the Optical Constants from single Transmission Measurements: A Critical Review. *J. Phys. D: Appl. Phys* 36 (2003) 1850–57. 46
- [64] J Tauc. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. *Materials Research Bulletin*, 3:37–46, 1968. 54

في انجازنا لهذه المذكرة ، قنا بدراسة الخواص البنيوية والضوئية والكهربائية للشرائح الرقيقة للأكاسيد الشفافة الناقلة OTC ذات البنية النانومترية لأكسيد الزنك المطعم بالألنيوم والمصنعة بواسطة تقنية الرش المصعدي على مساند الزجاج. وتمت دراسة الخواص البنيوية والضوئية والكهربائية للشرائح الرقيقة المحضرة مع مختلف تراكيز الألنيوم بواسطة طرق تحليلية متعددة. وأظهرت نتائج انعراج الأشعة السينية أن جميع الشرائح لها بنية بلورية سداسية ذات توجه تفضيلي على طول المحور c العمودي على سطح الركيزة. أفضل نتائج الخصائص الكهربائية ($\rho = 4.7 \times 10^{-4} \text{ أوم.سم}^4$ ، $\mu = 18 \text{ سم}^2/\text{فولط.ثا}$) والتي تم قياسها بواسطة مفعول هول وجدت للعينات التي تحتوي على 3% من الألنيوم- نسبة النفاذية لهذه الشرائح في المجال المرئي $> 80\%$.

الكلمات المفتاحية: ZnO:Al ، الشرائح الرقيقة، الرش المصعدي، ركائز الزجاج ، OTC.

Abstract

In this work, we have studied the structural, optical and electrical properties of nano-structured TCO Al doped zinc oxide thin films deposited by RF-magnetron sputtering on glass substrates. Structural, optical and electrical properties of deposited thin films with different Al concentrations have been investigated. X-ray diffraction results indicated that all the deposited thin films have hexagonal wurzite structure with c-axis orientation without any secondary phases. The best electrical properties measured with Hall effect ($\rho = 4.7 \times 10^{-4} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$, $\mu = 18 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) were obtained for the ZnO:Al samples containing 3 % of Al. The thin films show an average transmittance $> 80\%$.

Keywords: ZnO:Al, Thin films, RF-magnetron Sputtering, Glass substrate, TCO.

Résumé

Dans ce travail de mémoire, nous avons étudié les propriétés structurales, optiques et électriques des OTC nanostructurés de ZnO dopé aluminium en couches minces déposées par la technique de pulvérisation cathodique RF-magnétron les substrats de verre. Les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces déposées avec différentes concentrations d'aluminium ont été étudiées. Les résultats obtenus de DRX ont montré que tous les films déposés ont une structure hexagonale de type würtzite avec une orientation préférentielle selon l'axe c perpendiculaire à la surface de substrat. Les meilleures propriétés électriques mesurées par effet Hall sont $\rho = 4.7 \times 10^{-4} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$, $\mu = 18 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, elles ont été obtenues pour les échantillons de ZnO:Al avec une teneur d'aluminium de 3%. Les couches minces présentent une transmission moyenne $> 80\%$.

Mots-clés: ZnO:Al, Couches minces, pulvérisation RF-magnétron, substrat de verre, OTC.