

N° d'ordre : 21/2010-E/PH

République Algérienne Démocratique et Populaire Ministère de l'Enseignement Supérieur et
de la Recherche Scientifique Université des Sciences et de la Technologie « Houari
Boumediène »

FACULTE DE PHYSIQUE



THESE

Présentée pour l'obtention du diplôme de Doctorat d'Etat

en : PHYSIQUE

Spécialité : Matériaux et Composants

Option : Physique des Matériaux

Présentée par : ZEBBAR- Rezgui- Nacéra

Thème

Elaboration et caractérisation de couches minces
et d'hétéro-structures à base de ZnO

Soutenue publiquement le 22 / 12 / 2010 devant le Jury composé de:

D. BRADAI	Professeur à l' U.S.T.H.B	Président
M. S. AIDA	Professeur à l' U.M.C.Constantine	Directeur de thèse
M. KECHOUANE	Professeur à l' U.S.T.H.B	Co-Directeur de thèse
S. HAMZAOUI	Professeur à l' USTO	Examinateur
N. GABOUZE	Directeur de Recherche U.D.T.S	Examinateur
A. ABABOU	Professeur à l' U.S.T.H.B	Examinatrice
T. KERDJA	Maître de Recherche C.D.T.A.	Examinateur

Remerciements

Ce travail a été effectué au Laboratoire Physique des Matériaux au sein de l'Equipe Couches Minces et Semi-conducteurs de la Faculté de Physique de l'USTHB, en collaboration avec le laboratoire Couches Minces de surface et Interface de la Faculté des Sciences de l'Université de Constantine.

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur N. GABOUZE, directeur de recherche à L'UDTS pour m'avoir accueillie et ouvert les portes de son laboratoire et de son savoir, pour mener à bien cette étude. Je remercie également très chaleureusement mes deux directeurs de thèse monsieur Mohamed Salah AIDA professeur à l'université de Constantine et monsieur M. KECHOUANE professeur à l'USTHB pour leur aide précieuse, leur disponibilité, leurs bons conseils et leurs qualités humaines. J'ai eu la chance d'avoir beaucoup appris en leur présence. Sincèrement Merci.

J'exprime toute ma gratitude aux membres du jury: Mme A. Ababou professeur à l'USTHB, à Mr. S. Hamzaoui professeur à l'USTO ; Mr T. Kerdja. maitre de recherche au CDTA, Mr. M.N. GABOUZE directeur de recherche à l'UDTS pour avoir accepté d'être examinateurs de ce travail, et au professeur D. BRADAI de le présider.

*Les analyses des films minces ont été réalisées dans différents laboratoires, Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont participé à ce projet sur un plan technique et autres. Mes plus vifs remerciements au professeur *Trari* pour son aide continuelle. Mes derniers remerciements sont pour tous les membres du laboratoire surfaces et interfaces de constantine, à l'équipe de l'UDTS, je leur serai toujours reconnaissante, et de l'équipe LCMS de l'USTHB pour leur aide intarissable. Un merci tout particulier à Mme *A. Rahal* pour les longues discussions enrichissantes et instructives que nous avons pu partager à maintes reprises et qui m'ont permis de voir plus clair.*

Je ne saurai oublier de dire merci à mes ami(e)s ainsi qu'à ma famille qui a su me supporter et, sans qui rien de cela n'aurait été possible.

Introduction Générale

Au cours des dernières décennies, la recherche s'est focalisée, dans le domaine de l'optoélectronique, sur la croissance et le contrôle de la conductivité des semi-conducteurs tels que SiC (les chalcogénures II-VI), les composés III-V ainsi que les oxydes métalliques II-VI.

Le ZnO, composé II-VI fait partie de la famille des oxydes transparents et conducteurs dits "TCO" (Transparent Conductive Oxides). Ces oxydes métalliques transparents possèdent une large bande interdite ($\sim 3-4$ eV) qui les empêche d'absorber les photons ayant une énergie inférieure à ce gap, et les rend donc transparents à la lumière visible. Ce type de matériau a suscité un vif intérêt ces dernières années en raison de ses propriétés optiques et électriques remarquables. En effet, les TCO peuvent offrir un très bon compromis entre leur transparence optique dans le visible (transmission supérieure à 80%) et leur conductivité électrique (jusqu'à 10^{-4} Ωcm), ce qui fait d'eux des candidats de choix pour des applications en optoélectronique (diodes électroluminescente LEDs), en photovoltaïque (électrode transparente dans les cellules solaires ou en contact électrique transparent) ou encore en fenêtres électro-chromiques.

Le ZnO est intrinsèquement de type n. son dopage au type p reste, quant à lui, encore controversé, les homo-jonctions p-n sont loin d'être bien maîtrisées. Pour cela, la croissance de ZnO sur d'autres matériaux de type p et n tels que le Si, et le GaN continuent de susciter beaucoup d'attention. Les applications potentielles des films à base de ZnO dans les dispositifs électroniques sous forme d'hétéro-structures telles que ZnO/Si requièrent une profonde compréhension des propriétés et des mécanismes de transport à travers ces hétérojonctions. Des hétérojonctions et des dispositifs (LED) de bonne qualité ont pu être réalisées. L'hétéro-structure ZnO/Si est l'une des plus importante structures étudiée du fait que le silicium est le matériau microélectronique le plus largement utilisé et dont les techniques de croissance sont bien maîtrisées.

La synthèse de couches minces de ZnO peut se faire par plusieurs méthodes chimiques ou physiques. On peut notamment citer la "PVD" (Physical Vapor Deposition) et la CVD/MOCVD (Chemical Vapor Deposition) comme méthodes les plus couramment utilisées. Ces technologies de fabrication sont déjà bien développées et conduisent de manière contrôlée, à l'obtention de matériaux de haute qualité. Cependant elles nécessitent des investissements et des coûts d'entretien lourds pour les équipements. D'autres méthodes plus simples, faciles, et moins onéreuses sont également, largement utilisées: la méthode sol-gel, l'électrochimie ou encore la synthèse par "spray pyrolyse". Ces méthodes sont plus faciles à mettre en œuvre et conduisent à des matériaux de bonne qualité. Les objectifs de ce travail de thèse sont dans un premier lieu

-d'élaborer, à partir d'une solution non aqueuse d'acétate de Zinc, par la technique spray pyrolyse ultrasonique (USP)

* des couches minces d'oxyde de Zinc, ZnO (dopées Al, In, et non dopées)

*des hétéro-structures de type ZnO/n-Si et ZnO/p-Si, à différentes températures de substrat, dans les mêmes conditions de dépôt.

Introduction générale

- de comparer les caractéristiques des couches obtenues en regardant l'influence du taux (faible, fort) de dopage, de la nature de la source dopante, de la nature du dopant, et surtout de la température de substrat.
- d'étudier les propriétés des structures obtenues : structurales à travers des mesures de DRX, de composition en utilisant des mesures de RBS, de SIMS, de FTIR et optiques par des mesures de transmittance.
- d'étudier de manière détaillée, les propriétés électriques des couches, à travers des mesures de résistivité, d'effet Hall et de mesure courant-température (I-T) sous obscurité et sous éclairage.
- de mettre en évidence la présence de défauts dans le cristal, d'essayer de déterminer leur nature et dégager les propriétés caractéristiques qui font émerger une réponse sélective dans le bleu ou dans l'UV à partir de mesures de photoluminescence.
- d'étudier de façon détaillée, à la fois, à l'aide de mesures de courant tension-température (I-V-T) sous obscurité et sous éclairage et de capacité-tension-température (C-V-T), associées à des mesures de courant-longueur d'onde (I- λ), la conduction à travers l'hétérojonction ZnO/n-Si et ZnO/p-Si.
- Enfin, après synthèse et corrélation de tous les résultats de caractérisation, dégager un modèle de conduction à travers l'hétérojonction ZnO/Si et trouver une application à nos dispositifs.

Ce manuscrit est organisé de la façon suivante :

Dans le premier chapitre nous exposons, en premier lieu, les propriétés générales de l'oxyde de Zinc, et les diverses applications qui en découlent. Dans un second lieu, nous abordons la technique spray ultrasonique.

Dans le deuxième chapitre nous citons les mécanismes de conduction à travers les hétérojonctions et exposons la procédure de détermination de leurs paramètres électriques.

Le troisième chapitre décrit les conditions expérimentales dans lesquelles ce travail de thèse s'est déroulé, la première partie de ce chapitre aborde le système de dépôt utilisé pour la fabrication des couches de ZnO ; la seconde partie expose les méthodes de mesure utilisées pour caractériser les différentes propriétés des couches de ZnO.

Dans le dernier chapitre, nous présentons et discutons nos résultats de caractérisation, en deux parties. La première partie comporte les résultats relatifs aux films élaborés. Les résultats relatifs aux hétérojonctions élaborées seront présentés dans la deuxième partie.

Enfin, une conclusion générale suivie de perspectives est dégagée pour clôturer cette étude.

CHAPITRE A

ZnO & Spray ultrasonique

CHAPITRE A

ZnO & Spray ultrasonique

Le but de ce chapitre est de présenter les principales propriétés de l'oxyde de zinc par rapport aux principaux TCO, quelques unes de ces applications et des méthodes de dépôt. Une attention particulière sera accordée à la technique de Spray ultrasonique à partir de laquelle tous les échantillons présentés dans cette étude, ont été élaborés

I L'oxyde de Zinc ZnO et les TCO

Les premières observations de la double propriété de transparence optique dans le visible et de bonne conduction électrique sur les matériaux TCO, ont eu lieu dès 1907 [1] et plus particulièrement en 1956 pour l'oxyde d'étain SnO₂ [2]. Depuis la découverte de leurs propriétés exceptionnelles les oxydes conducteurs et transparents dans le visible TCO ont vu une intensive activité de recherche avec un nombre de publications croissant depuis les années 80 à ce jour. En raison de leurs bonnes propriétés, les principaux TCO étudiés, sont l'oxyde d'indium (sous forme ITO Oxyde d'Indium dopé à l'Etain) et l'oxyde d'étain (SnO₂). Le ZnO est récemment apparu comme concurrent sérieux de ces matériaux pour son application en optoélectronique en tant qu'émetteur dans L'UV (diodes électroluminescentes LED) et en tant qu'électrode transparente dans les cellules solaires [3]. L'oxyde de zinc est un semi-conducteur à large bande interdite du groupe A^{II}B^{IV}, étudié depuis les années 50. Dopé, il appartient à la famille des oxydes transparents conducteurs (TCO). Déposé en films minces, il présente, dans des conditions adéquates, une conductivité électrique élevée associée à une transparence optique. Cet oxyde a depuis toujours reçu un intérêt particulier de par ses nombreuses propriétés : optiques, électriques, piézo-électriques, magnétiques, sensibilité à certains gaz...

I.1 Les Avantages de ZnO

D'une part, l'oxyde de zinc présente l'avantage d'être constitué de composants non toxiques (contrairement à l'Indium dans l'ITO), d'être abondant sur terre, et surtout d'être plus stable dans un plasma d'hydrogène, comparé à SnO₂ et l'ITO dont les transmissions y sont dégradées [4]. D'autre part, il possède les avantageuses caractéristiques suivantes:

- *Un effet piézoélectrique élevé ($e_{33} = 1.2 \text{ C/m}^2$. parmi les plus élevés)
- *Une conductivité thermique élevée de $0.54 \text{ W/cm} \cdot \text{K}$ (comparés à 0.5 pour la GaAs).
- *Une de liaison excitonique la plus élevée des semi-conducteurs à large gap : 60 meV .
- *Une mobilité de dérive qui sature à des champs plus élevés que ceux de son jumeau GaN (intéressant pour les dispositifs haute fréquence).
- * Détecteurs UV avec une réponse spectrale maximale à 350 nm.
- *Un module de cisaillement, (indiquant la stabilité du cristal), élevé $\sim 45.5 \text{ GPa}$ comparé à : 18.35 pour ZnSe, 32.60 pour la GaAs et 51.37 pour le silicium.

II. Propriétés de ZnO

Parmi les oxydes transparents et conducteurs, toutes propriétés confondues, l'oxyde de Zinc ZnO, reste le matériau le plus intéressant du point de vue coût.

CHAPITRE A ZnO & Spray ultrasonique

II.1 Propriétés cristallographiques

L'oxyde de zinc massif, connu sous le nom de zincite, cristallise selon la structure hexagonale compacte de type würtzite [5,6] de groupe d'espace P63mc, et de numéro de groupe 186 dans la classification de Bravais. Dans cette structure **figure A.1**, les atomes de zinc et d'oxygène sont situés dans les positions de Wyckoff spéciales 2b [7]

Zn : (0, 0,0) ; (1/3, 2/3, 1/2)

O : (0, 0, u) ; (1/3, 2/3, u+1/2) avec $u = 0,375$

L'empilement de la structure würtzite est de type AaBbA de plans successifs de Zinc et d'oxygène. La maille élémentaire est de type prismatique, constituée de:

- Deux atomes de Zn occupant les sites : (0, 0, 0) et (1/3, 2/3, 1/2)
- Deux atomes de O occupant les sites : (0, 0, 3/8) et (1/3, 2/3, 7/8)

Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre. Le site cristallographique de Zn voit en fait, un champ de ligand tétraédrique avec des distorsions suivant l'axe c. De ce fait, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de 0,11 Å dans la direction parallèle à l'axe c. Les molécules d'oxyde maintiennent une certaine individualité à cause de l'homo-polarité de la liaison Zn-O [8]. Les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion, consignés dans le **tableau A.1**, montrent que la structure présente une faible compacité. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal [8], laissant des espaces libres de rayon 0,95 Å. Ces vides sont des positions potentielles ou peuvent se loger, dans certaines conditions, des atomes de Zinc en excès, en position interstitielle. Ceci explique certaines propriétés particulières de ZnO [9] (luminescence, conductivité, photoconductivité...).

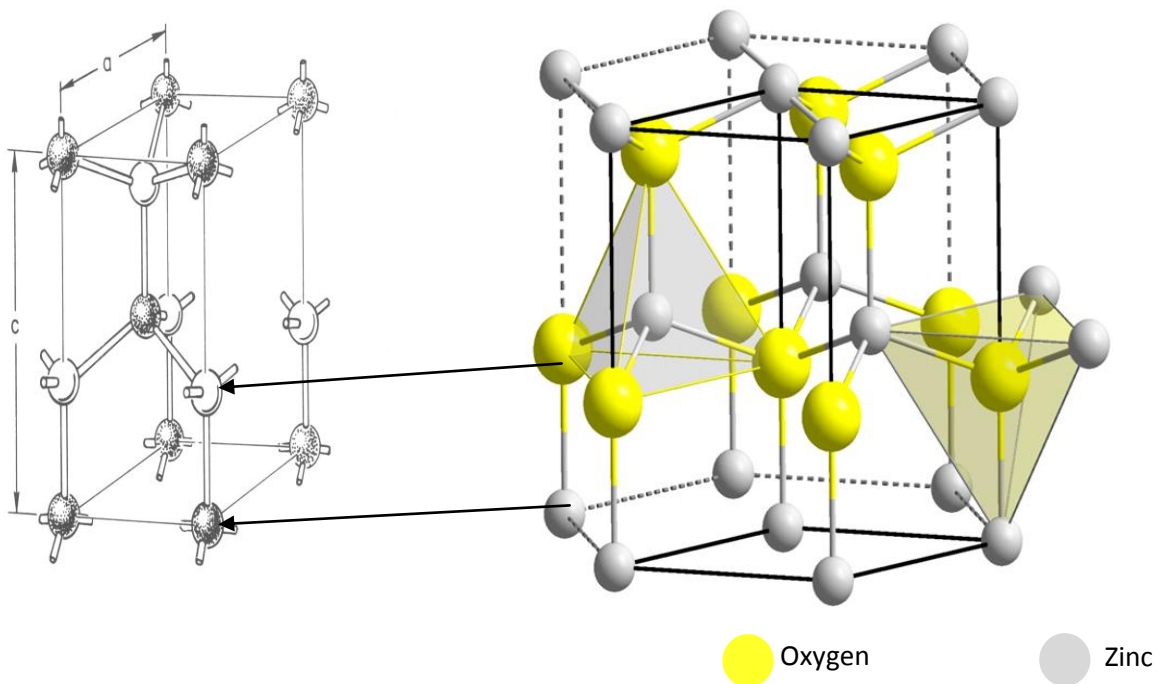


Figure A.1: Structure cristallographique du ZnO (würtzite).

CHAPITRE A ZnO & Spray ultrasonique

Tableau A.1 : Rayons atomiques et ioniques des atomes de zinc et d'oxygène dans ZnO.

Liaison covalente	Zn neutre : 1,31 Å	O neutre : 0,66 Å
Liaison ionique	Zn ²⁺ : 0,70 Å	O ²⁻ : 1,32 Å (Pauling) [10]
	Zn ²⁺ : 0,78 Å	O ²⁻ : 1,24 Å (Goldsmith) [11]
	Zn ²⁺ : 0,60 Å	O ²⁻ : 1,38 Å (Shannon) [12]

II.1.1 Paramètres de maille

Trois constantes **a**, **c** et **u** caractérisent la maille hexagonale de la structure würtzite de ZnO. **a** et **c** sont les paramètres de base de la maille élémentaire du réseau. Et **u** une coordonnée intérieure le long de l'axe **c**. Quelques caractéristiques cristallographiques sont présentées dans le **tableau A.2**.

Les paramètres de maille d'un semi-conducteur dépendent essentiellement de :

- * La concentration de ses électrons libres
- * La concentration des atomes étrangers, des défauts et de leur rayon.
- * Des contraintes extérieures (celles induites par le substrat, par exemple)
- * La température

Les paramètres de maille sont déduits à partir de mesures de la diffraction des rayons X.

Tableau A.2 : Tableau récapitulatif des caractéristiques de l'oxyde de zinc.

Réseau	Hexagonal, würtzite
Paramètre de maille	a = 3.2499 Å c/a = 1.601 c = 5.2060 Å
Distance entre O ²⁻ et Zn ²⁺ (plus proches voisins)	Suivant l'axe c d=1.96 Å Pour les trois autres d=1.98 Å
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique.	Zn ²⁺ = 0.74 Å O ²⁻ = 1.24 Å

II.2 Propriétés électromécaniques du cristal de ZnO

Sous l'effet d'une tension mécanique le cristal de ZnO se polarise alors que sous l'effet d'un champ électrique il se déforme. On dit qu'il présente des propriétés de piézoélectricité qui conduisent à une déformation du cristal. Les constantes de piézoélectricité de ZnO sont différentes selon les différentes directions du cristal du fait de son anisotropie. Les coefficients piézoélectriques e_{31} et e_{33} varient respectivement autour de $-0,52 \text{ C/m}^2$ et de $+1,20 \text{ C/m}^2$ [13].

II.3 Propriétés optoélectroniques de ZnO

L'oxyde de zinc possède des propriétés très attrayantes pour les applications dans le domaine de l'électronique et l'optoélectronique. Sa structure électronique a été largement étudiée [14,15]. Il en résulte que l'oxyde de zinc est un semi-conducteur à gap direct (**figure A.2**) ; à température ambiante la valeur du gap électronique de ZnO pur est d'environ 3,37 eV, supérieure à celles des semi-conducteurs classiques (**Tableau A.3**). La largeur du gap correspondant à l'énergie nécessaire pour faire passer un électron de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC), est un paramètre essentiel pour les applications de type émission de lumière (diodes et lasers). L'énergie du premier exciton de ZnO est de 60 meV et celle du second exciton de 15 meV [16].

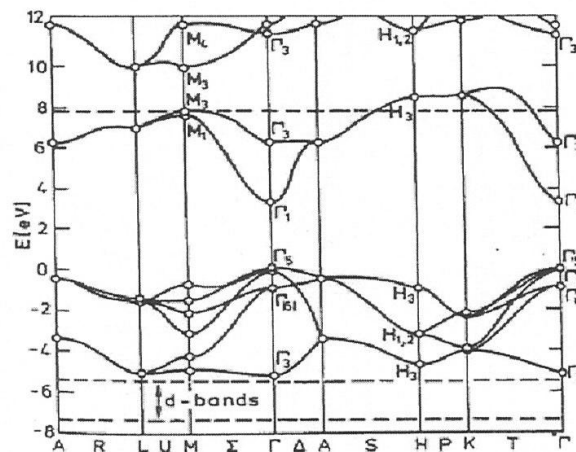


Figure A.2: Structure de bande de ZnO , (la référence zéro correspond au maximum d'énergie de la bande de valence)

L'énergie du premier exciton de ZnO est bien supérieure à celle des matériaux semi-conducteurs classiques. Ce qui en fait un matériau très prometteur pour de possibles applications dans le domaine des lasers.

Tableau A.3 : Comparaison de différents semi-conducteurs

Composé	Si	AsGa	ZnO	GaN
Energie du Band-Gap (eV)	1,12	1,41	3,37	3,50
Energie de l'exciton (meV)	15	4,2	60	25

CHAPITRE A ZnO & Spray ultrasonique

II.4 Propriétés optiques

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction statique à l'état massif est égal à 2 [17]. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions de préparation. On rapporte dans la littérature [18,19] des valeurs d'indice de réfraction variable entre 1,70 et 2,20. L'amélioration de la stœchiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à un élargissement de l'énergie du gap [20,21]. La transmission optique est définie comme le rapport entre l'intensité de la lumière incidente et l'intensité de la lumière transmise à travers le matériau considéré. La fenêtre optique couvrant tout le domaine du visible de ZnO s'étale entre deux longueurs d'onde caractéristiques λ_g dans l'UV correspondant à l'absorption due aux transitions électroniques bande à bande et λ_p correspondant à la réflexion de la lumière incidente par le matériau dans le proche Infrarouge. Cette dernière est appelée longueur d'onde plasma. En effet, dans le modèle des électrons libres, les électrons peuvent être vus comme un plasma où la mise en mouvement est réalisée par la composante électrique du champ électromagnétique incident. Le plasma oscille à une fréquence de résonance ω_p , correspondant à la longueur d'onde λ_p suivant la relation:

$$\lambda_p = 2\pi c / \omega_p \quad (\text{eq.A1})$$

Où c : est la célérité de la lumière

II.5 Propriétés de photoluminescence

Sous l'action d'une excitation d'un faisceau lumineux de haute énergie ($E > 3,4$ eV), d'un laser ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons; ce phénomène correspond à la luminescence. L'électroluminescence est la lumière émise par un corps traversé par un courant électrique, la cathodoluminescence résulte du bombardement par un faisceau d'électrons, la triboluminescence est due à une excitation mécanique alors que la chimiluminescence correspond à une réaction chimique.

En fonction des conditions d'élaboration et de traitement, 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 520 nm). Dans les couches minces stœchiométriques 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 [22].

II.6 Propriétés électriques

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

O : $1s^2 2s^2 2p^4$

Zn : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$

Pour ZnO, une vision simple consiste à voir la bande de valence essentiellement composée des orbitales 2p de l'oxygène (O) et la bande de conduction essentiellement composée de l'orbitale ns de Zinc (Zn).

Dans le tableau **Tableau A.4**, sont présentées quelques propriétés électriques de ZnO massif.

CHAPITRE A ZnO & Spray ultrasonique

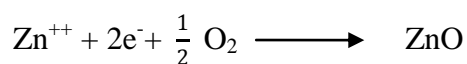
Tableau A.4 : Quelques propriétés électriques de ZnO massif, m_0 étant la masse de l'électron

Nature de la bande interdite	Directe
Largeur de la bande interdite à 4.2 K	3.40 eV
Largeur de la bande interdite à 300 K	3.34 ± 0.02 (eV)
Type de conductivité	n et p
Mobilité maximale des électrons	$200 \text{ cm}^2/\text{V}/\text{s}$
Masse effective des électrons	$0.28 m_0$
Masse effective des trous	$0.60 m_0$
Densité d'états dans BC	$3.71 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
Densité d'états dans BV	$1.16 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
Vitesse thermique des électrons	$2.2 \cdot 10^7 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$
Vitesse thermique des trous	$1.5 \cdot 10^7 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$
Résistivité maximale	$10^6 \Omega\cdot\text{cm}$
Résistivité minimale	$10^{-1} \Omega\cdot\text{cm}$

L'oxyde de zinc, déposé en couches mince présente une valeur de bande interdite qui varie entre 3,10 eV et 3,39 eV [23,24] suivant le mode de préparation et le taux de dopage. Il est possible de modifier les propriétés de l'oxyde de zinc par dopage :

- soit en s'écartant de la stœchiométrie ZnO, par l'introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou par la création de lacunes d'oxygène (les centres créés se comportent alors comme des donneurs d'électrons) [25]
- soit en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente (éléments du groupe VII : F, Cl⁻ par exemple). Comme indiqué en **Tableau A.5.**

La réaction de formation stœchiométrique de ZnO est la suivante :



CHAPITRE A ZnO & Spray ultrasonique

II.7 Différents types de défauts dans le ZnO

Les défauts présents dans le ZnO dépendent de la méthode de croissance et des conditions d'élaboration de ce matériau. On peut énumérer les défauts suivants:

- défauts ponctuels (interstitiels, lacunes, anti-site, atomes étrangers).
- défauts linéaires (dislocations et sous joint de grains).
- défauts plans (macles, joints de grains).

Il existe d'autres types de défauts d'ordre thermique (Phonon).

II.7.1 Dopage n de ZnO

Non intentionnellement dopé le ZnO est un semi-conducteur de type n. Le dopage de l'oxyde de zinc ZnO est possible avec de nombreux éléments tels que Al [26], Ga [27], In [28], etc. Les atomes dopants vont, dans le cas du dopage substitutionnel, remplacer les atomes de zinc du réseau atomique de ZnO [29,30]. Deux électrons de leur orbitale externe vont être utilisés pour la liaison ionique avec les atomes d'oxygène, le reste des électrons de cette orbitale externe vont être cédés à la bande de conduction. On peut également utiliser des dopants appartenant au groupe VII du tableau périodique, tel que le fluor. Dans ce cas, les atomes dopants vont remplacer les atomes d'oxygène du réseau atomique de ZnO [31]. Des exemples d'étude sur le co-dopage se trouvent dans la littérature comme par exemple le co-dopage Al-Ti du ZnO [32]. Les dopages par substitution de l'anion oxygène sont plus rares. Pour ZnO, des recherches sont menées sur des dopages au fluor mais aussi au bore [33] ou encore au lithium [34]. Tous les dopages évoqués ci-dessus renforcent le type n de ZnO. En effet, un niveau de dopant est créé sous la bande de conduction 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

II.7.2 Dopage p de ZnO

Le dopage de type p reste, quant à lui, encore controversé. Le ZnO est intrinsèquement de type n. Cette caractéristique a été vérifiée par un calcul théorique [35]. Toutefois, des travaux expérimentaux rapportent, depuis quelques années, des dopages de type p de couches minces de ZnO suite à différents dopages : ZnO:N [36], ZnO:Al-N [37]... . Le dopage p de ZnO est un challenge important pour l'essor des composants en ZnO ainsi que tous les TCO. En général les semi-conducteurs de type ZnO, GaN, ZnS, ZnSe sont aisément dopés n et très difficilement p, sauf pour le cas de ZnTe.

Le **tableau A.5** regroupe les différents types de dopants de ZnO, ainsi que leurs positions possibles dans le réseau cristallin.

CHAPITRE A ZnO & Spray ultrasonique

Tableau A.5 : Tableau récapitulatif des différents dopants de ZnO.

Type de dopant	Les dopants de ZnO	Position dans le réseau
Dopage n * Zn en site O : O_{Zn} * Zn en site interstitiel : Zn_i * Lacune O : Vo . * Présence de H	Groupe III, IV Al, Ga, In, B, Ge	Par substitution sur les sites Zn. Conductivité élevée ex : $6.2 \cdot 10^{-4} (\Omega cm)^{-1}$
	Groupe VII F, Cl, I	Par substitution sur les sites O.
Dopage p	Groupe I Li, Na, K, Cu, Ag	Lacunes des sites Zn (V_{Zn}) (solubilité faible, niveau profond dans le gap, pb en interstitiel : donneurs
	Groupe V N, P, As N ₂ , N ₂ O, NH ₃ , Zn ₃ N ₂ .	Lacunes en site O. (faible contribution à la conduction p)

II.8 Propriétés de conduction électrique

II.8.1 Conductivité

La conductivité électrique σ est une grandeur essentielle pour les semi-conducteurs. Elle peut varier de plusieurs dizaines d'ordre de grandeur en fonction de la concentration électronique des porteurs libres et de leur mobilité, sans perdre de vue que ses grandeurs varient à leur tour suivant le taux de dopage du matériau et de sa température. Pour un semi-conducteur où la conduction est assurée par un type de porteur majoritaire, σ est proportionnel à la charge q , à la concentration n et à la mobilité μ des porteurs :

$$\sigma = q \times n \times \mu \quad (\text{eq.A2})$$

II.8.2 Mobilité

Une possibilité d'augmenter la conductivité électrique d'un semi-conducteur est d'accroître la mobilité de ses porteurs. Cependant, dans le matériau poly-cristallin tel que ZnO où les grains sont orientés selon plusieurs directions cristallographiques, la mobilité est intrinsèquement dépendante des mécanismes de diffusion aux joints de grains et sur les défauts (**Figure A.3**). Plus ces mécanismes sont prépondérants plus μ est faible. La diffusion des porteurs de charge est due principalement à trois facteurs [38]:

* **La présence d'impuretés ionisées ou neutres** (atomes étrangers ou de zinc interstitiels) L'étude de cette diffusion en fonction des différents types d'impuretés est très complexe et est sujette à beaucoup de discussions et de théories [39].

* **La présence de joints de grains dans le matériau:** Les joints de grains représentent des barrières de potentiel que les électrons doivent surmonter. Plus il y a de joints de grains plus leur taille est petite, plus les électrons sont ralentis, et donc plus leur mobilité est réduite. D'où l'intérêt de calculer et de corrélérer les deux grandeurs que sont la taille des grains (par DRX) et la mobilité des porteurs (par effet Hall par exemple).

* **La présence de phonons optiques ou acoustiques:** les diverses vibrations du réseau atomique de ZnO peuvent provoquer également, la diffusion des électrons et donc diminuer leur mobilité. Des études sur la mobilité des électrons dans le ZnO poly-cristallin rapportent une valeur limite de $\sim 60 \text{ cm}^2/\text{V/s}$ [40,41] et ont désigné la diffusion des électrons par les impuretés et les joints de grains, comme les plus influentes sur cette dernière. Par conséquent, la mobilité ne peut être contrôlée directement. En général, ces mécanismes limitent la mobilité lorsque la concentration des porteurs augmente. La mobilité est donc un facteur important influençant directement la conductivité électrique.

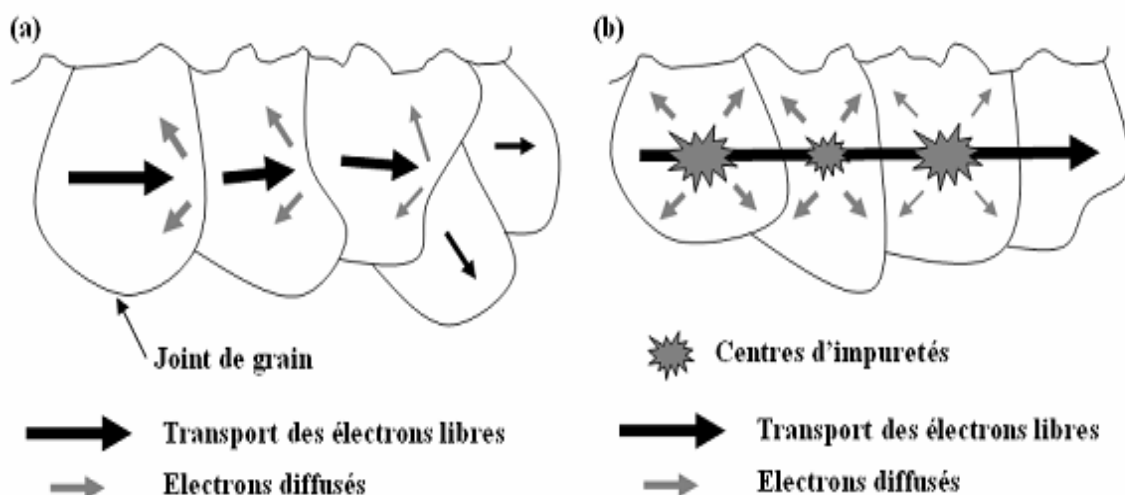


Figure A.3: Mécanismes de diffusion des électrons libres : (a) aux joints de grains et (b) par les impuretés.

CHAPITRE A ZnO & Spray ultrasonique

* Diffusion des impuretés ionisées

L'interaction coulombienne entre les impuretés ionisées et les électrons libres contribue à limiter la conductivité électrique, dans les semi-conducteurs dopés. Dans l'approximation de l'écrantage de bande de la théorie de Thomas-Fermi, ou il est supposé que les impuretés ionisées constituent un fond de charges immobiles, la résistivité la plus basse, due à la diffusion des impuretés ionisées, a été calculée en 1955, par Brooks [42], et Dingle [43]

* Diffusion des impuretés neutres

A forte concentration de dopage, une certaine quantité de dopants peut rester inactive et former des impuretés neutres dans le semi-conducteur. Dans cette situation, la diffusion des impuretés neutres ne doit pas être négligée.

* Diffusion aux joints de grains

Les états pièges présent aux joints de grains, sont un lieu préférentiel de ségrégation des atomes dopants ainsi que de piégeage de porteurs libres.

Ces pièges, électriquement chargés après la capture d'électrons libres, sont une barrière d'énergie potentielle qui réduit la mobilité des charges libres passant d'une cristallite à une autre.

La **figure A.4** illustre l'évolution de la mobilité de Hall en fonction de la concentration électronique en tenant compte du mécanisme de diffusion sur les joints de grains μ_G et sur les impuretés ionisées μ_I .

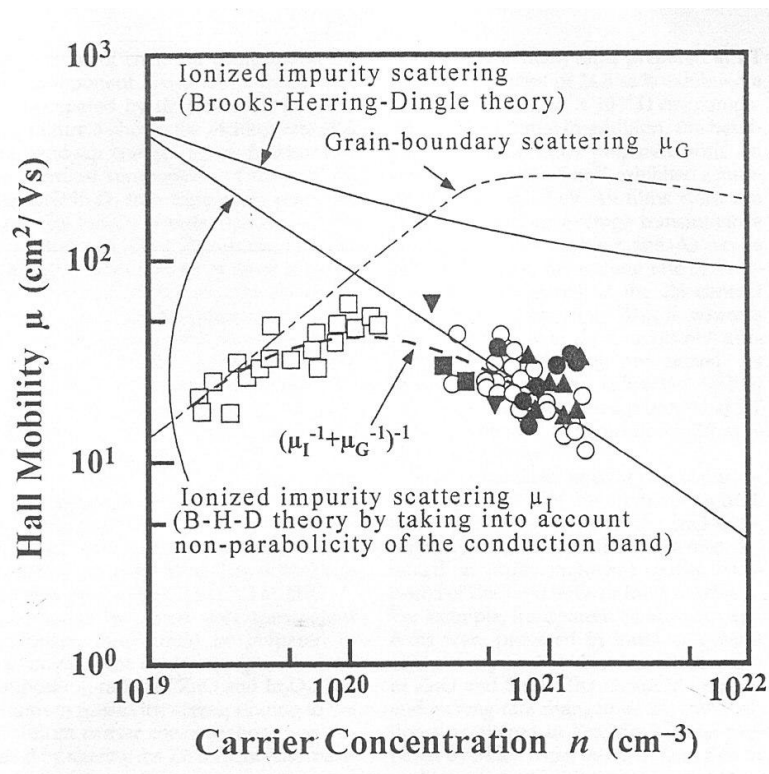


Figure A.4 : Mobilité de Hall en fonction de la concentration des porteurs libres du ZnO non-dope et dope :ZnO:Al (O●), ZnO:Ga (▲), ZnO:B(■), et ZnO :autre (▲) [3]

CHAPITRE A ZnO & Spray ultrasonique

II.8.3 Mécanismes de conduction

La présence des joints de grains a une grande influence sur la conduction électrique dans le matériau poly-cristallin. Sous l'effet d'un champ électrique, les porteurs de charge doivent franchir les barrières de potentiels aux joints de grains puis diffuser à travers les grains. A température ambiante le mécanisme de conduction "effet thermoïonique" est prédominant, alors qu'à basse température le mécanisme permettant le franchissement des barrières de potentiel aux joints de grains est l'effet tunnel.

II.9 Critère de choix d'un TCO

Le facteur de qualité Q (ou figure de mérite) d'un film mince TCO peut être défini comme le rapport de la conductivité électrique σ par rapport à son coefficient d'absorption optique dans le visible α .

Afin d'évaluer quantitativement, la qualité des TCO, vis-à-vis du compromis entre leur transparence et leur bonne conductivité électrique, des propositions de calcul du facteur de qualité ou de figure de mérite [44] ont été effectuées à travers la relation [45] :

$$Q = \frac{\sigma}{\alpha} = - \frac{1}{R_{sq} \ln(T+R)} = \sigma \cdot T \cdot d \quad (\text{eq.A3})$$

Où

σ [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$] conductivité électrique.

α [cm^{-1}] coefficient d'absorption

R_{sq} [Ω/\square] résistance carré.

T [%] transmission totale dans le visible.

R [%] réflectivité totale dans le visible.

d [cm] épaisseur du film.

Le **tableau A.6** donne quelques facteurs de qualité cités dans la littérature [46], pour des TCO obtenus par des techniques CVD. Nous remarquons que l'oxyde de zinc dopé au fluor (ZnO:F) et le Cd_2SnO_4 présentent les meilleurs facteurs de qualité. Il importe de noter que le critère de choix d'un TCO ne dépend pas uniquement du facteur de qualité. D'autres paramètres, tels que le travail de sortie (injection des porteurs), la stabilité thermique, chimique et mécanique, ou encore la toxicité sont prépondérants dans le choix des TCO [47]. De bons conducteurs transparents ayant de bons facteurs de mérite ne sont obtenus que si la mobilité des porteurs est la plus élevée possible [48]. D'où l'importance d'étudier son évolution en fonction des divers paramètres.

Tableau A.6 : Facteurs de qualité σ / α pour quelques TCO [44]

Matériau	Résistance carré $R_{sq} [\Omega/\square]$	Coefficient d'absorption α (visible)	Facteur de qualité $Q (\Omega^{-1})$
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	0.20	0.2

II.10 Applications des TCO/ZnO

Les propriétés des TCO (ZnO) exposées précédemment, permettent d'envisager leur utilisation dans de nombreux domaines d'applications. Dans cette partie, nous allons en présenter les plus importantes.

II.10.1 Application des poudres de ZnO

Hormis ces atouts de non toxicité et de faible coût de production, l'oxyde de zinc est utilisé principalement, dans l'industrie du caoutchouc. Un apport de quelques pourcents (3 à 5%) permet l'activation du processus de vulcanisation. Un pourcentage plus élevé (20 à 30%) conduit à l'amélioration des propriétés de résistivité thermique, de résistance à l'usure et conduit au ralentissement du vieillissement du caoutchouc. Il est également utilisé dans l'industrie des céramiques pour la porcelaine, car il permet de diminuer le coefficient de dilatation et d'améliorer la stabilité en tension [49]. L'industrie de la peinture l'utilise largement car il permet d'obtenir un grand pouvoir couvrant, une meilleure rétention de la couleur, une durabilité plus grande et une protection contre les rayons ultraviolets.

II.10.2 Application de ZnO/TCO en couches minces

Quelques domaines d'application de l'oxyde de zinc sont présentés tels que, les détecteurs à gaz, les diodes electro-luminescentes et les cellules solaires.

II.10.2.1 Capteurs à gaz

En présence de certains gaz, les propriétés électriques des TCO peuvent être sensible et varier. La sélectivité des capteurs à gaz est déterminée par la variation de leur résistivité (conductivité) électrique lorsqu'ils sont mis en présence d'un gaz : Les molécules de gaz s'adsorbent à la surface de la couche ou aux joints de grains et sont susceptibles de capturer des électrons libres ce qui entraîne une diminution de la conductivité électrique. Le premier dispositif de détection de gaz a été mis au point en 1962 [50], pour un film de ZnO. Depuis, de nombreux développements et améliorations de la sensibilité ont été apportés au dispositif initial [51,52 ,53]. Ce type de capteurs peut détecter les gaz tels que H₂ CH₄, SF₅ [54]. Des capteurs à éthanol et à humidité peuvent être aussi réalisés grâce à des couches minces de SnO₂ et ZnO [55].

CHAPITRE A ZnO & Spray ultrasonique

II.10.2.2 Systèmes optoélectroniques

Des diodes électroluminescentes sont réalisées avec, entre autres, des couches de TCO.

Par exemple, des LED sont fabriquées avec la jonction n-ZnO/p-GaN [56]. Grâce à l'émergence des TCO de type p, des systèmes basés sur des jonctions p-n réalisées tout en TCO ont vu le jour. Des jonctions p-n ont été réalisées avec les TCO de type n communs tels que la jonction p-SrCu₂O₂/n-ZnO pour fabriquer une LED [57]. Avec un dopage à l'antimoine, le ZnO montre un caractère de type p qui a permis de réaliser une jonction p-n et d'avoir une émission dans le proche UV et dans le visible [58]. Pour des applications en tant que LED [59] De nombreuses recherches sont menées sur p-ZnO.

II.10.2.3 Dispositifs photovoltaïques

-Dans les cellules solaires, les TCO sont utilisés comme électrodes transparentes. Ils doivent présenter, à la fois, une transmission optique élevée afin de permettre un transport efficace des photons jusqu'à la couche active et une bonne conductivité électrique afin d'obtenir le moins de perte possible des charges photo-générées. Ces deux caractéristiques dépendent directement de la concentration des porteurs n . Une concentration élevée, par exemple, augmente la conductivité électrique mais diminue par la même, la transmission dans le domaine du visible et du proche infrarouge. Ceci est dû à l'absorption et la réflexion des charges libres. La valeur optimale de n dépend du rendement quantique de la couche active.

-De nombreux travaux, portant sur l'amélioration du rendement des cellules solaires à base de ZnO non dopé [60,61] dopé aluminium [62,63], dopé Indium [64,65] montrent que ce dernier peut être employé dans les photopiles soit comme couche conductrice surtout dans le cas des films dopés Al ou In, soit comme couche barrière de protection chimique sur la couche de silicium afin d'éviter son oxydation, ou comme couche antireflet pour augmenter la transmission de la lumière.

III Méthode de dépôt Spray ultrasonique

III.1 Introduction

Selon la nature du processus de dépôt, les techniques de dépôt de couches minces peuvent être classées en deux groupes comme indiqué en **figure A.5**

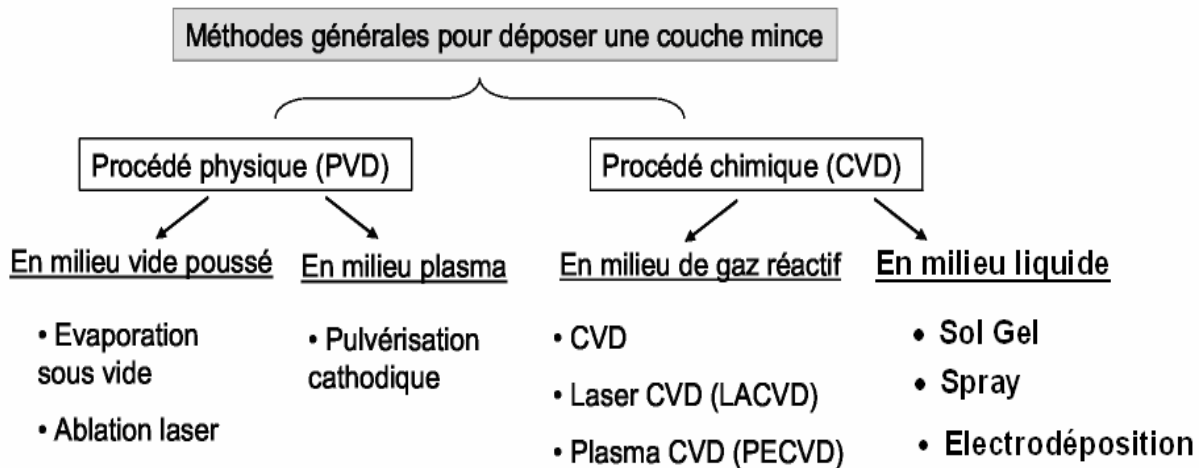


Figure A.5 : Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces.

▪ Les méthodes physiques telles que la "PVD" (Physical Vapor Deposition), l'ablation laser, l'évaporation thermique, et la pulvérisation Cathodique "Sputtering".

▪ Les méthodes chimiques incluant les dépôts en phase gazeuse, on cite la technique CVD (Chemical Vapor Deposition) [66], l'épitaixie à couche atomique (Atomic Layer Epitaxy ALE) [67] ainsi que les méthodes de spray pyrolyse [68,69], sol-gel [70,71], spin-coating [72,73], qui nécessitent des solutions comme précurseurs.

Des couches minces de ZnO de bonne qualité (une transparence dans le visible dépassant 90%, pour une résistivité adaptée par dopage ou par recuit, (inférieure à $10^{-3} \Omega\text{cm}$), ont été préparées par une large variété de techniques. Chaque technique influence différemment les propriétés des couches. Les propriétés cristallines et électro-optiques des films déposés, dépendent intimement des conditions de dépôt et de post-dépôt, du fait qu'elles varient significativement avec les phénomènes d'absorption et de désorption de l'oxygène. La technique spray est une technique simple, rapide ne nécessitant pas d'équipements lourds. Dans le cadre de cette thèse, nous déposons nos couches de ZnO par la technique spray ultrasonique (USP) que nous présenterons dans la suite.

III.2 Principe

La méthode de spray pyrolyse consiste à projeter une solution contenant les précurseurs du composé souhaité sous forme de gouttelettes très fines (spray) qu'on transporte en général, avec un gaz sur un substrat chauffé où se produit la réaction chimique par l'action de la chaleur, pour former l'oxyde. Les autres composants présents dans la solution se volatilisent ou sont entraînés par le flux gazeux (**Figure A.6**).

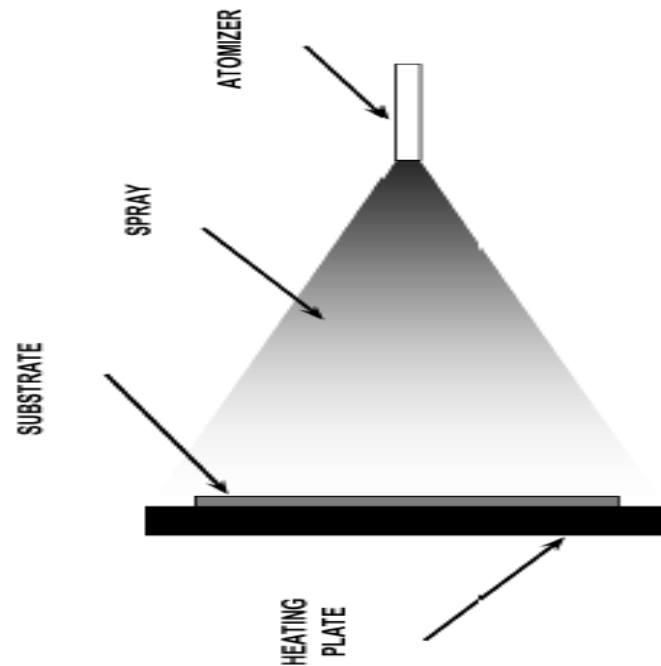


Figure A.6 : Principaux éléments de dépôt par spray pyrolyse.

Cette technique présente de nombreux avantages :

- Un très large choix de précurseurs et de solvants
- Une haute vitesse de croissance (transport de masse du précurseur élevé)
- Un contrôle simple de l'environnement de la réaction (sous gaz neutre ou à pression atmosphérique)
- Des dépôts sur de grandes surfaces, à moindre coût.

III.3 processus réactionnels de dépôt

Un des inconvénients majeurs de cette technique est le contrôle de l'évaporation du spray généré, de sorte qu'une évaporation trop rapide ou trop lente conduit à une réaction des précurseurs non souhaitée affectant les propriétés du dépôt. Si les gouttelettes atteignent le substrat chaud avant une complète évaporation, une réaction de spray pyrolyse remplace le mécanisme de Spray CVD (chemical vapor deposition). On peut de manière simplifiée distinguer quatre chemins réactionnels conduisant à un dépôt sur le substrat. Ces processus, illustrés sur la **figure A.7** dépendent de la température de dépôt et de la diffusion des précurseurs dans ce gradient de température :

CHAPITRE A ZnO & Spray ultrasonique

(1) : Les gouttelettes de l'aérosol viennent s'écraser directement sur le substrat chaud. Le solvant s'évapore et la décomposition du précurseur prend place pour donner la couche de produit. Ce processus correspond au principe de spray pyrolyse.

(2) : Le solvant s'évapore avant d'atteindre la surface chaude du substrat. Le Précurseur ne passe pas par la phase gazeuse et réagit à la surface puis se décompose, ou bien subit des réactions chimiques pour former le dépôt.

(3) : Le solvant s'évapore et le précurseur passe en phase gazeuse à l'approche de la surface chaude du substrat. La vapeur du précurseur s'adsorbe à la surface, diffuse puis réagit pour former le produit par réaction chimique et/ou par décomposition. Ce processus, analogue à un dépôt en phase vapeur, conduit à des films denses d'excellente adhérence.

(4) : Aux hautes températures de substrat, la décomposition et/ou les réactions chimiques ont lieu en phase vapeur, La formation de fines particules se produit en phase gazeuse, puis se dépose sur le substrat. Ce processus conduit à des films poreux et de mauvaise adhérence.

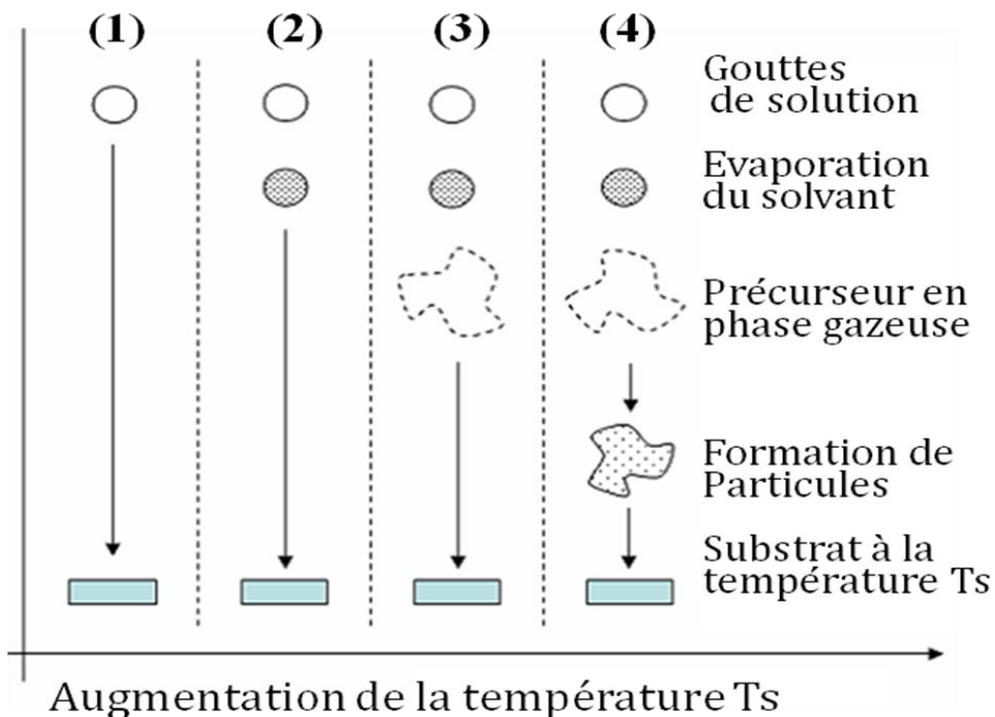


Figure A.7: Présentation des différents processus pouvant intervenir au cours du Spray suivant la température de dépôt T_s .

CHAPITRE A ZnO & Spray ultrasonique

III.4 Le générateur ultrasonique

Suivant la nature de l'atomiseur de la solution spray, trois méthodes sont possibles dans la génération de l'aérosol ou du spray :

*Le jet d'aérosol pneumatique [74]

* le générateur ultrasonique [75]

* l'atomisation électrostatique [76]

*l'injection pulsée [77].

Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé le générateur ultrasonique. Ce système est le plus usité. Il consiste à créer un brouillard en soumettant la solution à vaporiser à une vibration haute fréquence (40 KHz), générée par un transducteur ultrasonique. Ce dispositif délivre des gouttes de très faible diamètre. La taille des gouttes dépend des propriétés physiques de la solution atomisée et de la fréquence du générateur. Sa distribution est généralement de quelques dizaine de micromètres.

III.5 Influence de la solution précurseur

Les précurseurs les plus souvent utilisés dans le cas de l'oxyde de zinc en spray pyrolyse sont le chlorure de zinc ($ZnCl_2$) et l'acétate de zinc ($ZnAc_2$). Les solutions contenant l'acétate sont de coloration jaune (due au chlore), $ZnAc_2$ (acétate de zinc) conduit à une solution bien transparente. Contrairement à $ZnCl_2$, $ZnAc_2$ se sublime dès 180°C [78] et peut agir sous forme gazeuse. Pour ces raisons, l'acétate a été systématiquement choisi comme sel précurseur pour le dépôt de nos couches.

III.6 Influence du solvant

En matière de spray pyrolyse, l'eau [79], les solutions à l'isopropanol [80] et les solutions alcooliques (mélange eau-éthanol [81], ont été les plus employées comme solvant [82]. Dans le cadre de notre étude nous avons utilisé strictement l'éthanol, car il présente l'avantage de bien dissoudre l'acétate de zinc, sans addition d'eau ni d'acide. Comparés aux dépôts blanchâtres obtenus à partir de solutions aqueuses, les dépôts des solutions non aqueuses sont toujours de meilleures qualités cristallines et optiques.

III.7 Influence de la température du substrat

La température de dépôt est impliquée dans tous les processus décrits précédemment, à l'exception de la génération de l'aérosol. En conséquence, la température de la surface du substrat est le paramètre déterminant de la morphologie et des propriétés de la couche déposée. En augmentant cette température, la morphologie par exemple, peut changer d'une structure fissurée à une structure poreuse. En effet, dans beaucoup d'études, la température de dépôt a été rapportée comme le paramètre le plus important du spray pyrolyse. Les propriétés des couches déposées peuvent être variées et par conséquent contrôlées par la variation de la température du substrat [83].

CHAPITRE A ZnO & Spray ultrasonique

Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons montré que l'oxyde de zinc, en raison de ses propriétés variées, avait une multitude d'applications. Dans le cas où il se présente sous forme de couche mince, ses propriétés sont fortement dépendantes des conditions d'élaboration. Sous forme de nanostructures, l'oxyde de zinc présente des propriétés nouvelles qui font de lui un matériau pour de possibles applications dans le domaine optique. La technique spray présente beaucoup d'avantages. Cependant, la difficulté de contrôler l'évaporation du spray avec précision reste son inconvénient majeur.

CHAPITRE B

Les hétéro-structures

CHAPITRE B

Les hétéro-structures

I. Hétéro-structures à base de ZnO

ZnO possède un grand intérêt dans les applications des dispositifs électroniques, telles que les cellules solaires [84], les photo-détecteurs ultra violet [85] et les lasers semi-conducteurs [86]. Les applications potentielles des films de ZnO, en électronique requièrent une bonne compréhension des propriétés et des mécanismes de transport des hétérojonctions à base de ZnO. Pour cela, la croissance de ZnO sur d'autres matériaux de type p et n tels que Si, et GaN continuent de susciter beaucoup d'attention. Des hétérojonctions et des dispositifs (LED) de bonne qualité ont été réalisés [87]. L'hétéro-structure ZnO/Si est l'une des plus importantes structures étudiées du fait que le silicium, dont l'utilisation est bien maîtrisée, est à la base de l'essentiel de la technologie de l'électronique. Cependant, ce n'est que ces dernières années que les recherches se sont intensifiées sur ce type de structures [88]. Cela peut s'expliquer par le fait que le dopage de type p de ZnO ainsi que les homojonctions p-n sont loin d'être bien maîtrisées.

I.1 Etats de surfaces et d'interfaces

Les propriétés électroniques des semi-conducteurs sont très influencées par la présence de désordre, d'impuretés, ou plus généralement de défauts. Ces derniers sont responsables de la création d'états électroniques qui n'existeraient pas dans un semi-conducteur cristallin parfait. Ces états peuvent être engendrés dans le volume du matériau, à sa surface ou au niveau des interfaces présentes lors de la préparation des dispositifs.

-Les états de volume sont dus à la présence de désordre dans le volume de la couche et/ou à la présence d'impuretés.

-Les états de surface peuvent être dus au désordre présent à la surface, à la formation de liaisons non satisfaites, (discontinuité de la structure) et à l'adsorption à l'interface d'atomes étrangers dont les inévitables atomes d'oxygène.

- états d'interface.

La discontinuité de la matière à l'interface, entre deux matériaux différents conduit à la présence d'états électroniques différents de ceux de chacun des matériaux, ce sont les états d'interface. La présence des d'états d'interface peut être favorisée par un désaccord (mismatch) entre les paramètres de maille du réseau à l'interface des deux matériaux. Ces états jouent un rôle important dans la région de déplétion (charge d'espace).

CHAPITRE B Les hétéro-structures

1.2 Hétérojonctions

La jonction p-n correspond au contact de deux régions du même semi-conducteur, l'une dopée n et l'autre dopée p. On l'appelle homojonction. Le contact entre deux semi-conducteurs différents conduit à la notion d'hétérojonctions. Les structures qui suscitent de l'intérêt en électronique, sont celles qui sont composées de semi-conducteurs possédant un gap et un paramètre de maille très proches. Ces propriétés voisines permettent de traiter assez simplement sur le plan théorique, le problème de l'interface. En effet, avec une bonne approximation, la structure électronique de chacun des matériaux constituant la jonction ne varie pas en volume. Il suffit de supposer qu'il se produit une brutale transition des propriétés électroniques d'un semi-conducteur à l'autre au niveau de l'interface. La variation ΔE_C de la bande de conduction ou ΔE_V de la bande de valence, à l'interface est appelée 'offset'. C'est un paramètre important à évaluer. La différence d'énergie entre le minimum de la bande de conduction des deux semi-conducteurs est égale à :

$$\Delta E_C = \chi_1 - \chi_2 = \Delta\chi \quad (\text{eq.B1})$$

$\chi_{1,2}$ sont les susceptibilités électroniques et $E_{g1,2}$ sont les largeurs de bandes interdites des semi-conducteurs 1 et 2 respectivement.

- La différence d'énergie entre le maximum des bandes de valence des deux semi-conducteurs est égale à :

$$\Delta E_V = (\chi_2 + E_{g2}) - (\chi_1 + E_{g1}) = \Delta E_g - \Delta\chi \quad (\text{eq.B2})$$

•

$$\text{Où } \Delta E_g = E_{g2} - E_{g1}$$

On remarque que :

$$\Delta E_C + \Delta E_V = \Delta E_g \quad (\text{eq.B3})$$

En ce qui concerne les diagrammes de bande d'énergie des hétérostructures, le lecteur est invité à consulter l'excellent ouvrage de Milnes & Freucht [89] sur les hétérojonctions. Notons que le diagramme de bande des différentes hétérojonctions présente des différences au niveau de l'interface, selon la densité des états d'interfaces, et l'épaisseur de la couche d'oxyde qui peuvent s'y trouver.

CHAPITRE B Les hétéro-structures

II Mécanisme de conduction à travers l'hétérojonction ZnO/Si

En général, il existe essentiellement, deux modèles pour expliquer le mécanisme de transport à travers les hétérojonctions. Les informations sur les mécanismes de conduction peuvent s'obtenir à partir des caractéristiques courant-tension. Dans la région exponentielle et en accord avec le modèle classique de redressement d'une jonction [90] la relation entre la tension appliquée V et le courant I peut s'écrire :

$$I = I_s [\exp(A \cdot V) - 1] \quad (\text{eq.B4})$$

Où I_s est le courant de saturation et A est un coefficient qui généralement dépend de la température.

(1) A est dépendant de la température plus précisément $A = q/nkT$ ou $n = 1.0$ pour le modèle limité par la diffusion et $n = 2$ pour le modèle limité par la recombinaison dans la zone de charge d'espace.

(2) A est constant (indépendant de la température) pour le modèle limité par l'effet tunnel. La densité du courant total, à l'obscurité, est la somme des courants causés par plusieurs mécanismes. Cependant un seul est dominant dans un intervalle particulier de polarisation. De nombreux paramètres comme la qualité de l'interface, le dopage, l'épaisseur, le domaine de température ainsi que la gamme de la tension de polarisation appliquée peuvent faire intervenir d'autres mécanismes.

Les expressions particulières de A et de I_s dépendent de la nature des mécanismes de transport dominants dans l'hétérojonction :

a- si les états présents dans la bande interdite contrôlent le courant par effet tunnel, A est indépendant de la température [91]. I_s est alors donné par

$$I_s \propto \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (\text{eq.B5})$$

Où k est la constante de Boltzmann, T la température absolue et E_a est l'énergie d'activation.

b- lorsque le courant est due à la recombinaison dans la zone de déplétion, A est donné par [89]:

$$A = \frac{q}{nkT}$$

Où n varie entre 1 et 2, et la dépendance en température de I_s est

$$I_s \propto \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right) \quad (\text{eq.B6})$$

Où q est la charge de l'électron, n est le facteur d'idéalité et E_g est l'énergie la largeur de la bande interdite du semi-conducteur de la région où s'effectue la recombinaison. La valeur de $n=2$ est obtenu uniquement pour un niveau de recombinaison situé exactement au milieu du gap et possédant une section efficace de capture et d'émission identique pour les électrons et pour les trous.

c- Pour les courants de diffusion le terme A et I_s peuvent s'exprimer comme

$$A = \frac{q}{kT}$$
$$I_s \propto \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right) \quad (\text{eq.B7})$$

CHAPITRE B Les hétéro-structures

d-les courants thermoïniques sont décrits par l'expression générale

$$I_s \propto \left[\exp\left(-\frac{\varphi_B}{kT}\right) \right] CT^2 \quad (\text{eq.B8})$$

Où φ_B est la hauteur de la barrière par dessus de laquelle se fait l'émission.

C une constante.

II.1 Détermination des paramètres électriques de l'hétérojonction

Dans le cas général ou la caractéristique courant- tension sous obscurité obéit à l'équation standard d'une diode classique [89,92] :

$$I = I_s \exp[qV/nkT - 1] \quad (\text{eq.B9})$$

Où q est la charge électronique, V la tension appliquée, k la constante de Boltzmann et n le facteur d'idéalité.

A partir de cette équation, différents paramètres caractérisant la jonction d'une part et le matériau d'autre part, peuvent être déterminés.

II.1.1 Facteur de redressement

Le caractère de redressement de la structure est mesuré par ce paramètre. Il s'exprime par le rapport entre les valeurs absolues du courant direct et du courant inverse pour une valeur fixée de la polarisation V. Il est donné par la relation :

$$\eta = \left| \frac{I(+V)}{I(-V)} \right| \quad (\text{eq.B10})$$

II.1.2 Facteur d'idéalité

Ce facteur permet d'apprécier l'écart entre le comportement idéal ($n = 1$) et le comportement réel de la jonction. Il peut renseigner sur les mécanismes de conduction prépondérants. Il y'a plusieurs raisons pour que ce paramètre soit supérieur à 2. Par exemple, une résistance série importante, un désordre structural et/ou un transport limité par la qualité de l'interface (couche isolante d'oxyde, non uniformité de la couche dans le plan de l'interface). n est déterminé expérimentalement, à partir de l'inverse de la pente de la courbe $\ln(I) = f(V)$ de l'équation (B-II) aux faibles tensions de polarisation à travers la relation :

$$n = \frac{q}{kT} \left(\frac{dV}{d \ln(I)} \right) \quad (\text{eq.B11})$$

II.1.3 La densité de courant de saturation I_s

Le courant inverse de saturation I_s apparaît sur la caractéristique I-V à forte polarisation inverse. Nous pouvons le déterminer à partir de l'extrapolation de la courbe dans la région de la polarisation directe

Log (I)-V à $V = 0$.

CHAPITRE B Les hétéro-structures

II.1.4 hauteur de barrière $q\phi_B$

La hauteur de la barrière de potentiel est déduite à partir de la variation du courant de saturation avec la température, en accord avec la relation :

$$I_s = A^* S T \exp\left[-\frac{q\phi_B}{kT}\right] \quad (\text{eq.B12})$$

Ou S est l'aire de la diode et A^* la constant de Richardson ($32 \text{ cm}^{-2} \text{ K}^{-2}$ pour ZnO) [93] et T est la température.

II.1.5 la résistance série R_s

Lorsque la polarisation dépasse un certain seuil (forte polarisation directe) la caractéristique I-V change d'allure et présente une certaine linéarité (régime ohmique).

Dans ce domaine, la conduction est limitée par le volume du semi-conducteur et la pente de la courbe I-V donne la valeur de la résistance série

$$R_s = \frac{\Delta V}{\Delta I} \quad (\text{eq.B13})$$

II.1.6 Tension de bandes plates V_{bi}

Ce paramètre peut être déduit des caractéristiques capacité-tension C-V en extrapolant la courbe $1/C^2 - V$ dans le cas d'une jonction abrupte.

Conclusion

Il faut retenir de ce qui précède, que quoi qu'on fasse, les états de surfaces et d'interfaces sont inhérents aux structures de type hétérojonctions et ce quelque soit la technique de dépôt utilisée. Lors des différentes interprétations il faut tenir compte de ces états qui affectent directement les mécanismes de conduction à travers des échanges de charges sous forme d'émission et de recombinaison dans la zone de charge d'espace des différentes hétéro-structures.

CHAPITRE C

Techniques de dépôt & de caractérisation

CHAPITRE C

Techniques de dépôt & de caractérisation

Introduction

Ce chapitre est consacré à la description des conditions expérimentales selon lesquelles ce travail de thèse s'est déroulé. La première partie de ce chapitre décrit la procédure de dépôt de nos couches de ZnO. La seconde partie présente la procédure ainsi que les techniques utilisées pour caractériser les dispositifs élaborés. Les échantillons étudiés sont des couches de ZnO et des hétéro-structures déposées sur des substrats en verre et en silicium respectivement, par la méthode spray ultrasonique.

Tous les échantillons de ce travail de thèse ont été déposés sur des substrats de verre de type corning glass et des substrats de silicium cristallin.

I La technique de Pulvérisation spray ultrasonique USP

La pulvérisation ultrasonique est basée sur l'utilisation de l'énergie des ondes acoustiques de haute fréquence (les ultrasons) pour fractionner des liquides en une multitude de petites gouttelettes de tailles uniformes qui sortent du bec sous forme d'un jet. Les pulvérisateurs destinés à fonctionner à des fréquences relativement faibles (quelques dizaines de kHz) sont essentiellement constitués de deux éléments piézoélectriques, générateurs de vibrations mécaniques, fixés entre un support et un amplificateur d'amplitude des vibrations. Les observations expérimentales sur les solutions pulvérisées par spray ultrasonique, nous permettent de déduire les propriétés suivantes:

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

On rappelle qu'un des inconvénients majeurs de cette technique est le contrôle de l'évaporation du spray généré.

I.1 Montage expérimental utilisé

Il s'agit d'un bâti réalisé au laboratoire des couches minces et interfaces de l'université de Constantine. Ce dernier est constitué à partir d'éléments simples. Le schéma de principe du dispositif de dépôt des couches minces par la technique de spray ultrasonique est montré sur la figure C.1.

CHAPITRE C Techniques de dépôt & de caractérisation

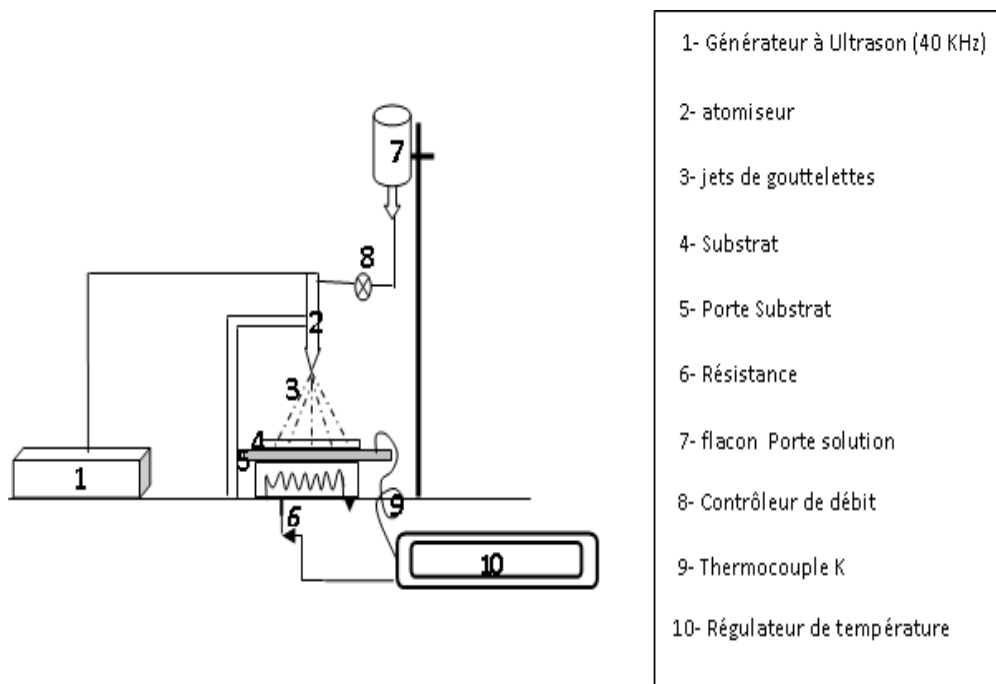


Figure C.1 : Schéma de principe du dispositif de dépôt de couches minces par la technique de spray Ultrasonique

1.1.1. Description des éléments du montage

Les principaux éléments du montage sont :

*** Un porte substrat**

Un plateau de diamètre 25cm , chauffé par effet joule, dont la température peut être réglée à l'aide d'un régulateur de température relié à un thermocouple de type K (chromel-alumel). La température peut varier de l'ambiante à 550°C .

*** Un flacon porte solution** qui sert à alimenter par gravité un nozzle à faible débit.

*** Un générateur à ultrason** de fréquence 40 kHz : qui permet de transformer la solution au niveau du bec en un jet (spray) de gouttelettes très fines de $40\ \mu\text{m}$ de diamètre. Celui-ci est placé sur un support de hauteur réglable pour contrôler la distance bec-substrat.

Pour la préparation de nos échantillons, nous avons utilisé une solution source de grande pureté chimique d'Acétate de Zinc ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). A titre comparatif seulement, nous avons également utilisé une solution de nitrate de zinc.

1.2 Nature et préparation des substrats

• Choix du substrat

Les couches de ZnO étudiées sont déposées sur deux types de substrats:

- Verre (corning glass)

Ce type de substrat a servi à la caractérisation optique des couches, il a été choisi pour son coefficient de dilatation thermique, en bon accord avec celui de ZnO ($\alpha_{\text{verre}} = 8,5 \cdot 10^{-6}\ \text{K}^{-1}$, $\alpha_{\text{ZnO}} = 7,2 \cdot 10^{-6}\ \text{K}^{-1}$) et pour son prix modique.

- Silicium monocristallin (c-Si)

Nous avons opté pour ce type de substrat pour la détermination de l'indice de réfraction par ellipsométrie et surtout pour l'étude électrique de l'hétérojonction ZnO/c-Si.

CHAPITRE C Techniques de dépôt & de caractérisation

• Nettoyage des substrats

Avant d'effectuer les dépôts, les substrats subissent un nettoyage systématique qui consiste en :

* Un dégraissage dans un bain de trichloréthylène pendant 5min.

*Un rinçage à l'eau distillée puis à l'acétone pendant 15 min.

*Un rinçage à l'eau distillée.

*Un nettoyage dans le méthanol à température ambiante dans un bain à l'Ultrason afin d'éliminer les traces de graisses puis un nettoyage dans un bain d'eau distillée à l'Ultrason. Enfin

*Un séchage à l'aide d'un papier optique.

Les substrats de silicium sont préalablement décapés par voie chimique dans un bain d'acide fluorhydrique, afin d'éliminer la couche d'oxyde, juste avant le dépôt.

1.3 Préparation des solutions

Les précurseurs (par exemple, acétates, nitrate) sont dissous dans le méthanol (solvant) selon le rapport molaire désiré. Dans ce travail, nous avons utilisé :

Une solution de départ d'acétate de zinc ($C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$) de molarité 0.1 M. Le dopage de nos films à l'aluminium et à l'indium est obtenu en utilisant les sources dopantes $Al(NO_3)_3$, $Al_2(SO_4)_3$, $AlCl_3$ et $InCl_3$ respectivement. Le taux de dopage a été fixé à 0.4% en poids pour les échantillons faiblement dopés et à 8% en poids pour ceux fortement dopés. Les dépôts ont été effectués à quatre températures de substrat respectivement égales à 250°C, 300°C, 350°C et 400°C. Le temps de dépôt a été fixé à 5mn. Nous avons étudié 6 lots de films. Chaque lot est relatif à un de dopage de 0.4% et au type (non dopé, dopé In de $InCl_3$, dopé Al de $Al(NO_3)_3$ et Al de Al_2SO_4), et deux lots dopés à 8% (In de $InCl_3$ et Al de $AlCl_3$).chaque lot comprend 4 échantillons correspondants chacun à une température de l'intervalle 250-400°C.

1.4 Dépôt des couches

La procédure de dépôt vient juste après la préparation des substrats et des solutions et s'effectue suivant les étapes :

On place le porte substrat au dessus d'une résistance dont l'alimentation est reliée à un régulateur de température. Pour éviter le choc thermique des substrats, le porte substrat est chauffé progressivement de la température ambiante jusqu'à la température choisie pour les dépôts. Lorsque le chauffage atteint la température désirée, on fixe le débit de la solution à l'aide du contrôleur de débit ; l'amplitude de l'onde sonore et le type de pulsation au niveau du générateur de tension (dans notre travail nous avons utilisé des pulsations continues). La solution contenant les différents constituants du composé est vaporisée à l'air libre, en fines gouttes par un générateur à ultrasons réglé à la fréquence de 40 kHz. Ce dernier permet la transformation de la solution au niveau du bec en un nuage homogène de gouttelettes très fines de 40µm de diamètre. Le jet arrive par gravité sur la surface du substrat, qui porté à une température dans l'intervalle 250 - 450°C, permet l'activation de la réaction chimique. A ces températures, certains éléments (volatiles) de la réaction sont immédiatement éliminés, de sorte qu'il ne reste que le composé à former (ZnO) qui se dépose sur le substrat. Le temps de

CHAPITRE C Techniques de dépôt & de caractérisation

dépôt a été fixé à 5mn. En fin du processus de dépôt, on arrête le chauffage et on laisse les substrats refroidir sur le porte substrat jusqu'à la température ambiante, afin d'éviter les chocs thermiques qui risquent de casser les substrats.

1.5 Les paramètres modulables

Il est important de citer les paramètres expérimentaux qui sont modulables et qui peuvent influencer la cinétique de croissance des couches, et donc leurs propriétés. Comme tous les processus de dépôt, la méthode spray ultrasonique (USP) est une technique qui dépend de plusieurs paramètres tels que, les propriétés physico-chimiques de la solution précurseur, sa concentration, le temps de dépôt, la fréquence du générateur ultrasonique et la température du substrat. Toutefois, pour la même solution chimique et pour le même temps de dépôt, la température de substrat reste le principal paramètre duquel dépend étroitement, les propriétés des couches déposées. Beaucoup de travaux se concentrent à exploiter l'effet de la température de dépôt sur les couches élaborées. Signalons toutefois que Le contrôle du flux de matière dans cette technique est relativement peu précis et reste difficile à maîtriser.

En résumé

les couches minces n-ZnO sont déposées à la fois, et dans les mêmes conditions, sur les substrats de verre (corning glass) et de silicium monocristallin à partir d'une solution précurseur non aqueuse d'acétate de Zinc $Zn(CH_3COOH)_2$, H_2O) et de méthanol, de molarité 0.1M, par la technique spray pyrolyse ultrasonique (USP). Le paramètre essentiel sur lequel reposera l'étude est la température de substrat T_s . Nous regarderons toutefois, en parallèle, l'effet de la nature de la source dopante ($Al(NO_3)_3$, Al_2SO_4 $AlCl_3$ et $InCl_3$) du type de dopant (Al et In), le taux de dopage (faible et fort) ainsi que de la nature de la source précurseur de départ (Acétate et nitrate de Zinc).

Les conditions expérimentales d'élaboration des couches ZnO sont représentées dans le tableau C.1, il faut comprendre qu'à chaque température de substrat il correspond un échantillon et ce quelque soit la nature, le type et le taux de dopant.

Tableau C.1 : tableau récapitulatif des 7 lots (29 échantillons) de dépôt.

Solution Acétate de Zinc (0.1M) ($C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$)	Dopage (% wt)	Temps de dépôt t (min)	Température du substrat T_s (°C)
Non dopé	0%	5	250, 300, 350, 400, 450.
Dope à <i>Al</i> Source (NO_3) ₃	0.4%	5	250, 300, 350, 400
Dope à <i>Al</i> Source (SO_4) ₃	0.4%	5	250, 300, 350, 400
Dope à <i>Al</i> Source (Cl_3)	0.4% et 8%	5	250, 300, 350, 400
Dopé à <i>In</i> Source (Cl) ₃	0.4% et 8%	5	250, 300, 350, 400

CHAPITRE C Techniques de dépôt & de caractérisation

II Méthodes de caractérisation des couches minces

II.1 Mesure des épaisseurs

L'épaisseur d des couches de ZnO a été systématiquement mesurée à l'aide d'un ellipsomètre de type Controlab (He-Ne $\lambda=632,8\text{nm}$) du laboratoire surfaces et interfaces de constantine et dont la photo est montrée sur la **figure C.2** Le taux de dépôt ou la vitesse de croissance est déduit par le rapport de l'épaisseur sur le temps de dépôt.

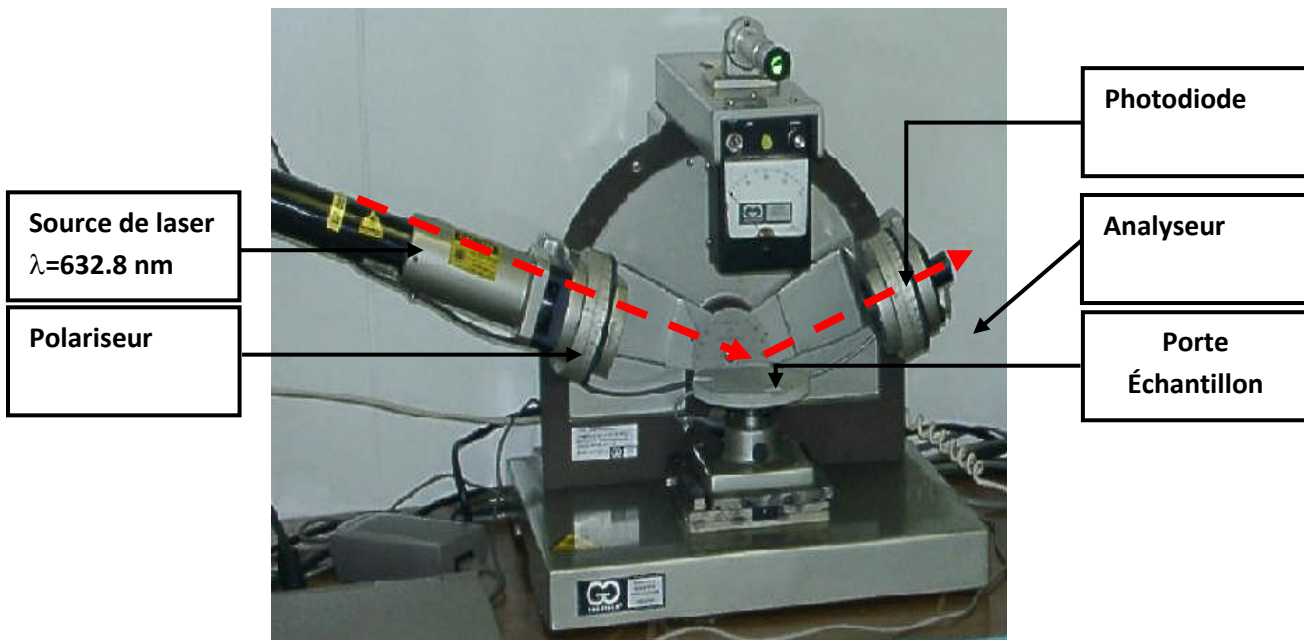


Figure C.2 : Ellipsomètre de type Controlab (He-Ne $\lambda=632,8\text{nm}$).

II.2 Morphologie, micrographie et composition physico-chimique des films

II.2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie et la micrographie des couches minces ont été observées à l'aide d'un microscopie électronique à balayage (MEB) du CDTA (centre des technologies avancées de Baba H'ssen). Il s'agit du microscope **JEOL JSM-6360 LV**, qui, muni d'un détecteur à dispersion d'énergie (energy dispersive X-ray spectrometer (EDS)) a donné leur composition élémentaire. L'échantillon est soumis à un bombardement d'électrons émis par un canon dans une colonne maintenue sous vide. Ces électrons dits « primaires » sont focalisés sur la surface de l'échantillon. L'interaction électron – matière provoque à la surface de l'échantillon l'émission d'électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés et de rayons X. Les photographies présentées dans ce travail sont des images en électrons secondaires (SEM, Scanning Electron Microscopy). Leur profondeur d'émission est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Le rendement en électrons secondaires dépend de la composition et

CHAPITRE C Techniques de dépôt & de caractérisation

de la topographie de la surface. Les couches analysées sont minces mais chargées en surface, pour cela le dépôt d'une fine couche d'or a été nécessaire au préalable.

II.2.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR : **F**ourier **T**ransform **I**nfra**R**ed spectroscopy) consiste en l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle conduit, à travers la détection de vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, à l'analyse physico-chimique du matériau.

* Dispositif expérimental

L'analyse a été effectuée pour déterminer les liaisons Zn-O ainsi que la composition chimique des espèces présentes en surface et en volume de la structure ZnO/Si, à l'aide du spectromètre à transformée de Fourier **Thermo Nicolet « Nexus »** de l'UDTS.

*Principe de la méthode

Lorsque le nombre d'onde γ du faisceau incident sur l'échantillon est égal au nombre d'onde caractéristique d'une liaison présente dans celui-ci, le rayonnement est absorbé par cette dernière, provoquant ainsi, une diminution de l'intensité transmise. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela dépend de la symétrie du groupement et de son moment dipolaire. La position de la bande d'absorption dépend de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Elle est exprimée sous la forme de la loi de

Hooke :
$$\gamma = \frac{1}{c} \sqrt{\frac{f(m_x+m_y)}{m_x m_y}} \quad (\text{eq.C1})$$

Où c est la célérité de la lumière.

f la constante de la force de liaison.

m_x et m_y sont les masses des atomes x et y respectivement.

*Procédure de traitement des spectres infrarouges

Les spectres de transmission $T(\gamma)$ ou d'absorbance $A(\gamma)$ ont été relevés dans la gamme de nombre d'onde de 400 à 1200 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} (une mesure effectuée par pas de 4 cm^{-1}), et un nombre de scan égal à 15. Le traitement des spectres est effectué dès l'acquisition à l'aide du logiciel Omnic.

II.2.3 Spectrométrie de masse secondaire (SIMS)

La spectroscopie de masse des ions secondaires (SIMS : **S**econdary **I**on **M**ass **S**pectrometry) a fournit les profils de concentration des éléments Zinc et oxygène présents dans la structure en utilisant la microsonde ionique **CAMECA IMS 4FE7** de l'UDTS. Un équipement d'analyse SIMS à secteur magnétique comprend :

- Une ou plusieurs sources d'ions
- Une colonne primaire
- une chambre d'analyse contenant l'échantillon
- Une colonne secondaire munie du spectromètre de masse

CHAPITRE C Techniques de dépôt & de caractérisation

- Des détecteurs d'ions

Le principe de cette méthode consiste à bombarder la surface de l'échantillon avec un faisceau d'ions (O_2^+ , O^- , ou de Cs^+) appelé primaire. Les ions primaires frappent une petite surface de l'échantillon (quelques dizaines de microns de côté) suivant un angle d'incidence oblique. Les ions atteignent l'échantillon avec une énergie de 2 à 15 KeV, leur impact provoque l'éjection de particules (ions, atomes neutres, électrons...) présentes en surface. Une partie des atomes éjectés est ionisée pour former les ions dits secondaires. Le faisceau d'ions secondaires subit une double sélection : il passe par un prisme électrostatique qui sert à filtrer les énergies puis est focalisé sur un spectromètre de masse qui sert à analyser les espèces suivant leur rapport masse sur leur charge électrique m/q . Au cours d'une analyse, l'évolution du signal est suivie en fonction de la pénétration dans le substrat. On trace pour chaque espèce détectée le profil de sa concentration en fonction de la profondeur. C'est une méthode très sensible, son inconvénient majeur est d'être une méthode destructive.

II.2.4 spectrométrie par diffusion Rutherford RBS

La spectrométrie par diffusion Rutherford (RBS) est une technique de diffusion d'ions utilisée pour l'analyse de la composition de films minces. Elle permet de quantifier sans l'utilisation de standards de référence. C'est une méthode d'analyse élémentaire utilisant un faisceau incident de particules α d'une énergie de quelques MeV. Elle est non destructive et indépendante de l'environnement des atomes étudiés du fait de l'interaction directe entre les ions incidents et les noyaux des atomes cibles. L'analyse en énergie des particules rétrodiffusées élastiquement par ces atomes sous un angle θ donné va permettre de les identifier et connaître leurs concentrations.

II.3 caractérisation structurale

II.3.1 Diffraction des rayons X

II.3.1.1 Principe

Le principe repose sur la diffraction d'un faisceau de rayons X monochromatique par les plans atomiques parallèles du cristal étudié (**figure C.1**). La diffraction a lieu dans les matériaux cristallisés et lorsque la relation de Bragg est vérifiée.

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (\text{eq.C2})$$

Où

$d_{(hkl)}$: distance inter réticulaire,

θ : angle d'incidence n : ordre de la réflexion.

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

En réalité la relation de Bragg nécessite trois conditions :

- Les dimensions du cristal sont supposées infinies par rapport à la distance entre deux centres diffractant adjacents.
- Un ordre parfait existe dans le cristal.
- La source émettant le rayonnement monochromatique X de longueur d'onde λ est supposée ponctuelle ainsi que le détecteur. L'échantillon est supposé de dimensions négligeables. L'intensité diffractée se présente sous forme d'une distribution de Dirac situé à un angle 2θ par rapport au faisceau incident.

CHAPITRE C Techniques de dépôt & de caractérisation

II.3.1.2 Elargissement des raies de diffraction

Les raies de diffraction des rayons X présentent un élargissement lorsqu'au moins une des trois conditions de Braag n'est pas satisfaite. Les causes de l'élargissement des raies de diffraction sont dues essentiellement à deux effets :

➤ **L'élargissement structural** : il existe deux catégories d'imperfections structurales pouvant affecter le profil des raies de diffraction. En premier lieu la taille finie des domaines de diffraction cohérente (cristallites ou grains). En second lieu, la contrainte (déformation) conséquence des tensions induites par la présence de défauts linéaires, ponctuels ou surfaciques (dislocations, lacunes, défaut d'empilement, etc.).

Notons que les imperfections de structure n'affectent pas seulement l'élargissement d'un pic de diffraction mais également sa forme et sa position.

➤ **L'élargissement instrumental** : Ajouté à l'élargissement structural, il existe toujours un élargissement instrumental, d'origine externe au cristal, dû à des imperfections telles que la pénétration dans le matériau, la divergence axiale du réseau, les dimensions finies de la source et de la fente réceptrice, etc.

Dans la pratique, pour obtenir la valeur des différentes distances inter-réticulaires, il suffit de déterminer les valeurs de θ , pour lesquelles les différents plans atomiques diffractent les rayons X. Les expériences de diffractions des rayons X fournissent des spectres de pics (ou raies) de diffraction, chaque pic correspond à une famille de plans réticulaires d'indice (hkl). L'identification de la phase est effectuée par comparaison avec les bases de données existantes sur les matériaux (fiches ASTM – American Society for Testing Materials).

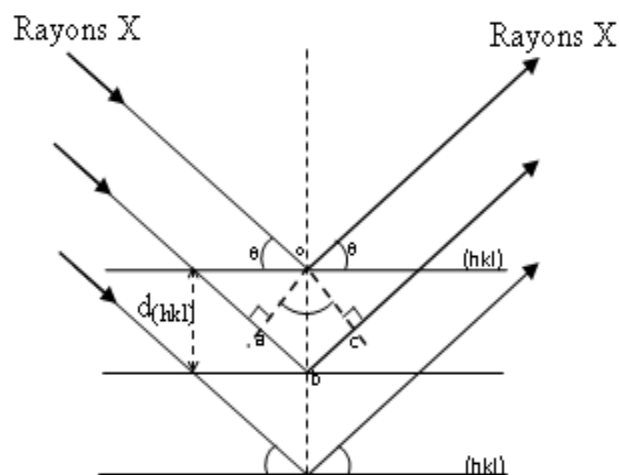


Figure C.1 : Schéma de principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires (hkl).

CHAPITRE C Techniques de dépôt & de caractérisation

II.3.1.3 Appareillage

Les structures cristallines sont caractérisées par diffraction X (XRD) obtenue à partir d'un diffractomètre D8-Advance Bruker axs du CDTA. Ce système est constitué d'un goniomètre $\theta - 2\theta$ totalement automatisé et commandé par logiciel. Le mode d'enregistrement consiste à mesurer l'intensité diffractée par un déplacement pas à pas de l'échantillon et du détecteur (voir schéma de principe **figure C.2**). Un balayage de l'angle de diffraction est obtenu à l'aide du goniomètre où l'échantillon effectue une rotation d'un angle θ avec un mouvement uniforme de vitesse angulaire ω , tandis que le détecteur, avec sa fente réceptrice placée sur le point de focalisation, tourne autour de l'échantillon avec un angle 2θ avec une vitesse de 2ω . La radiation X utilisée est la raie **Cu K α** de longueur d'onde 1.5403 Å.

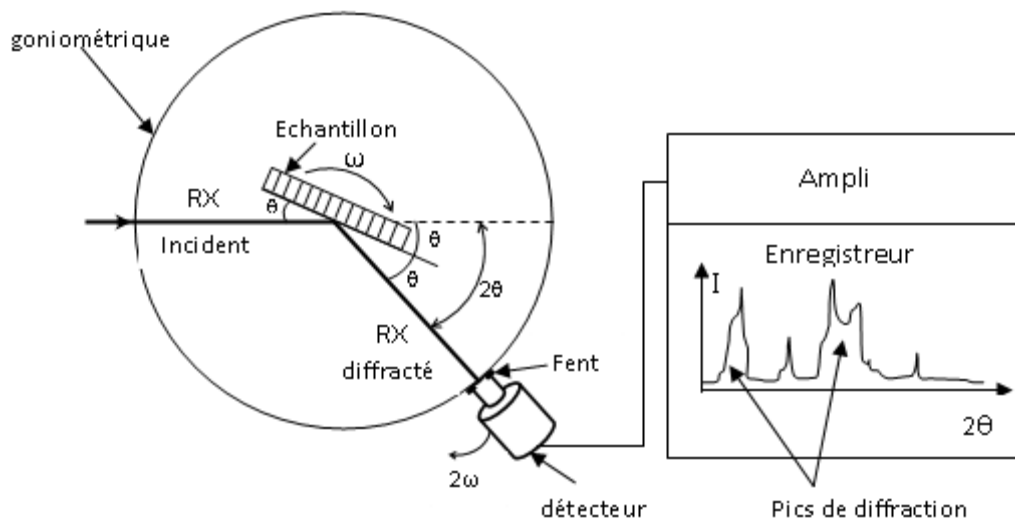


Figure C.2 : Schéma de principe d'un diffractomètre de rayons X.

II.3.2 Taille des grains

a) La taille des grains a été calculée pour les premiers lots d'échantillons à partir de la méthode de la largeur simplifiée [94,95] :

$$D = \frac{\lambda}{\beta_c \cos\theta} \quad (\text{eq.C3})$$

β_c étant la largeur intégrale de la composante de Cauchy.

N'ayant pu disposer d'échantillon standard, dans ce travail, nous n'avons pris en compte que la correction due à l'élargissement structural (taille des grains et contraintes). l'erreur instrumentale a été estimée à 5%.

CHAPITRE C Techniques de dépôt & de caractérisation

II.3.3 Paramètres de maille

Les paramètres de maille a et c de la structure hexagonale sont calculés à partir de la relation donnant la distance inter-réticulaire et les paramètres de maille a et c :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2) + \frac{c^2}{a^2}}} \quad (\text{eq.C4})$$

II.4 Caractérisation optique

Les mesures optiques de transmission fournissent des informations sur l'énergie de la bande interdite et le coefficient d'absorption qui sont des grandeurs essentiellement liées à la structure de bande du matériau et donc à ses propriétés intrinsèques.

II.4.1 Transmission optique

Les mesures de spectrophotométrie ont été effectuées dans l'intervalle (200-800 nm) à l'aide du spectromètre enregistreur (UV-3101 PC –SHIMADZU) localisé à l'université de Constantine, de résolution 5 nm, à doubles faisceaux dont l'un pour la référence (le verre) et l'autre pour la couche déposées sur le même verre (couche+verre). Les spectres obtenus donnent la variation relative de la transmittance en (%) en fonction de la longueur d'onde (nm). Ils ont permis le calcul du coefficient d'absorption dans le visible, du gap optique et de l'énergie d'Urbach.

II.4.2 Coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption α (cm^{-1}) est dépendant de la longueur d'onde mais dans le domaine du visible (de 400 nm à 800 nm) il reste sensiblement constant (figure C.4) et est donné selon la loi de Beer-Lambert

$$\alpha = \frac{1}{d} \log \frac{1}{T} \quad (\text{eq.C5})$$

Où T est le coefficient de transmission (%) et d l'épaisseur de la couche. en considérant les bandes de valence et de conduction Pour un gap direct tel que celui du ZnO, α s'exprime en fonction du gap (E_g) selon l'équation:[96]

$$(\alpha \cdot h \cdot \gamma)^2 = C(h\gamma - E_g) \quad (\text{eq.C6})$$

C : constante.

E_g [eV] : gap optique.

$h\gamma$: l'énergie d'un photon

Ainsi, si l'on trace $(\alpha h \gamma)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon $h\gamma$ En extrapolant la courbe pour $(\alpha \cdot h \cdot \gamma)^2 = 0$, voir le graphique de la figure C.3, nous en déduisons la valeur de E_g .

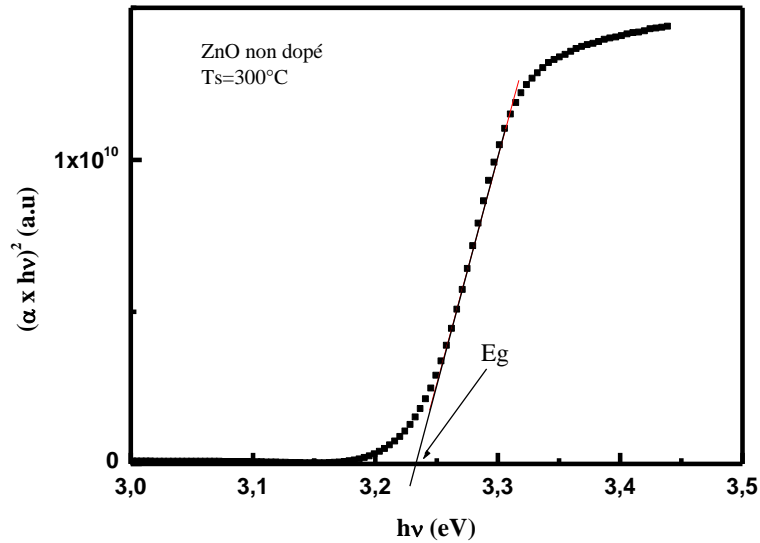


Figure C.3 : Graphique de $(\alpha \cdot h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du spectre électromagnétique, E_g est déduite par extrapolation linéaire

II. 4.3 Energie d'Urbach

Il faut rappeler que le désordre dans le réseau des films, inhérent à la déviation de la longueur de la liaison Zn-O par rapport à sa valeur dans l'oxyde de zinc massif, engendre l'apparition d'états énergétiques en queues de bandes dans le diagramme de bande d'énergie du film. La largeur de ces queues de bandes, communément connue sous le nom d'énergie d'Urbach E_U est alors utilisée comme indicateur du désordre dans le réseau des films **Figure C.4**. La largeur de queue de bandes E_U peut être évaluée par la relation : [97]

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \exp(h\nu/E_U) \quad (\text{eq.C7})$$

Où α_0 est facteur exponentiel. E_U est déduit de l'inverse de la pente de la partie linéaire de $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$.

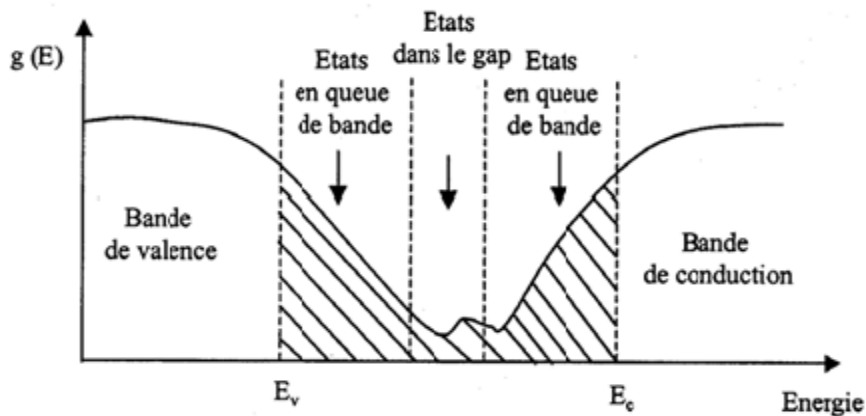


Figure C.4 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes.

II.5 Mesures de photoluminescence

Les spectres d'émission de photoluminescence ont été mesurés à la température ambiante, dans l'intervalle 350-600 nm, à l'aide d'un spectrophotomètre de luminescence Perkin-Elmer LS-50B du CRNA (Centre de Recherche Nucléaire d'Alger), de vitesse de scan 325

CHAPITRE C Techniques de dépôt & de caractérisation

nm/min. Pour l'excitation de la photoluminescence, seule la longueur d'onde de 325 nm a été utilisée.

II.5.1. Principe de la photoluminescence

Le but des expériences de photoluminescence est de déterminer la présence de défauts dans le cristal et d'essayer de déterminer leur nature, ceux-ci pouvant influencer de manière conséquente les propriétés électriques et optiques du système.

La photoluminescence (PL) est une technique optique permettant de caractériser les semi-conducteurs et les matériaux isolants. Son principe est basé sur l'excitation des électrons par une source radiative monochromatique de faible longueur d'onde de type laser ou lampe. Le spectre émis en retour par cette excitation radiative est appelé phénomène de photoluminescence. L'énergie émise par le matériau étudié est toujours plus faible que la source excitatrice. En général, l'émission pour un solide est très faible, d'où l'utilisation de laser et d'un système de détection performant. La photoluminescence peut être utilisée pour étudier la structure de bande ou les niveaux des impuretés dans un semi-conducteur. Dans la spectroscopie de photoluminescence, les photons sont dirigés sur la surface du semi-conducteur avec une énergie plus élevée que l'énergie du gap du matériau étudié. Les photons incidents monochromatiques de la source, sont soit réfléchis, soit absorbés ou encore transmis par le matériau **figure C.5**. Les photons ainsi absorbés créent des paires électrons-trous dans le semi-conducteur. En effet, l'électron absorbant le photon incident passe de la bande de valence à la bande de conduction **figure C.6**. Quand l'électron perd son énergie par recombinaisons radiatives et se recombine avec le trou, les photons émis composent le spectre de photoluminescence. Les différentes longueurs d'onde composant ce spectre reflètent les différents niveaux d'énergie de transitions autorisées dans le matériau. Par conséquent, le spectre PL donne des informations sur la nature des défauts comme des vacances, des atomes interstitiels ou des impuretés dans le réseau.

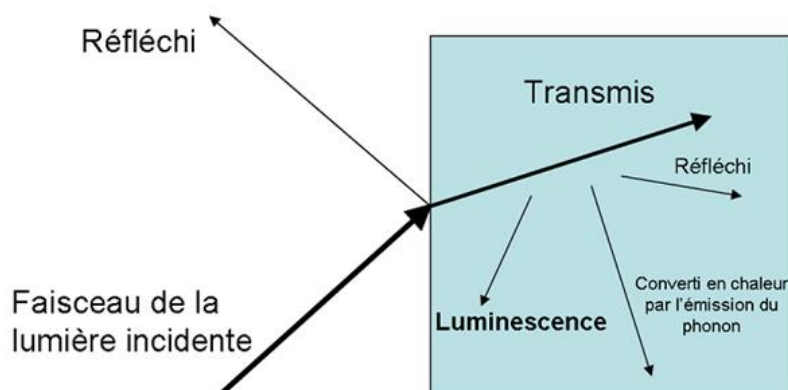


Figure C.5 : Schéma de principe de photoluminescence.

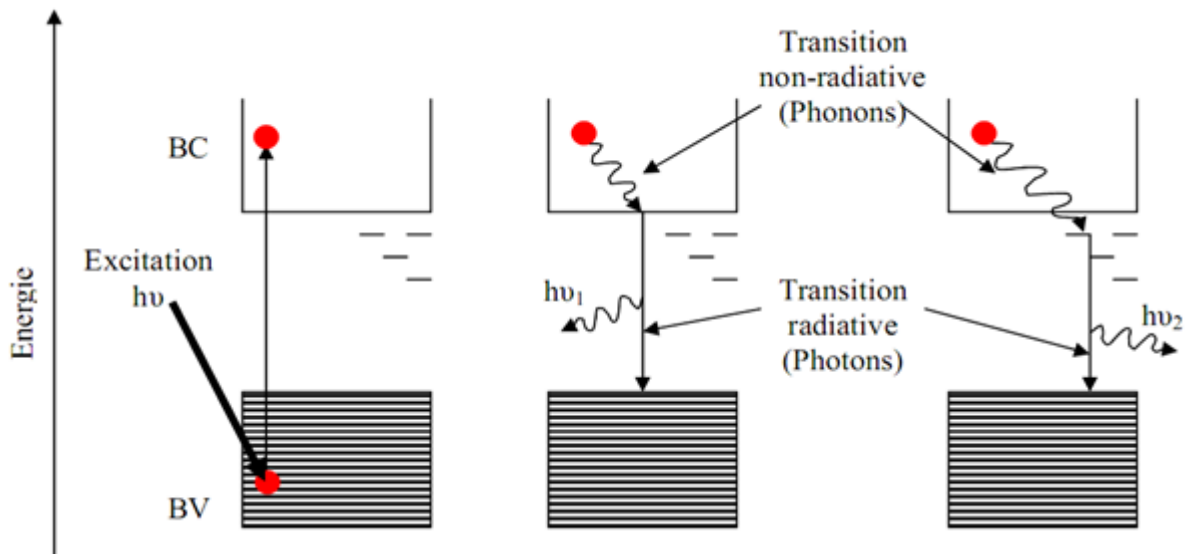


Figure C.6 : Schéma de principe de la photoluminescence.

Pour procéder aux mesures électriques nous avons déposé sur les films de ZnO face avant et sur la face arrière du silicium, des contacts en or (Au) ou en aluminium (Al), dont nous discuterons l'ohmicité. Les propriétés électriques ont été largement exploitées par le biais de mesures de résistivité en utilisant la technique des deux pointes ou des quatre pointes pour les films résistifs et par effet Hall pour les films faiblement résistifs. Les mesures de courant-température (I-T) réalisées sous vide ($\sim 5 \cdot 10^{-4}$ mbar) à l'aide d'un banc automatisé, ont permis de déterminer l'évolution de la conductivité des films en fonction de la température sous obscurité et sous éclairage ainsi que leur énergie d'activation.

II.6 Caractérisation électrique

Ce sous-chapitre traite des mesures "classiques" de conductivité, d'effet Hall et de photoconduction. Elles permettent d'avoir accès aux paramètres extrinsèques importants des semi-conducteurs que sont la concentration, la mobilité, et le type de porteurs. Les couches minces étant poly-cristallines, elles s'écartent du cas idéal des monocristaux. Ce qui entraîne des difficultés quant à l'interprétation des résultats expérimentaux.

II.6.1 Les contacts ohmiques

Les mesures de conductivité (résistivité) électrique et de sensibilité à la lumière (photoconductivité) sont effectuées sur des échantillons de ZnO déposés sur des substrats en verre (corning glass). ZnO est un semi-conducteur à grand gap, quelque soit la technique de dépôt des couches minces, leur conduction est intrinsèquement de type n à cause de défauts natifs tels que, le Zinc en interstice noté Zn_i et les vacances d'oxygène notées V_O .

Avant toute caractérisation, il faut s'assurer de l'ohmicité des contacts métalliques pris sur les couches à caractériser. Avant d'entamer nos mesures nous avons pris le soin de relever des I-V, en configuration coplanaire entre les deux contacts déposés.

CHAPITRE C Techniques de dépôt & de caractérisation

II.6.2 Technique des deux pointes

II.6.2.1 Mesure de la conductivité σ

Les mesures, courant-tension I (V), en configuration coplanaire, relevées selon le schéma électrique de la **figure C.7** ont servi à atteindre la conductivité de nos couches sous obscurité et à la pression atmosphérique. On fait varier la tension de polarisation de 0 à 40V entre les deux électrodes, le courant qui circule dans l'échantillon est mesuré à l'aide d'un pico-ampèremètre (Keithley 617). La résistance de la couche est déduite à partir de la pente de la courbe linéaire I-V. La conductivité électrique de la couche est calculée à partir de la relation :

$$\sigma = \left[\frac{L}{S} \right] \left[\frac{1}{R} \right] \quad (\text{eq.C8})$$

où S est la section de la couche conductrice

$$S = d \times w$$

d est l'épaisseur de la couche

L est la distance inter-électrodes

II.6.2.2 L'énergie d'activation E_a

Lorsqu' on augmente la température d'un semi-conducteur, la densité des porteurs libres augmente progressivement, et par conséquent la conductivité est activée thermiquement suivant la relation :

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[-\frac{E_a}{KT} \right] \quad (\text{eq.C9})$$

E_a : est l'énergie d'activation (eV).

K : constante de Boltzmann.

Le relevé de I(V) dans l'intervalle de température de 20 à 80°C par pas de 10°C, nous permet d'atteindre la conductivité en fonction de la température. La pente du tracé de $\ln(\sigma(T))$ en fonction de $1000/T$ nous donne accès à l'énergie d'activation E_a .

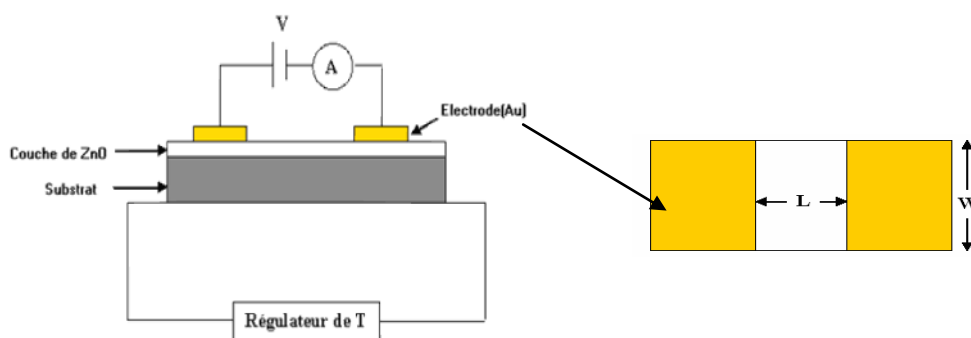


Figure C.7: Schéma électrique de mesure de la technique des deux pointes

CHAPITRE C Techniques de dépôt & de caractérisation

II.6.3 Technique des quatre pointes

Cette mesure permet de déduire la résistance carrée (ou résistance surfacique) de la couche mince [98]. Une sonde composée de 4 contacts métalliques alignés (**figure C8**) est appliquée sur la surface de l'échantillon, en son centre. Un faible courant (I) est appliqué entre les 2 contacts externes, et la tension (U) est mesurée entre les 2 contacts internes. Le rapport U/I multiplié par un facteur de correction K permet de prendre en compte les dimensions finies de l'échantillon. L'équation (eq.C8) permet ensuite de déduire ρ en multipliant par l'épaisseur de la couche d .

$$\rho = k \times \frac{U}{I} \times d \quad (\text{eq.C10})$$

Avec $k = 4.53$

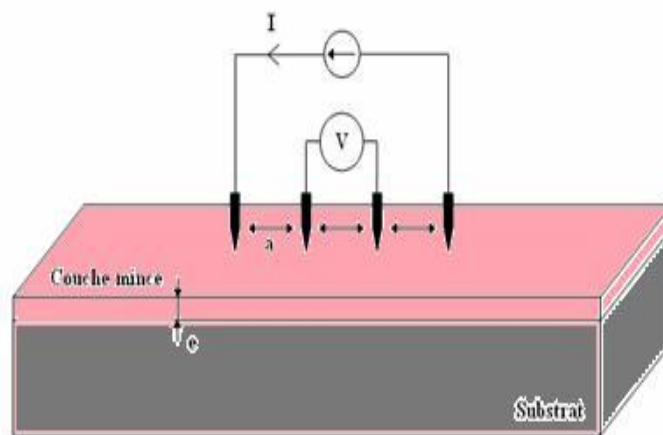


Figure C.8 : Schéma d'un dispositif quatre pointes.

II.6.4 Mesures d'effet Hall

Les propriétés électriques telles que la résistivité ρ , la mobilité μ et la concentration volumique des porteurs de charges volumiques n , ont été déterminées par des mesures d'Effet Hall à l'ENSAM d'Angers. L'appareil employé est le modèle HMS 3000 de la société Microworld [99]. Le schéma de la figure C.9 permet à la fois de faire des mesures électriques selon la technique Van der Paw [100,101] et des mesures sous l'influence d'un champ magnétique pour les mesures par Effet Hall. Un courant est injecté entre deux contacts et la tension est mesurée aux deux autres. Les mesures sont répétées entre les différentes bornes. La valeur de la résistance surfacique R_{sq} est déduite de ces mesures.

La résistance dépendant des différentes bornes de chaque tension mesurée est calculée. Puis une résistance moyenne dépendant du point A (moyenne de la résistance de V_{AB} , V_{AC} et V_{DA}) et du point B (V_{BC} , V_{CD} et V_{BD}) appelées R_A et R_B sont calculées.

CHAPITRE C Techniques de dépôt & de caractérisation

On peut déduire la résistance carrée (R_{sq}) de R_A et R_B , à l'aide de l'équation (eq.C11), qui se résout numériquement. :

$$\exp\left(-\frac{\pi R_A}{R_{sq}q}\right) + \exp\left(-\frac{\pi R_B}{R_{sq}}\right) = 1 \quad (\text{eq.C11})$$

d étant l'épaisseur de la couche, la résistivité ρ est :

$$\rho = R_{sq} \cdot d \quad (\text{eq.C12})$$

D'après la théorie de l'Effet Hall, la concentration volumique des porteurs n (cm^{-3}) est calculée à partir de la relation (eq.C13).

$$n = \frac{I \cdot B}{d \cdot k q V_H} \quad (\text{eq.C13})$$

Où : I : courant injecté

B : champ magnétique

q : la charge électrique élémentaire de l'électron de 1.6×10^{-19} C

V_H : la tension de Hall

k : constante géométrique du système

Finalement, avec les valeurs de n et RS , la mobilité μ des porteurs est calculée suivant la relation déduite de la formule:

$$\mu = \frac{d}{q R_s n} \quad (\text{eq.C14})$$

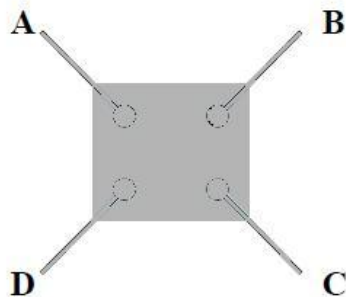


Figure C.9: Configuration d'une mesure Van der Paw et Effet Hall.

II.6.5 Conductivité électrique en fonction de la température

La mesure de la conductivité électrique en fonction de la température $\sigma(T)$ nous informe sur les différents modes de conduction et nous permet d'atteindre l'énergie d'activation de la couche à travers la représentation d'Arrhenius.

* Dispositif expérimental

Le dispositif électrique utilisé pour la caractérisation électrique est représenté sur la **figure C.10**. Il comprend essentiellement :

* Un Cryostat

- Une chambre à vide (Cryostat), qui peut contenir six échantillons à la fois. Elle possède deux fenêtres de quartz dont l'une sert à l'observation de l'intérieur du cryostat, et l'autre à éclairer les échantillons par une lampe de lumière blanche de 100 mW/cm^2 .

CHAPITRE C Techniques de dépôt & de caractérisation

***Pour la mesure de courant**

- Un électromètre Keithley 617, pour la mesure du courant électrique, pouvant mesurer des courants faibles de 10^{-13} A. Dans cet appareil est incorporée une source de tension continue que nous utilisons pour polariser nos échantillons et dont la tension maximale délivrée est de 110V.
- Un scanner Keithley 706, qui permet de sélectionner automatiquement l'échantillon désiré.

***Pour la mesure et le contrôle de la température**

- Une alimentation de puissance pour le chauffage des échantillons et un circuit de refroidissement d'air ou d'azote liquide.
- Un thermomètre digital relié à une sonde en platine (Pt 100) pour la lecture de température.
- La régulation de la température se fait par un micro-ordinateur qui reçoit l'information de la température mesurée (réelle) via un câble RS 232 relié à la carte mère du micro-ordinateur, et la compare à la température de référence dans le programme de commande et d'acquisition.

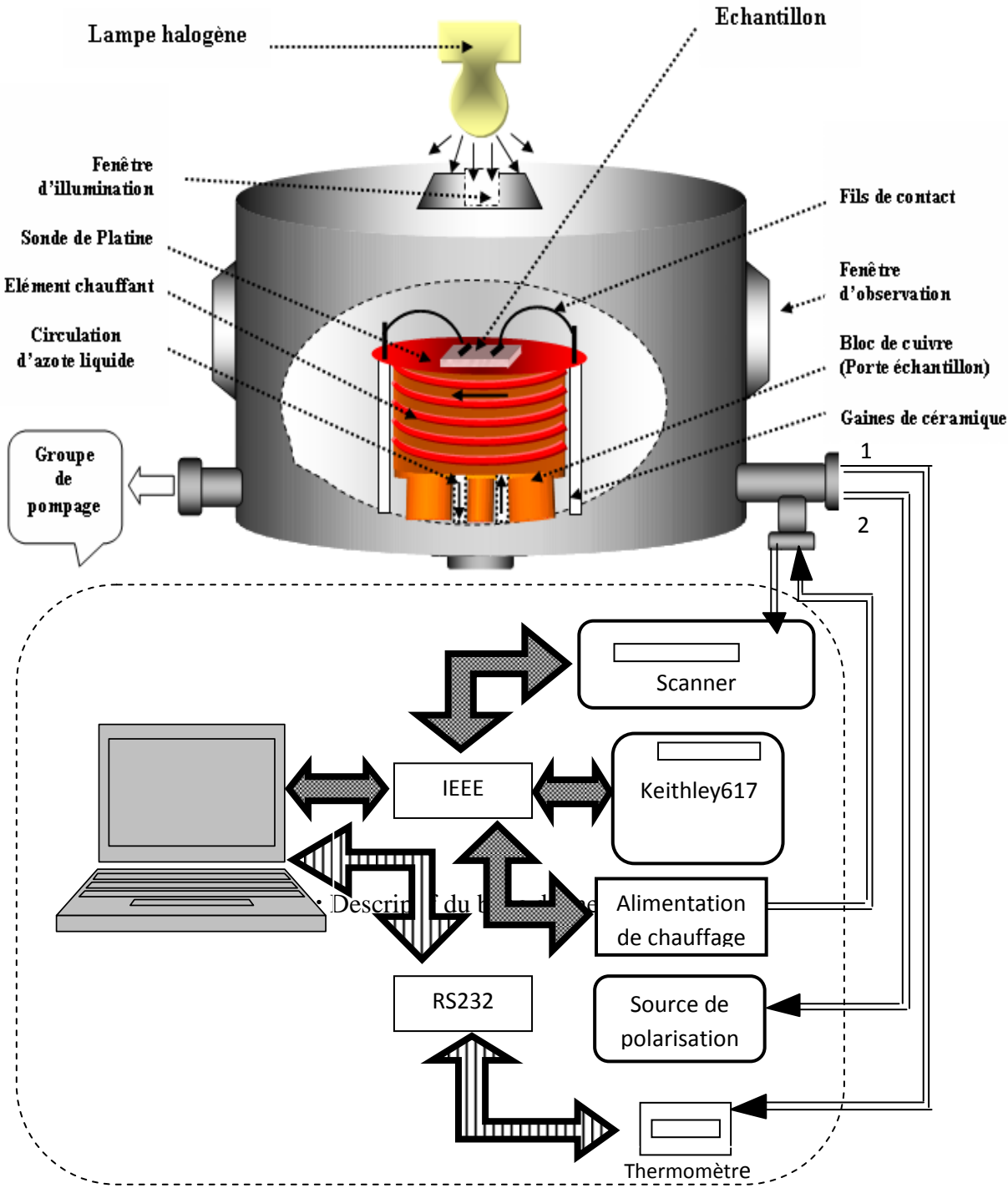
***Pour le groupe de pompage**

- Un groupe de pompage primaire et secondaire qui permet d'atteindre un vide dans le cryostat de l'ordre de 10^{-5} mbar.

La mesure et le contrôle des appareils de mesures sont effectués par un micro-ordinateur à travers une carte d'interface (IEEE GPIB), à l'aide d'un programme utilisant le Visual Basic conçu au sein de l'équipe LCM.

CHAPITRE C Techniques de dépôt & de caractérisation

Figure C.10 : dispositif électrique de mesure



CHAPITRE C Techniques de dépôt & de caractérisation

*Procédure de mesure

Le protocole de nos mesures comprend les étapes suivantes :

- Les échantillons sont fixés sur le porte-substrat à l'aide de la laque d'argent pour assurer un bon contact thermique. Les contacts électriques sont collés à l'aide de la laque d'argent également.
- Pour un bon séchage des contacts et un dégazage des couches, pour une bonne reproductibilité des mesures et pour effacer tout effet de mémoire de l'échantillon (exposition à la lumière), un recuit est effectué à la température constante (120°C) pendant 20 minutes.
- les échantillons sont ensuite refroidis par circulation d'air jusqu'à la température ambiante et se retrouvent ainsi dans un nouvel état de référence.

II.6.5.1 Mesures courant-température I-T

Pour ce type de caractérisation, nous utilisons un programme d'acquisition, qui permet de mesurer le courant en fonction de la température, à polarisation fixe.

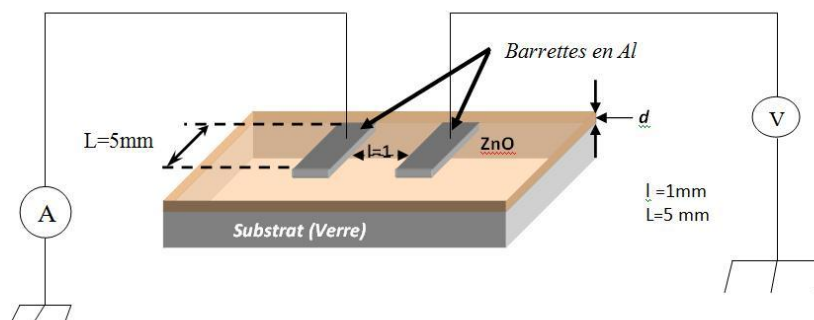


Figure C.11: Géométrie coplanaire pour les mesures de la conductivité électrique

II.6.5.2 La conductivité-température $\sigma(T)$

Lorsque qu'une tension V est appliquée entre les deux barrettes de l'échantillon figure C.11, en supposant que le champ électrique est uniforme entre les électrodes et que les lignes de champ sont parallèles car les couches sont de faible épaisseur ($< 1\mu\text{m}$) comparée à la distance entre les électrodes (1mm)), la mesure du courant I permet de remonter à la conductivité électrique. Si l est la distance séparant les électrodes et ($L \times d$) la section à travers laquelle circule le courant. La conductivité électrique est déterminée par

$$\sigma = \frac{1}{L \times d} \times \frac{I}{V} \quad (\text{eq.C15})$$

Où

- l : distance entre les électrodes ;
- L : longueur des électrodes ;
- d : épaisseur de la couche ;
- I : courant
- V : tension appliquée entre les électrodes

CHAPITRE C Techniques de dépôt & de caractérisation

* σ (T)

La conductivité est mesurée en fonction de la température dans la gamme allant de 30 à 120°C à la vitesse de 6°C/mn. Dans cette gamme de température, la conductivité est thermiquement activée. Au cours des mesures de la conductivité sous lumière, l'échantillon est éclairé par une lumière blanche de puissance 100 mW/cm². Dans la région des hautes températures où la conduction se fait dans les états étendus, la conductivité est déterminée à partir de l'expression (eq.C9).

II.6.5.3 Energie d'activation E_a

L'énergie d'activation de la conduction E_a est déterminée à partir de la pente de la courbe :

$$\text{Log}(\sigma) = f(1000/T)$$

E_a est une caractéristique du matériau. Sa valeur varie d'un échantillon à un autre. Elle représente la position du niveau de Fermi par rapport au bord de la bande de conduction ou de valence, selon que le semi-conducteur est de type n ou de type p, respectivement. Le ZnO, est de type n, la conduction y est dominée par les électrons. On a alors :

$$E_a = E_C - E_F \quad (\text{eq.C16})$$

II.7. Mesures de courant-tension I-V-T et de capacité-tension C-V-T

Dans le but d'étudier les propriétés de la jonction ZnO/Si des mesures de courant-tension et de capacité tension en fonction de la température sont effectuées, dans l'intervalle de température 300-400 K sous vide ($5 \cdot 10^{-5}$ mbar), sur le banc automatisé de la figure C.10. Ces mesures sont une bonne source d'information sur les propriétés de la jonction et permettent de déterminer les paramètres caractéristiques de l'hétérojonction ZnO/Si que sont le facteur de redressement η , le facteur de qualité n , le courant inverse de saturation I_s , la résistance série R_s , la résistance shunt R_{sh} , la hauteur de la barrière ϕ_B , l'énergie d'activation, ainsi que la sensibilité du matériau à la lumière. L'analyse des caractéristiques I-V-T est également, extrêmement utile pour l'étude des phénomènes de transport à travers la jonction et l'identification des mécanismes de transport dominants qui contrôlent la conduction. la tension des bandes plates (built-in) V_{bi} , est à son tour, déduite à partir des mesures C-V-T à l'aide d'un capacimètre de type hp 4280-1 MHz-C-Meter.

*Présentation des échantillons

Le silicium cristallin provient de plaquettes commercialisées Si(100) de type n et de type p de résistivité (1 à 20 Ωcm).

Nos échantillons, sous forme de couches de ZnO sur verre ou sur silicium (ZnO/Si) sont de forme carrée de 8 à 10 mm de côté.

CHAPITRE C Techniques de dépôt & de caractérisation

Afin d'effectuer les mesures de courant-tension-température (I-V-T) et de capacité-tension-température (C-V-T) suivant le schéma de la figure C.11, des plots d'or ou d'aluminium, en forme de disque de 1mm de diamètre (épaisseur), ont été déposés sur la face avant de la structure ZnO/Si par évaporation sous vide pour l'aluminium et par pulvérisation pour l'or. Le contact arrière est déposé sur toute la surface de l'échantillon. Pour certains échantillons nous avons pris le contact directement sur le silicium à l'aide de laque d'argent.

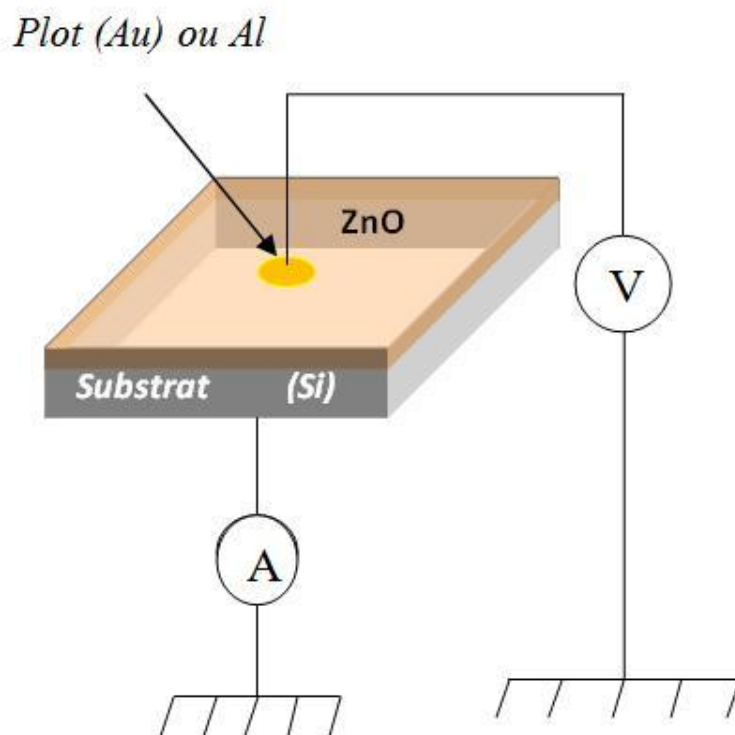


Figure II.6.1 : Géométrie en sandwich pour les mesures électriques I-V et C-V.

*Procédure de mesure

Nous avons effectué les mesures à l'aide de l'équipement présenté en figure C.10. L'acquisition des résultats se fait automatiquement grâce au programme élaboré au sein du laboratoire.

II.8 mesures de courant $I(\lambda)$

Les mesures sont réalisées selon la configuration sandwich de la figure C.11. Les mesures de courant $I(\lambda)$, sur les dispositifs ZnO/Si, sont effectuées sur un banc automatisé ou la mesure du courant se fait à l'aide d'un électromètre de type Keithley 619. Celui-ci est contrôlé par micro-ordinateur via une carte d'interface IEEE. Cette méthode de caractérisation consiste à mesurer le courant total qui traverse un échantillon ZnO/Si éclairé, face avant (couche de ZnO), par une lumière monochromatique de flux de photons Φ_0 , en fonction de l'énergie ε de photons. La lumière provient d'une lampe halogène de 500 Watts de puissance qui est alimentée par une source de tension variable. La lumière émise par la lampe passe à travers un monochromateur à défilement de longueur d'onde, de type Jobin Yvon H25. Il permet un balayage de longueur d'onde de lumière entre 350nm et 1100nm. La vitesse de défilement de la longueur d'onde est fixée à 50 nm/min. la lumière monochromatique est divisée en deux parties par une lame semi-transparente. La partie réfléchiée est reçue par un détecteur de lumière fixe qui est une photodiode au silicium (appelée photodiode de référence). La partie transmise tombe verticalement sur la surface de l'échantillon face avant de ZnO/Si qui se trouve dans le cryostat. Le banc de mesure permet la mesure de très faible courant, de l'ordre de 10^{-12} Ampères qui est la limite de résolution de l'électromètre Keithley 619. La précision de l'électromètre dépend de l'ordre de grandeur du courant mesuré. elle est de 0.1% pour un courant de l'ordre de 10^{-9} Ampères. On dispose également dans l'appareillage d'une source de tension continue qui assure la polarisation entre la face avant de la couche de ZnO et la face arrière de silicium de l'échantillon ZnO/Si.

CHAPITRE D

Résultats & Interprétations

CHAPITRE D

Résultats & Interprétations

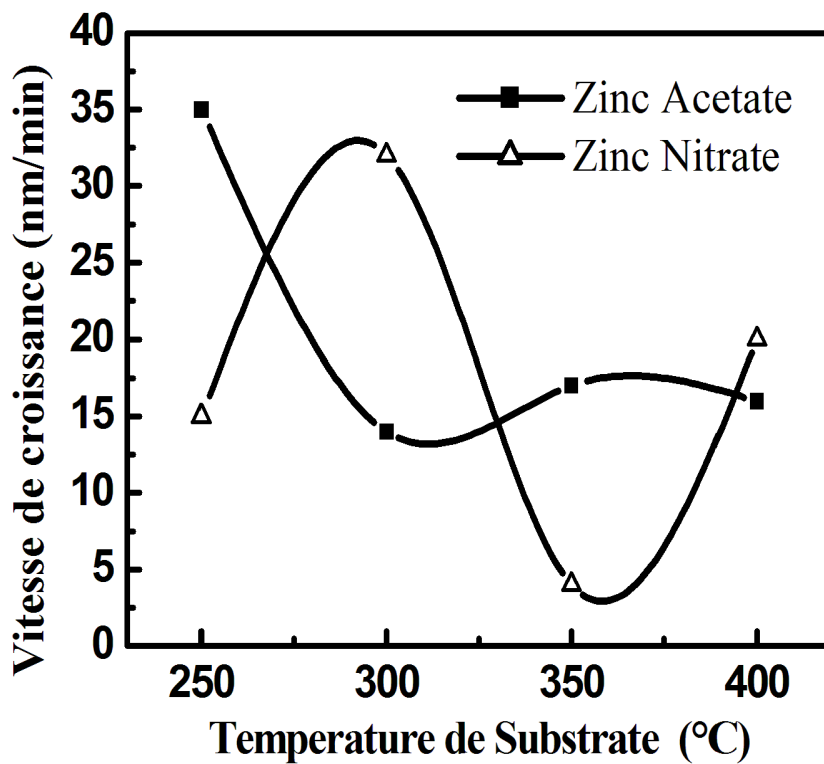
I Résultats sur les couches élaborées

I.1 Epaisseur et aspect des couches

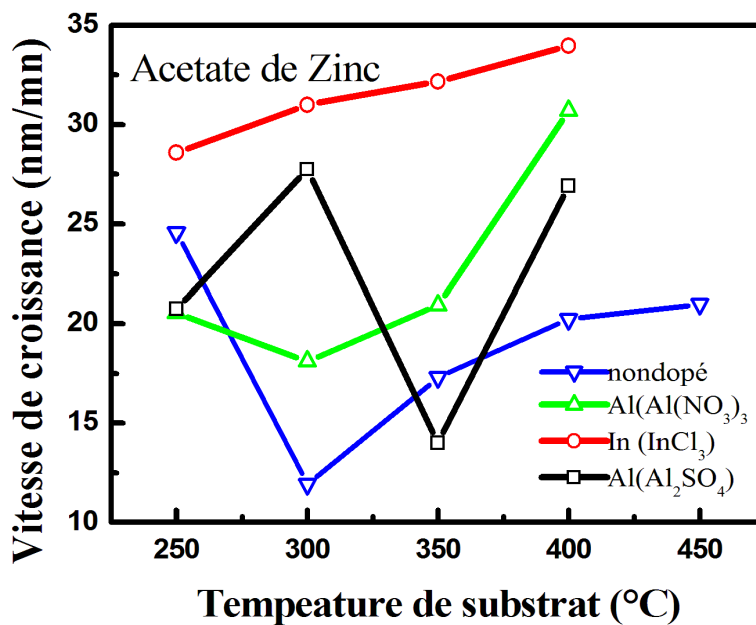
Les épaisseurs des couches mesurées par ellipsométrie varient entre (0.08 -0.2 μm). Examinées à l'œil nu, les couches présentent des surfaces de coloration bleu clair, bleu foncé, plusieurs tons de la couleur violette, jaune-verdâtres, irisé...tous ces tons de couleur dépendent de l'épaisseur de la couche, de son homogénéité, et de ses diverses propriétés. Il importe de noter que tous les résultats présentés concernent essentiellement les films faiblement dopés. Lorsqu'il s'agira de comparer avec les films fortement dopés nous le signalerons systématiquement.

I.2 Cinétique de croissance

Sur la **figure D.1** nous rapportons, la variation de la vitesse de croissance de films non dopés **D.1a** dans le cas de deux solutions précurseurs : l'acétate et le nitrate de Zinc, puis celle de films dopés (ZnO: 0.4% en poids), en fonction de la température de substrat **figure D1b**. On constate (**figure D.1a**) que la vitesse de dépôt est très sensible à la nature de la solution précurseur et à la température de substrat. La différence entre le comportement des solutions utilisées est due à l'enthalpie de dissociation et à la nature chimique de chaque précurseur. Il faut rappeler que l'enthalpie de dissociation de l'acétate de Zinc est égale à 0.1 Kcal/mol (0.043 eV) tandis que celle du nitrate de Zinc est de 10 Kcal/mol (0.43 eV) [102]. Ces valeurs montrent qu'en phase de dépôt, l'acétate se dissocie plus facilement que le nitrate. Ce qui explique, la valeur élevée de la vitesse de croissance pour les faibles valeurs de températures de substrat:250°C dans les films obtenus à partir de la solution d'Acétate, et dont la valeur vaut pratiquement le double par rapport aux films déposés à partir de la solution de Nitrate. L'influence de la température de substrat sur le taux de croissance, dans la gamme 250°C-400°C est fonction de la nature du précurseur. Notons sur la **figure D.1b** que la vitesse de croissance dépend également de la nature du dopant ($Al_2(SO_4)_3$, $Al(NO_3)_3$, $In(Cl_3)$).Elle est la plus élevée pour un faible dopage à l'Indium (0.4%) dans tout l'intervalle 250-400°C et est la plus faible pour les films non dopé déposés au-delà de 350°C.



(a)



(b)

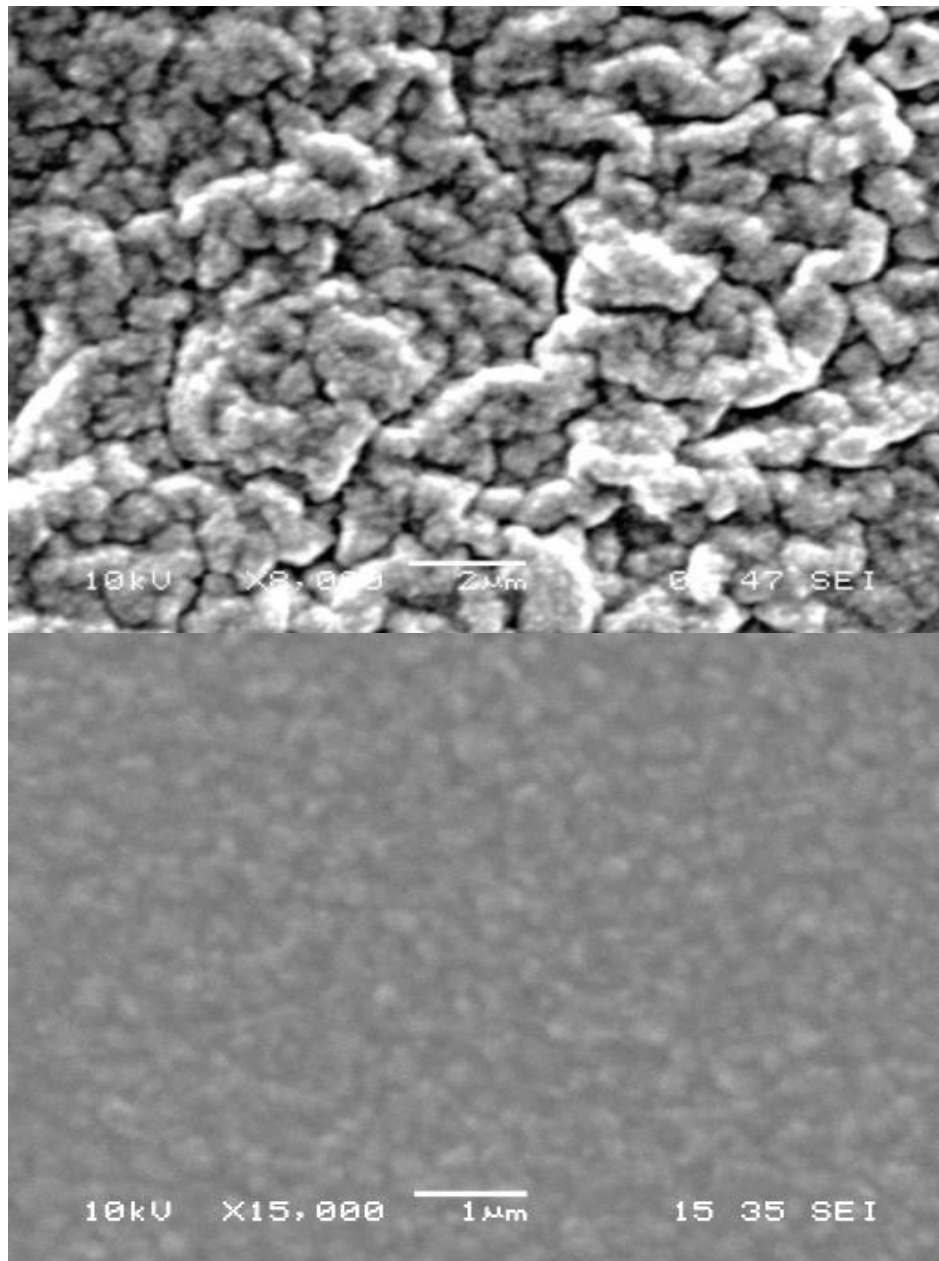
Figure D.1 : Vitesse de croissance en fonction de la température de substrat: **1a)** lots de films non dopés préparés à partir de deux solutions précurseurs. **1b)** lots dopés Al, In et non dopés.

CHAPITRE D Résultats & Interprétations

I.3 Morphologie, micrographie et composition des films

I.3.1 Propriétés morphologiques

La morphologie de la surface de nos couches a été analysée par la microscopie électronique à balayage SEM (Scanning Electron Microscopy). Les images de la **figure D.2 : D.2a** révèlent le caractère granuleux et quelque peu poreux du film non dopé, déposé sur du Silicium à 350°C relatif à un temps de dépôt de 5 mn. Nous constatons que la rugosité de sa surface est en moyenne constante.



(a)

Figure D.2a : Image SEM du film déposé à 350°C correspondant à deux grossissements différents : x8 et x15 respectivement.

CHAPITRE D Résultats & Interprétations

1.3.1.1 Influence de la solution de départ

Les **figures D.2b** et **D.2c** montrent la micrographie de la morphologie de la surface de deux échantillons déposés ($T_s=350^\circ\text{C}$, temps de dépôt 5mn) à partir de la solution de départ d'acétate et de nitrate de Zinc respectivement. Les deux micrographies montrent une morphologie densément comblée, formée de cristallites tétraédriques bien définies. Sur ces images nous observons nettement, l'impact des dernières gouttes sous formes d'auréoles de diamètres de $30\ \mu\text{m}$ dans le cas de l'acétate **figure D.2b** et de $50\ \mu\text{m}$ dans le cas du nitrate de Zinc **figure D.2c**. La différence des énergies d'enthalpie de dissociation (0.1Kcal/mol) pour l'acétate et ($10\ \text{Kcal/mol}$) pour le nitrate [102] explique la différence de l'aspect des tâches (sous forme d'un réseau de tuyaux) en amas verticaux pour l'acétate et un aspect craquelé, plutôt étalé latéralement pour le nitrate de Zinc. En effet dans le cas de l'acétate, la dissociation des gouttes se fait juste à l'impact du substrat chauffé, alors que dans le cas du nitrate l'énergie étant plus grande, la dissociation se fait après l'impact, la goutte s'étale d'abord pour se dissocier.

CHAPITRE D Résultats & Interprétations

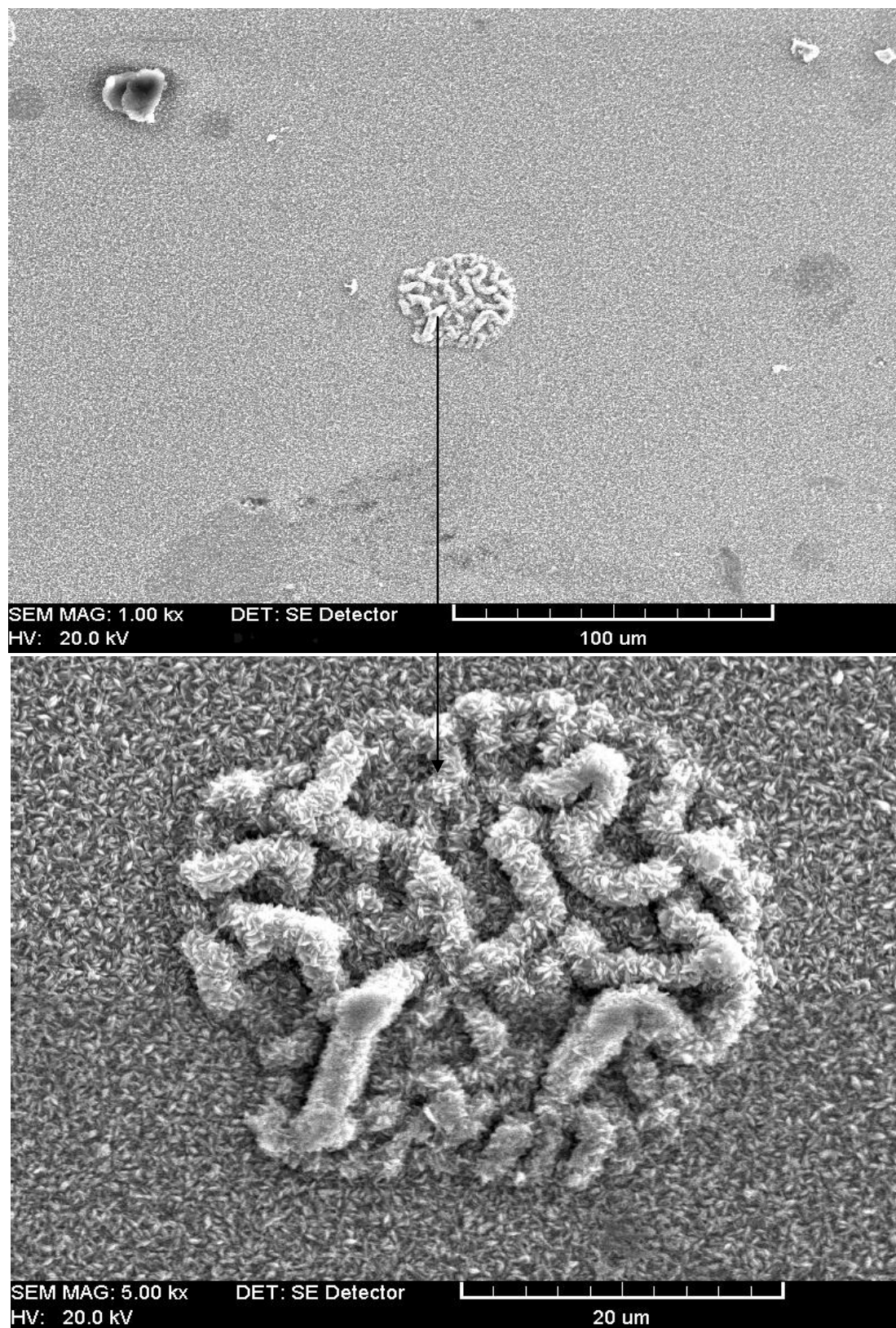


Figure D.2b : Images SEM de la surface d'un film de ZnO déposé à partir de la solution précurseur Acétate de Zinc à $T_s = 350^\circ\text{C}$.

CHAPITRE D Résultats & Interprétations

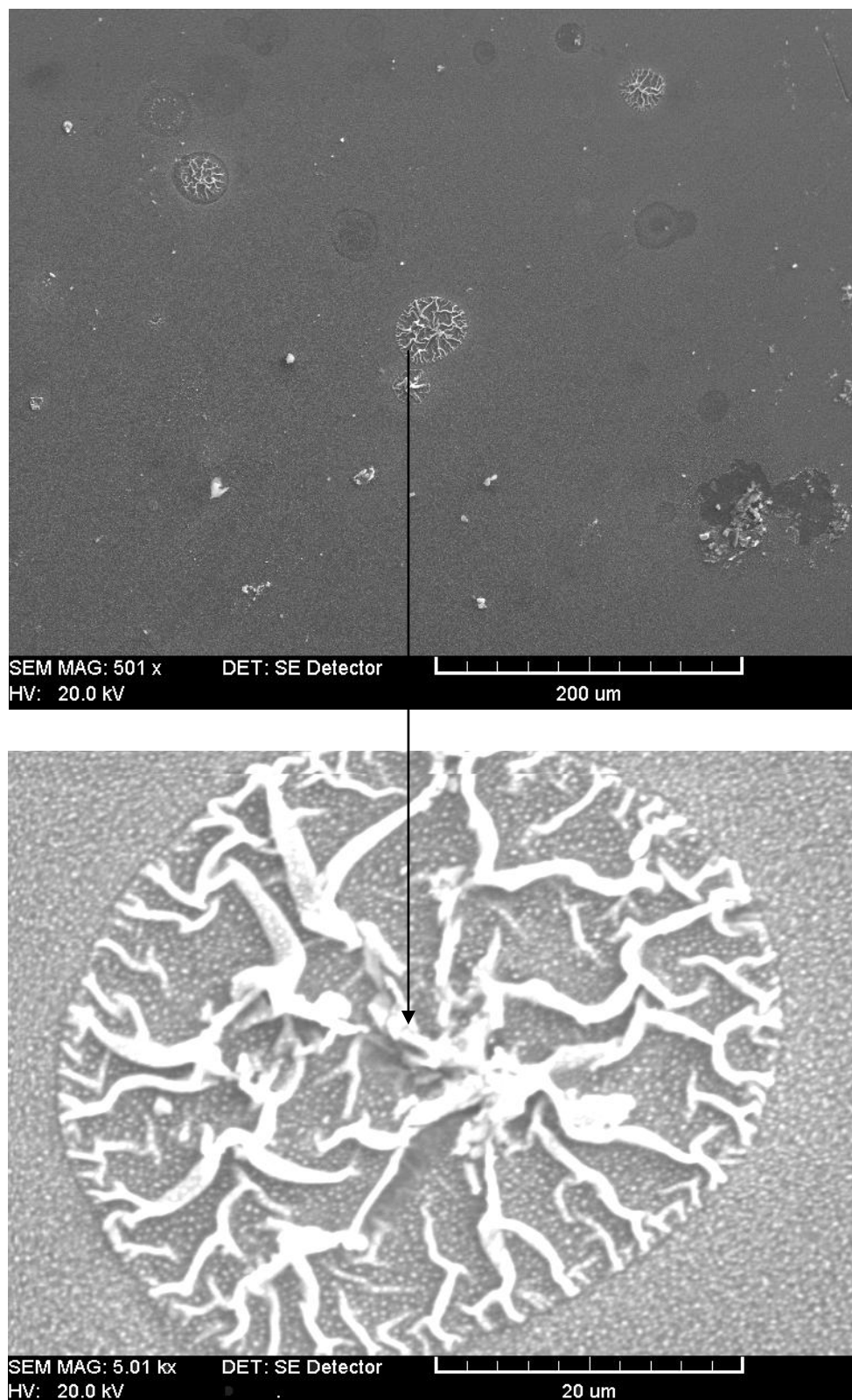


Figure D.2c : Images SEM de la surface d'un film déposé à partir de la solution précurseur
(c) Nitrate de Zinc à $T_s = 350^\circ\text{C}$.

CHAPITRE D Résultats & Interprétations

1.3.1.2 Influence de la température de substrat

La **figure D.2d** représente l'aspect de la surface d'un échantillon obtenu à partir de la solution d'acétate de zinc, et déposé à la température de substrat de 250°C. Comparée à l'échantillon de la **figure D.2b** déposé à 350°C, l'aspect reste globalement le même par la présence de ridules (tuyaux en volume).

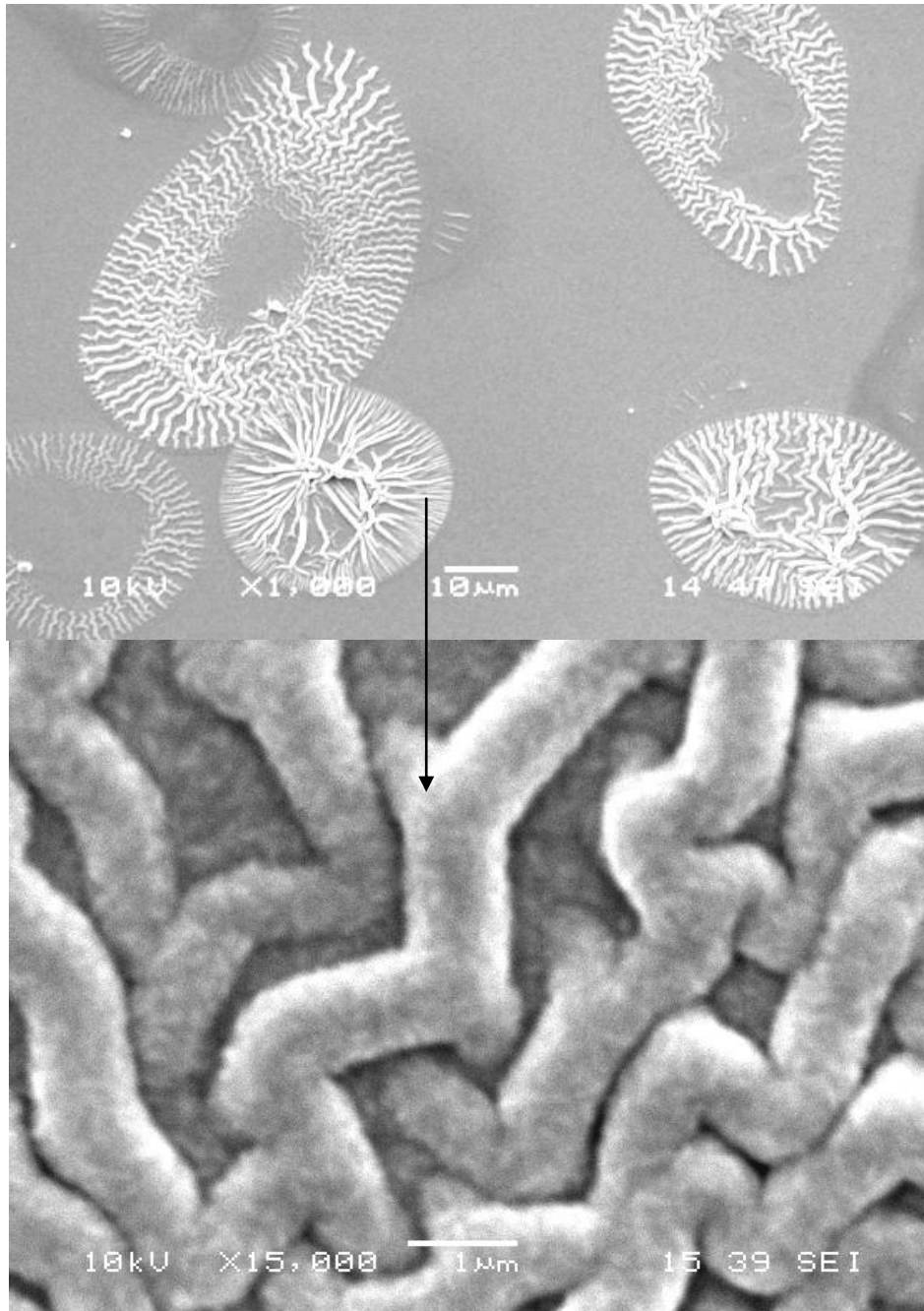


Figure D.2d : Images SEM de la surface d'un film déposé à $T_s = 250^\circ\text{C}$ relatives à deux grossissements : x1 et x15 respectivement.

CHAPITRE D Résultats & Interprétations

I.3.2 Composition des films

I.3.2.1 Analyse EDX

Dans le but de déterminer la composition chimique des couches minces ZnO élaborées, nous avons effectué une analyse quantitative EDX au point **1** (**figure D.3a**) d'une couche non dopée déposée à 350°C. Les résultats montrent clairement que le film est principalement composé de Zinc et d'Oxygène, le rapport atomique ($[O]/[Zn]$) est de 1.65 pour les couches non dopées (**figure D.3b**). Ce rapport assez élevé indique que nos films sont riches en oxygène, ce qui, comme montré par plusieurs auteurs [103], conduit à l'augmentation de la résistivité des couches minces de ZnO.

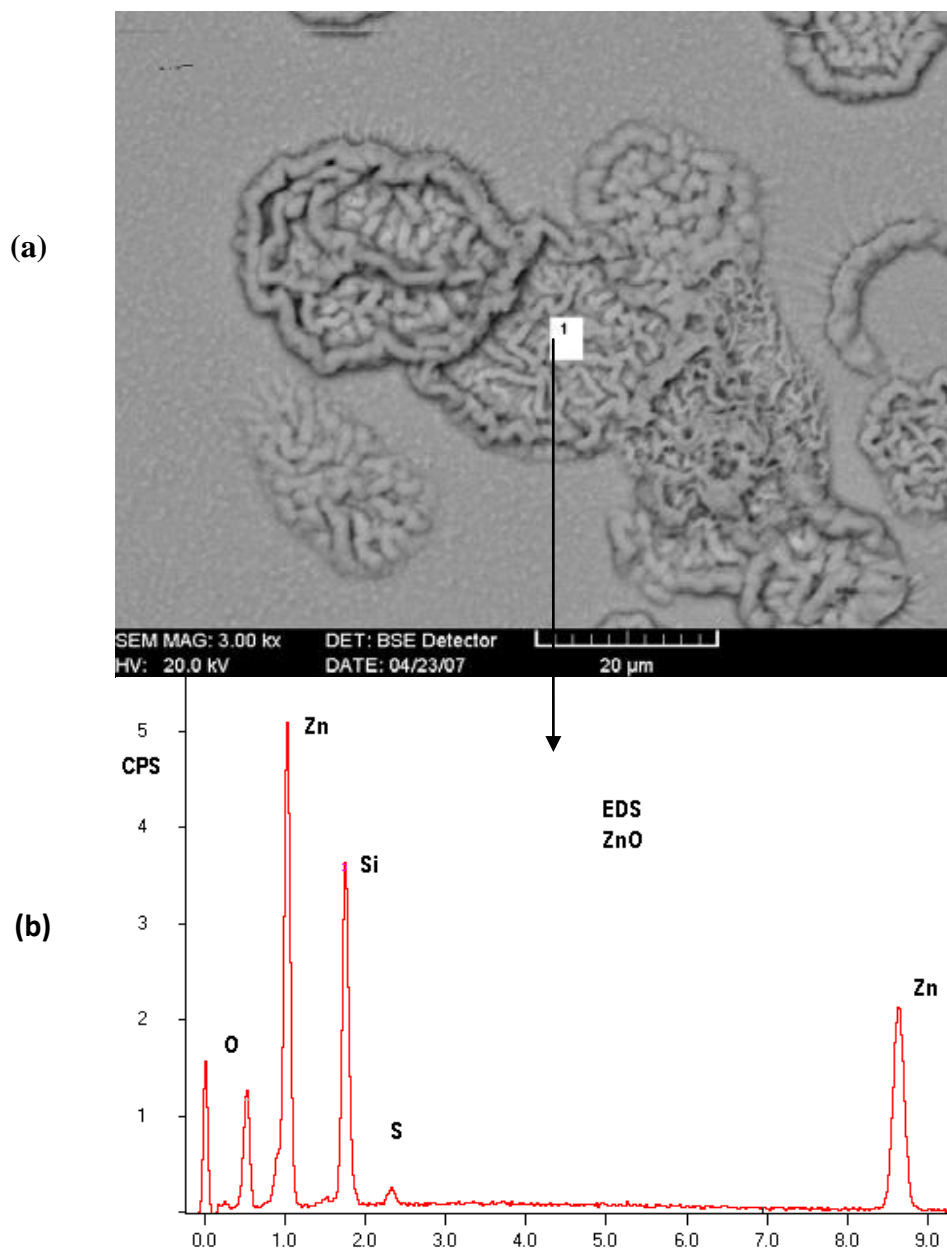


Figure D.3 : Micrographie MEB (a) et Spectre d'analyse X (b) de la couche mince ZnO non dopée et déposée sur le substrat de Silicium à 350°C.

CHAPITRE D Résultats & Interprétations

I.3.2.2 Profils SIMS (spectroscopie de masse des ions secondaires)

L'analyse du profil des éléments présents dans deux films non dopés, déposés à la température de 400°C et correspondant aux temps de dépôt (5 mn) **D.4a** et (10 mn) **D.4b** sont représentés sur la **figure D.4**. Cette figure montre la présence du Zinc et de l'oxygène dans nos films. On relève qu'en surface, nos couches sont plus riches en oxygène qu'en Zinc. En profondeur l'écart entre le taux de Zinc et celui de l'oxygène diminue. L'excès d'oxygène dans nos films provient probablement de l'adsorption de la vapeur d'eau en surface des films. Il est bien connu que les couches de ZnO ont cette propriété de forte adsorption [104], ce dernier est d'autant plus important quand la morphologie de la surface est rugueuse, ceci offre une plus grande surface d'interaction.

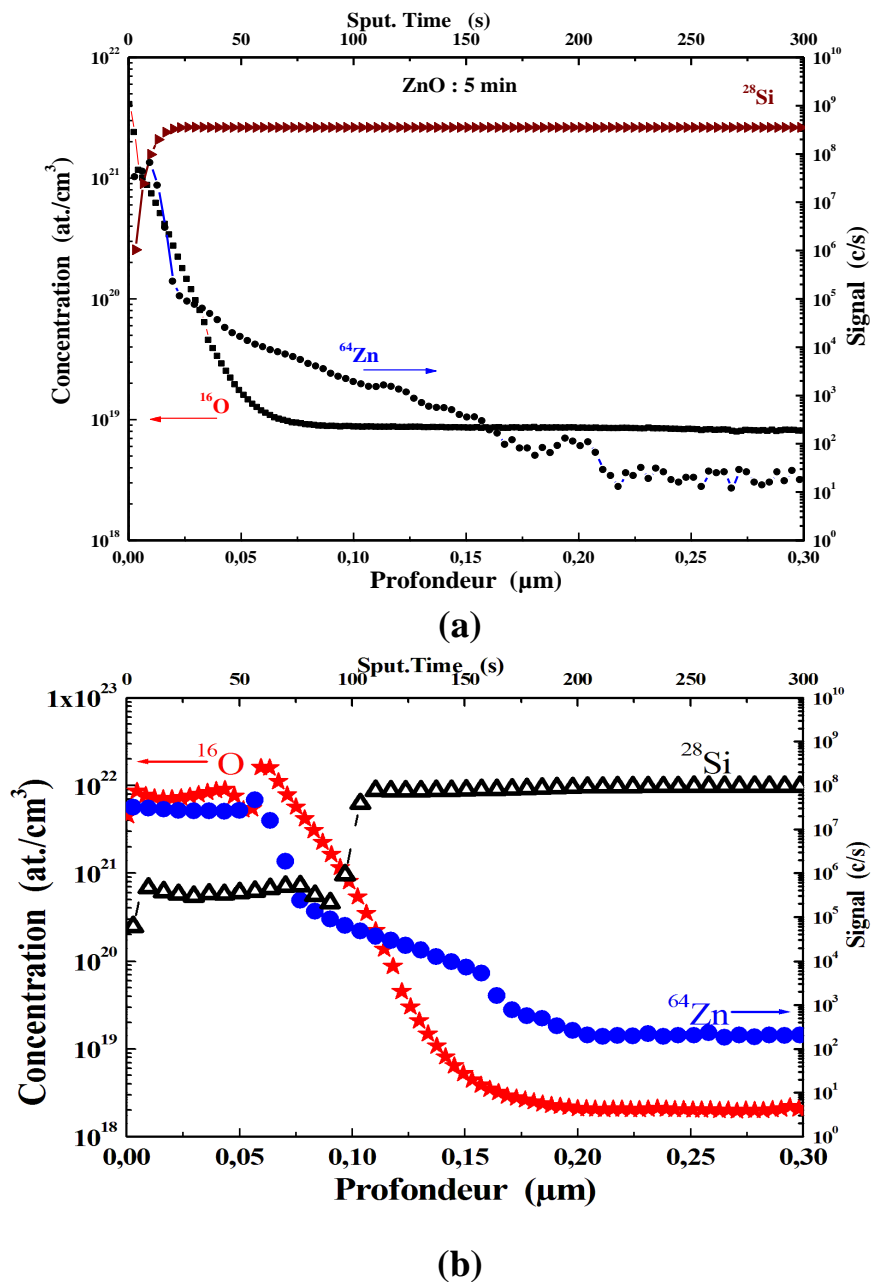


Figure D.4: profil SIMS du film non dopé déposé à 400°C correspondant au temps de dépôt : (a) 5mn, (b) 10 mn.

CHAPITRE D Résultats & Interprétations

I.3.2.3 Analyse en composition par RBS :

Les travaux d'analyse en composition par RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy) ont été effectués au **Centre de Recherche Nucléaire d'Alger CRNA**. Les résultats obtenus par RBS (He^+ , 2MeV, $\theta=160^\circ$) pour la composition de couches minces d'oxyde de zinc non dopées, déposées sur des substrats de silicium, sont présentés sur les figures **D.5a** et **D.5b**.

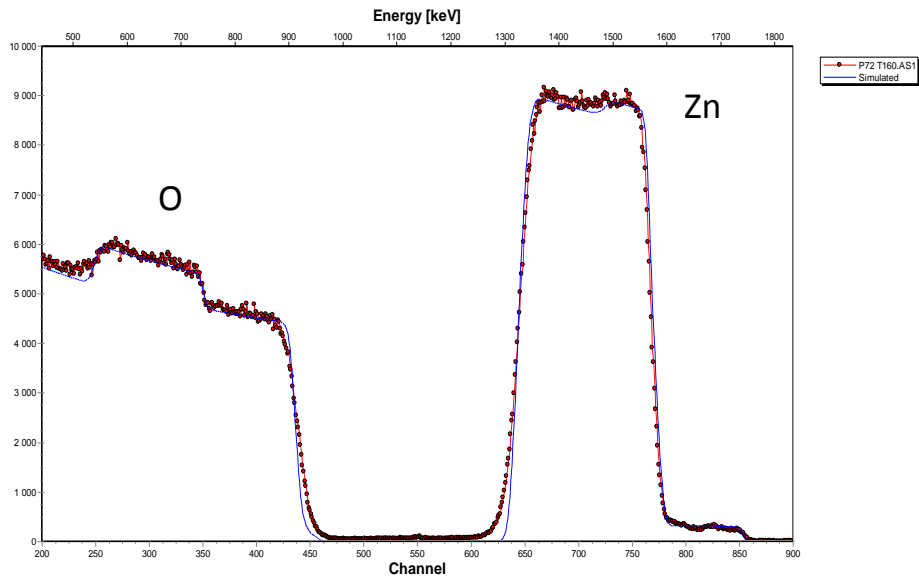


Figure D.5a: Spectre RBS (2MeV, $^4\text{He}^+$, $\theta=160^\circ$) d'une couche mince de ZnO/Si (Zn (0.472), O(0.521), Cd(0.007))

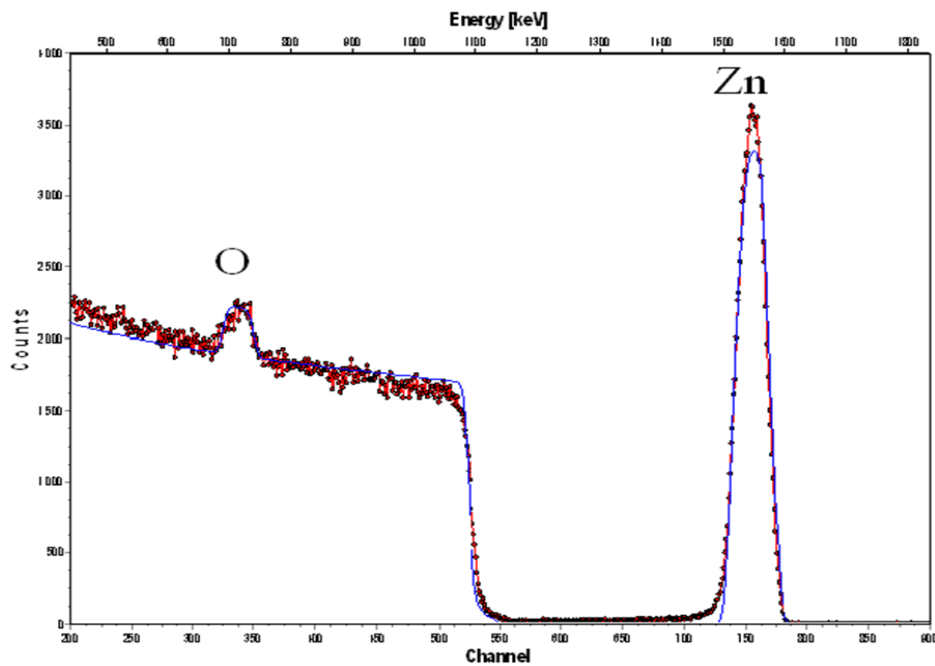


Figure D.5b: Spectre RBS (2MeV, $^4\text{He}^+$, $\theta=160^\circ$) d'une couche mince de ZnO/Si (Zn (0.434), O(0.566))

CHAPITRE D Résultats & Interprétations

Les mesures RBS révèlent que les couches de ZnO sont quasi-stœchiométriques, avec une composition atomique pour Zn et pour l'oxygène indiquées dans le **tableau D.0**. Ces valeurs ont été déterminées à partir d'un lissage des courbes expérimentales en utilisant le logiciel SIMNRA. En considérant une densité de 7.107 g/cm^3 pour l'élément Zn, l'épaisseur des couches étudiées est donnée dans le tableau suivant :

Tableau D.0 : Epaisseur et composition atomique en Zn et en O des couches ZnO.

Echantillon	Epaisseur (10^{15} atomes/cm ²)	Zn (%)	O (%)	Epaisseur (nm)
Non-dopé Ts=400°C	2081	47.5	52.4	151
Dopé In Ts=350°C	2481	47.2	52.1	179
Dopé Al(Al ₂ SO ₄) Ts=300°C	613.5	43.4	56.6	41

I.3.2.4 Spectre FTIR

Le spectre FTIR (Fourier transform infrared) est une caractéristique de groupements particuliers, qui fournit des informations sur les groupes fonctionnels. La fréquence à laquelle se produit l'absorption indique le type du groupe fonctionnel présent dans le film. La **figure D.6** montre, le spectre d'absorbance d'un film non dopé déposé à 350°C. La bande d'absorption située à $840\text{-}940 \text{ cm}^{-1}$ correspond à la vibration de la liaison Zn-O [Nicodom spectre n°Q591]. La bande à 411.5 cm^{-1} est attribuée à la vibration stretching pour un environnement tétraédrique de l'atome de Zinc [105]. La présence, des principaux groupements, en surface du film est annotée dans le spectre de la **figure D.6**. La **figure D.7**, représente les spectres d'absorbance de couches de ZnO non dopées **D.7a**, dopé Al (Al₂(NO₃)₃) **D.7b**, dopé In (InCl₃) **D.7c** et déposées à différentes températures de substrat de l'intervalle 250-400°C sur du silicium. La **figure D.8** illustre les spectres relatifs à différent type de dopant pour des échantillons déposés à 300°C chacun. Nous remarquons que quelque soit la nature du dopant et pour chaque température de substrat nous retrouvons les mêmes signatures caractéristiques des groupements identifiés précédemment. Seule leur concentration varie d'un échantillon à un autre. Ces résultats prouvent que le dopage et la température de substrat des couches de ZnO préservent les groupements présents dans la structure. Nous avons également relevé des spectres IR pour des couches fortement dopées et déposées sur un substrat en verre. La **figure D.9** représente le spectre de trois échantillons dopés à 8% Al de AlCl₃ et déposés à 250-300°C sur un substrat en verre. Nous retrouvons la bande caractéristique $840\text{-}940 \text{ cm}^{-1}$ de ZnO comme pour les couches faiblement dopées, déposées sur du silicium ; ce qui confirme la présence du groupement Zn-O inhérent aux couches déposées et non au substrat, et ce quelque soit le taux de dopage.

CHAPITRE D Résultats & Interprétations

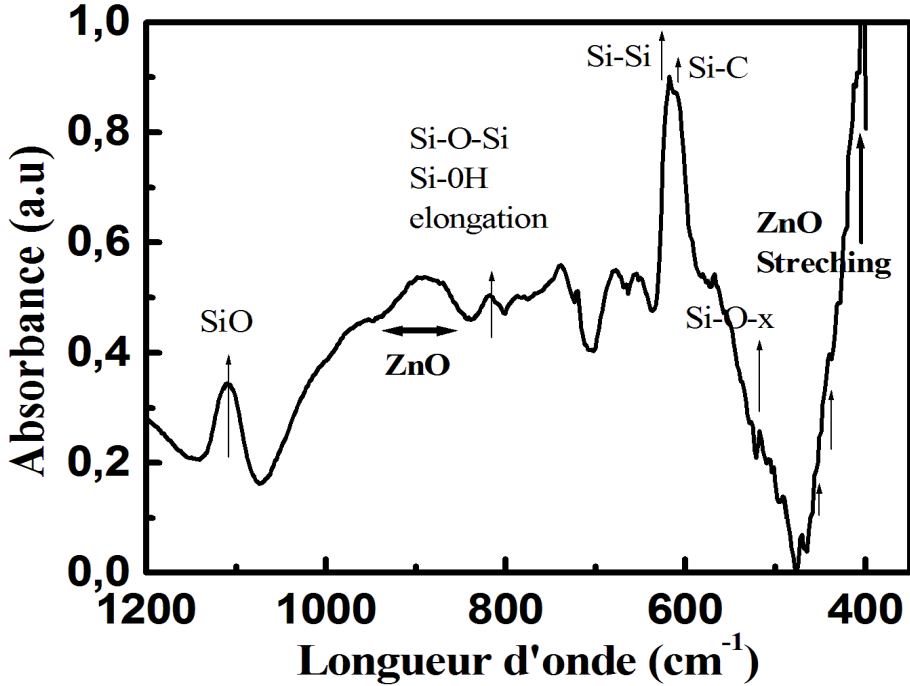
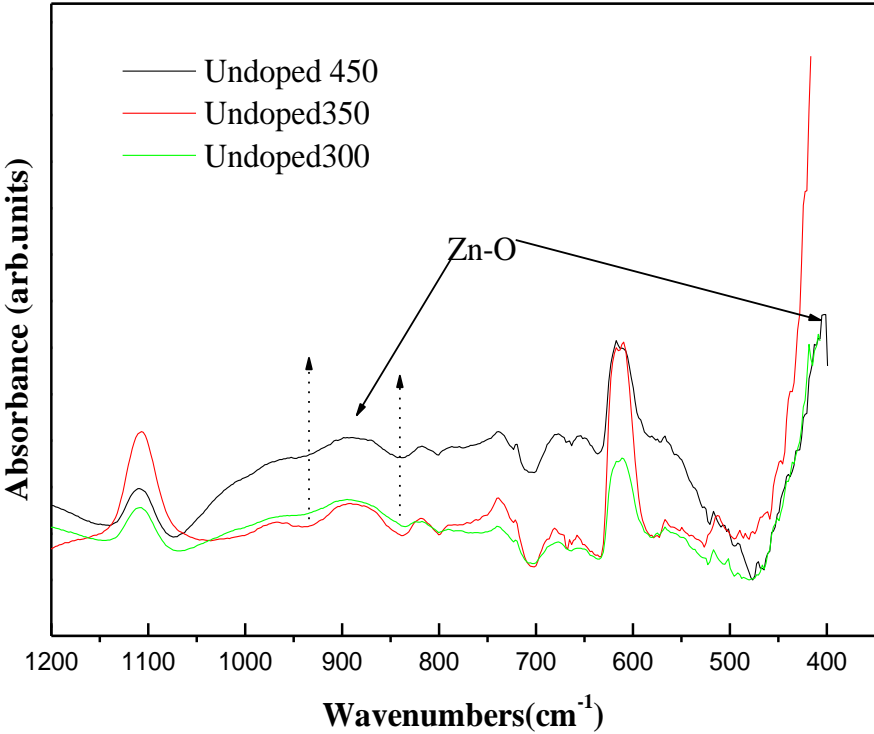
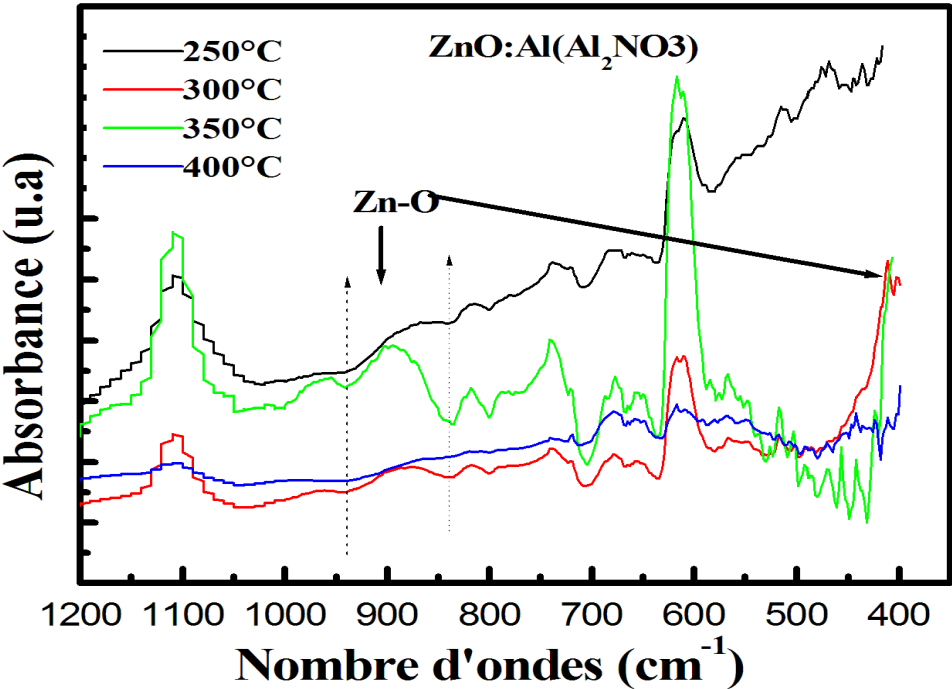


Figure D.6 : Spectre FTIR d'une Couche de ZnO non dopé déposé à 350°C

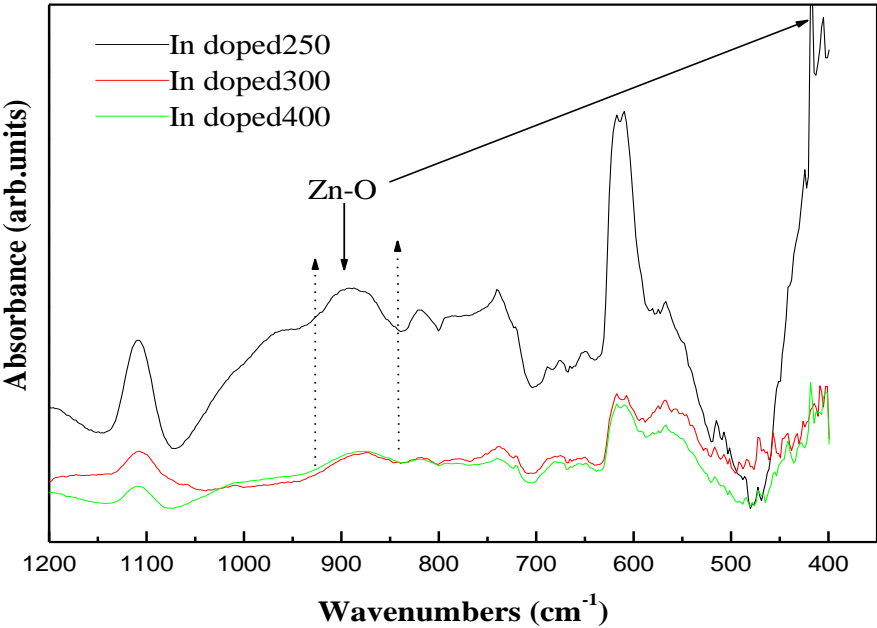


(a)

CHAPITRE D Résultats & Interprétations



(b)



(c)

Figure D.7: Spectre FTIR de Couches non dopées (a), dopées Al (b), dopées In(c), déposées à 250-400°C sur du silicium.

CHAPITRE D Résultats & Interprétations

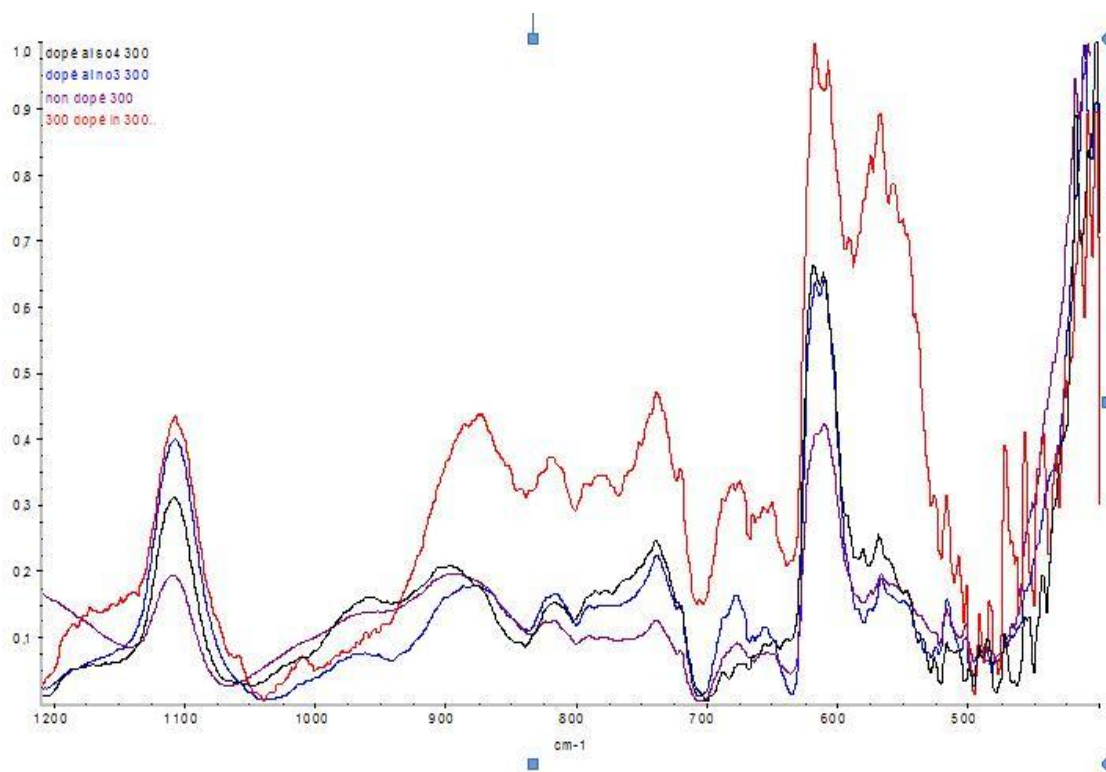


Figure D.8 : Spectre FTIR de Couches dopées Al, In et non dopées déposées à 300°C sur du silicium.

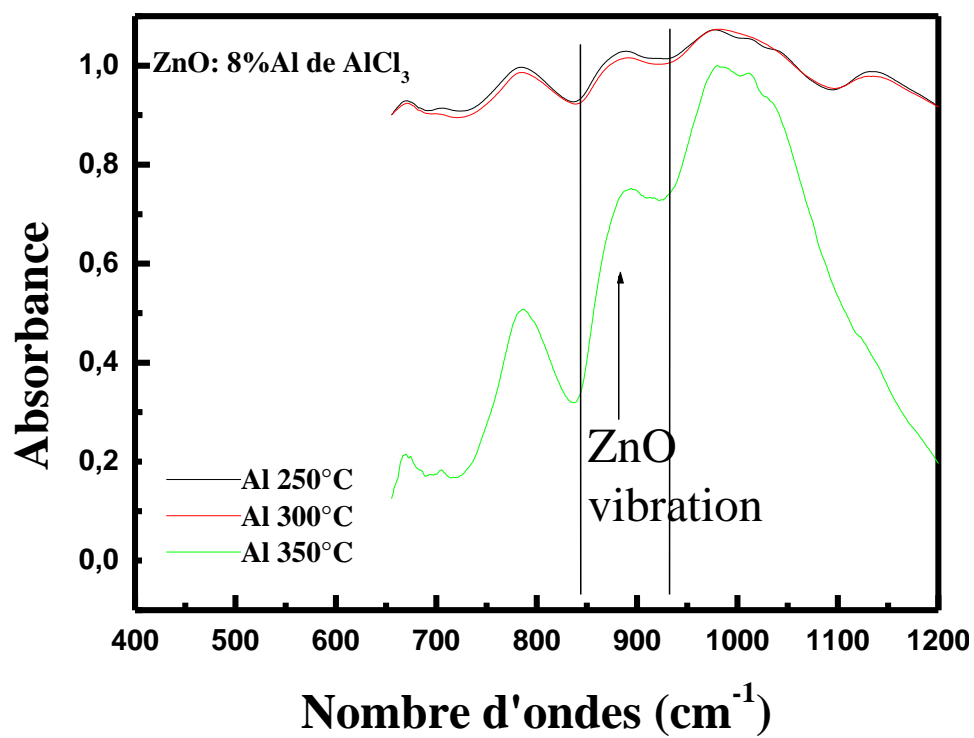


Figure D.9: Spectre FTIR de Couches dopées Al de (AlCl₃) déposées à 250-400°C sur du verre

CHAPITRE D Résultats & Interprétations

I.4 Propriétés structurales

Nous rapportons sur la **figure D.10** le spectre de diffraction de rayons X d'une couche de ZnO non dopée, déposée sur du verre à 350°C. On relève à partir de ce diagramme, la présence de plusieurs pics identifiés comme : (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004), (202) et (104) de la structure wurtzite. Ceci suggère que nos films sont de nature poly cristalline, de structure hexagonale wurtzite. Le pic (002) à cette température de dépôt est le plus intense.

I.4.1 Effet de la température de substrat et du type de dopant

La **figure D.11a** représente les spectres DRX des échantillons non dopés, déposés à différentes températures de substrat. Ce spectre, montre que la structure des films élaborés est très sensible à la température de substrat et à la nature du dopant (spectre de couches dopées à l'Indium à différentes températures de substrat **figure D.11b**). Sans tenir compte de la technique de croissance, il est généralement rapporté que les films de ZnO croissent aisément dans la direction (002) [106] qui correspond à une croissance suivant la direction « c » normal à la surface du substrat. Cette orientation préférentielle est due à la faible énergie de formation de ce plan [107] correspondant par la même, au plan le plus dense [108]. Pour l'ensemble de nos films, nous avons observé trois directions prépondérantes: [002], [100] et [101] d'intensités variables. En augmentant la température de substrat de 250 à 400°C, le pic (002) devient plus intense et plus fin, indiquant une amélioration de la qualité cristalline le long de l'axe c dans les couches non dopées. Les mêmes observations ont été rapportées dans la littérature [109]. La **figure D.12** montre que l'intensité et donc la taille des grains dans la direction (002) des films élaborés est sensible à la nature du dopage. En effet, pour des films déposés à 350°C, un dopage à l'Indium fait émerger le pic (002) **figure D.12a**, alors que pour le même taux de dopage à l'Aluminium fait diminuer son intensité **figure D.12b**. Ce comportement dépend de la taille de l'atome dopant et de sa position dans le réseau, à la température de dépôt correspondante.

CHAPITRE D Résultats & Interprétations

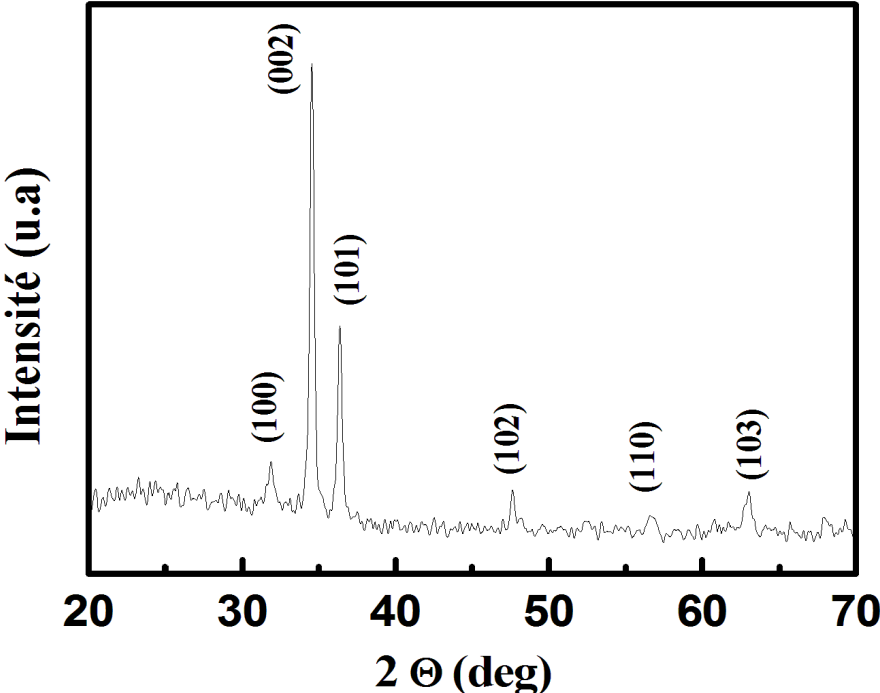
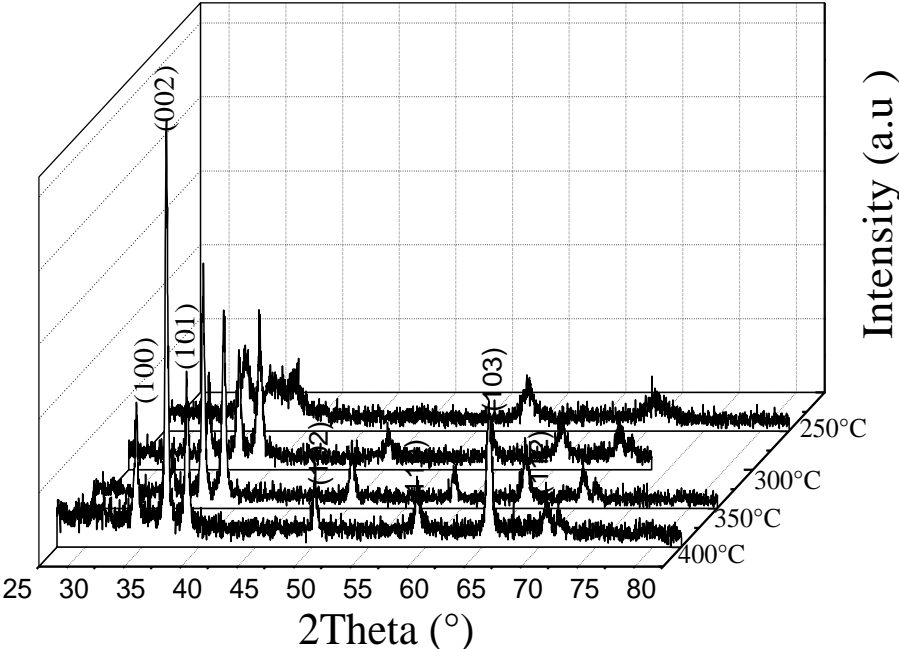
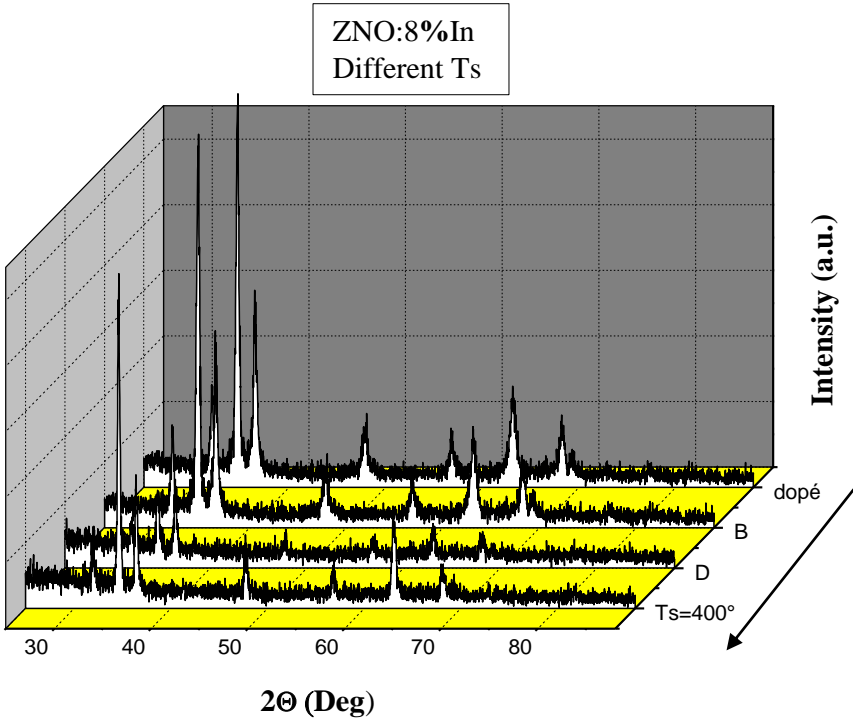


Figure D.10 : Spectre de DRX d'une couche de ZnO non dopée, déposée sur du verre à 350°C



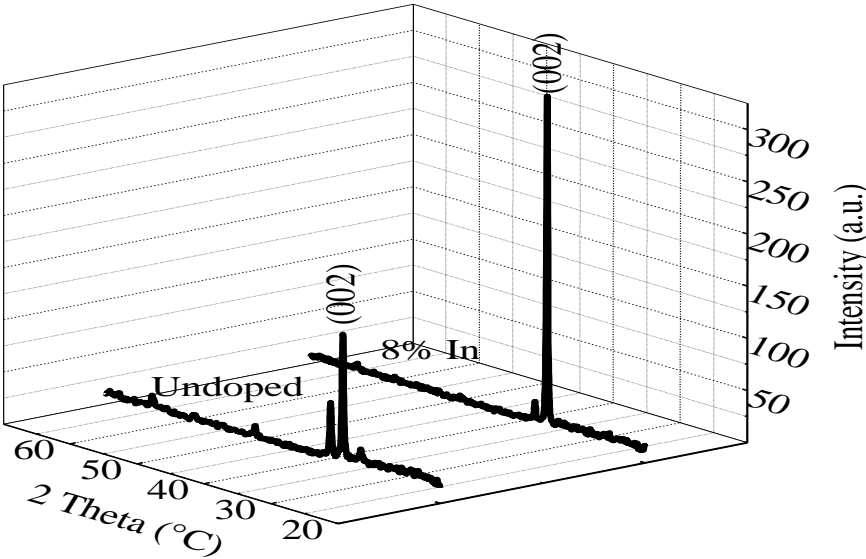
(a)

CHAPITRE D Résultats & Interprétations



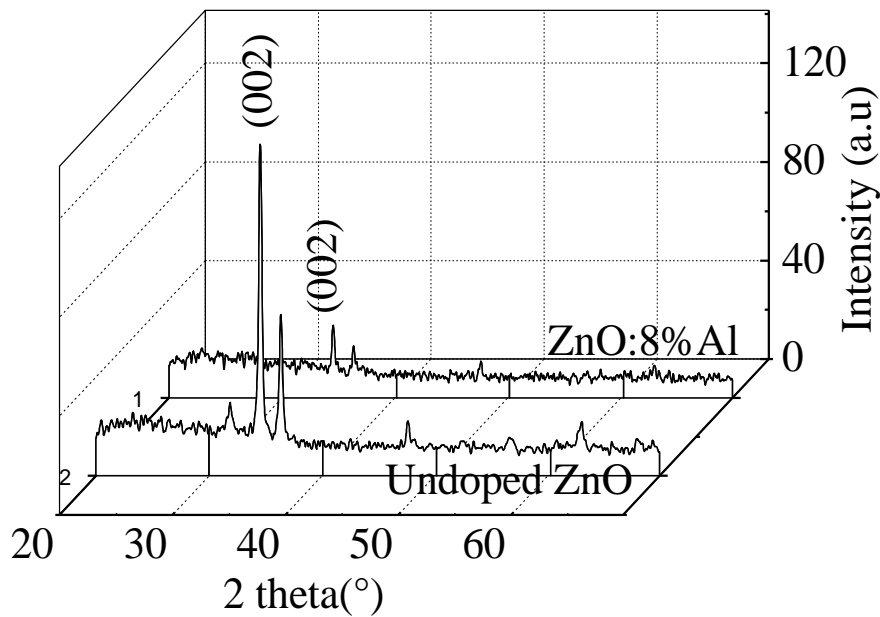
(b)

Figure D.11 : spectre de DRX de couches de ZnO déposées sur du verre à différentes températures de substrat, (a) non dopées, (b) couches dopées In.



(a)

CHAPITRE D Résultats & Interprétations



(b)

Figure D.12 : spectres DRX de couches ZnO déposées à 350°C non dopées et dopées Al (a). Non dopées et dopées In (b).

I.4.2 Paramètres et Taille des grains

Nous déduisons les valeurs des paramètres de maille a et c en utilisant l'expression de la distance inter-réticulaire (eq.C4) $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2+hk+k^2)+\frac{l^2a^2}{c^2}}}$ et les valeurs de d_{hkl}

rapportées dans les tableaux **D.1**, **D.2** et **D.3**. Notons que l'erreur sur les paramètres de maille a et c a été estimée à $\Delta a = \Delta b = \pm 10^{-5}$ Å

Rappelons que les valeurs d_{hkl} sont obtenues à la base de la loi de Bragg (eq.C2) et du relevé des angles de Bragg des spectres DRX.

Tableau D.1 : Paramètres de l'échantillon non dopé déposé à 350°C.

Echantillon	2θ (°)	d_{hkl} (Å)	FWHM	Taille- grain	Paramètres (Å)
Non dope Ts= 350°C		(Å)	2θ (°)	(Å)	a =3.2288 c =5.1635 c/a=1.599
Pic (100)	31,982	2,79615	n.a.	628	
Pic (002)	34,720	2,58163	0,319	610	
Pic (101)	36,524	2,45818	0,367	459	
Pic (102)	47,820	1,90056	n.a.	557	
Pic (110)	56,967	1,61519	n.a.	692	
Pic (103)	63,105	1,47206	n.a.	586	
Pic (200)	68,184	1,37425	n.a.	739	

CHAPITRE D Résultats & Interprétations

Tableau D.2 : Paramètres de l'échantillon dopé In déposé à 350°C.

Echantillon Dope In Ts =350°C	2θ (°) 2-Theta °	d _(hkl) (Å)	FWHM 2-Theta °	Taille- grain (Å)	Paramètres(Å) a =3.2551 c = 5.1809 c/a=1.591
Pic (100)	31,918	2,80159	0,260	860	
Pic (002)	34,598	2,59046	0,327	613	
Pic(101)	36,460	2,46231	0,268	617	
Pic(102)	47,800	1,90131	n.a.	----	
Pic110)	57,061	1,61276	n.a.	-----	
Pic(103)	63,059	1,47303	n.a.	539	
Pic(200)	68,201	1,37395	n.a.	-----	

Tableau D.3 : Paramètres de l'échantillon non dopé déposé à 400°C.

Echantillon	Obs. Max	d (Obs. Max)	FWHM	Taille grain	Paramètres(Å)
Non dopé Ts =400°C	2-Theta °	(Å)	2-Theta °	(Å)	a =3.2316 c =5.1787 c/a=1.602
Pic (100)	31,953	2,79863	0,265	640	
Pic (002)	34,613	2,58938	0,270	681	
Pic (101)	36,426	2,46454	0,314	621	
Pic (102)	47,714	1,90453	n.a.	751	
Pic (110)	56,845	1,61839	n.a.	773	
Pic (103)	62,976	1,47477	0,394	541	
Pic (200)	68,166	1,37457	n.a.	730	

Comparées aux valeurs de a et de c de la structure hexagonale würtzite de ZnO rapportées dans la littérature **Tableau D.4** : les paramètres de nos échantillons sont légèrement plus faibles dans les échantillons non dopés ce qui se traduit par une compression suivant la direction a et c, qui diminuent lorsque la température de dépôt augmente. Dans l'échantillon dopé Indium a est supérieure et c reste inférieure. Au regard de ces résultats nous pouvons dire que nos couches présentent de très faibles contraintes. L'effet du dopage sur la variation des paramètres de maille est plus important que celui dû à la température de dépôt.

CHAPITRE D Résultats & Interprétations

Tableau D.4 : Paramètres de maille de différents échantillons.

Hexagonal, würtzite	Echantillon Non dope Ts= 350°C	Echantillon Dope In Ts =350°C	Echantillon Non dopé Ts =400°C
a = 3.2499 Å c = 5.2060 Å c/a = 1.6019	a =3.2288 Å c =5.1635 Å c/a = 1.599	a =3.2551 Å c = 5.1809 Å c/a = 1.591	a =3.2316 Å c =5.1787 Å c/a = 1.602

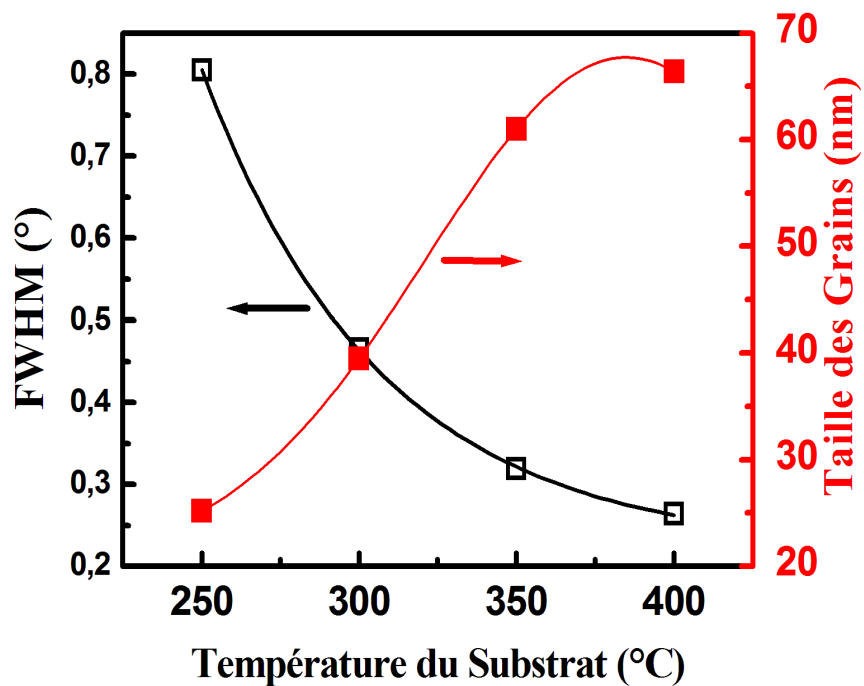
La valeur de la taille des grains dans la direction (002) des couches ZnO déposées a été déduite des spectres DRX à partir de la largeur à mi hauteur (FWHM) du pic (002) par le biais de la formule de Scherrer (eq.C3). Les valeurs obtenues sont consignées dans les **tableaux D.5** et **D.6**. La **figure D.13.a** illustre la variation de la largeur à mi hauteur (FWHM) du pic (002) et de la taille des grains en fonction de la température de substrat. La taille des grains varie de 25 à 70 nm ce qui suggère la nature nanocristalline de nos films. La diminution de la largeur FWHM et l'augmentation de la taille des grains, quand on augmente la température de substrat confirme l'amélioration de la cristallinité des films. La **figure D.13.b** montre, que la taille des grains relative au pic (002) augmente aussi bien pour les films dopés à l'Indium que les films non dopés, résultats en accord avec ceux rapportés dans la littérature [110].

Tableau D.5 : Taille des grains de ZnO:In, à différentes températures de substrat.

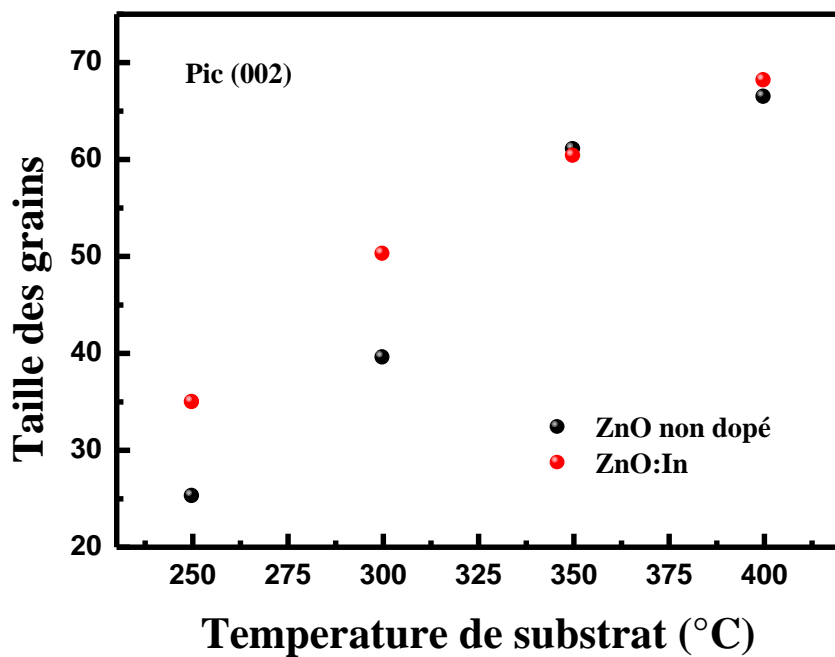
Nom de l'échantillon ZnO dopé In pic (002)	2θ (°)	d ₍₀₀₂₎ (Å)	FWHM 2θ (°)	Taille-grains (nm)
T _S =250°C	34,632	2,58799	0,502	34.9
T _S =300°C	34,720	2,58165	0,371	50.2
T _S =350°C	34,598	2,59046	0,327	61.3
T _S =400°C	34,613	2,58938	0,270	68.1

Tableau D.6 : Taille des grains de ZnO non dopé, à différentes températures de substrat.

Nom de l'échantillon ZnO non dopé pic (002)	2θ (°)	d ₍₀₀₂₎ (Å)	FWHM 2θ (°)	Taille-grains (nm)
T _S =250°C	34,620	2,58888	0,805	25.2
T _S =300°C	34,709	2,58246	n.a.	39.5
T _S =350°C	34,720	2,58163	0,319	60.8
T _S =400°C	34,630	2,58818	0,264	66.4



(a)



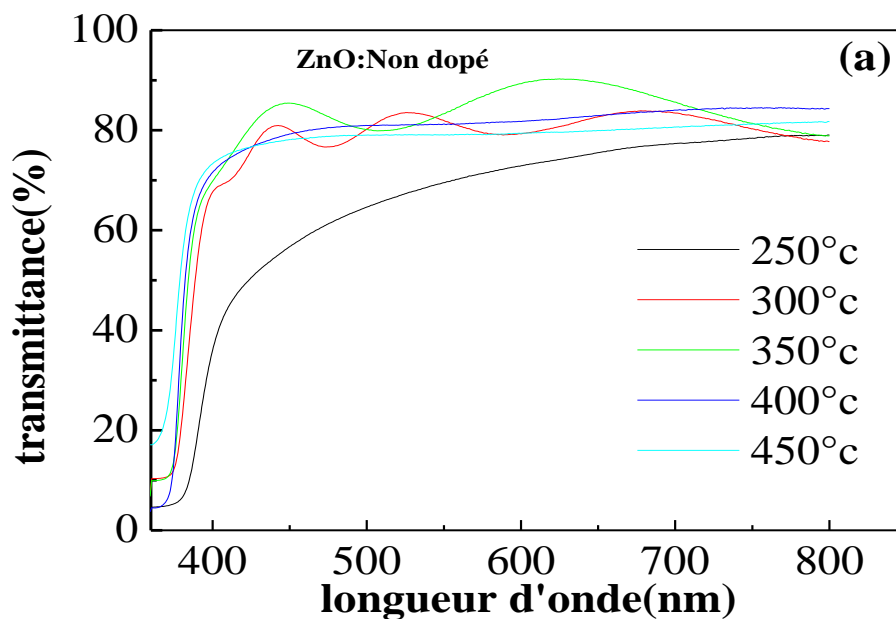
(b)

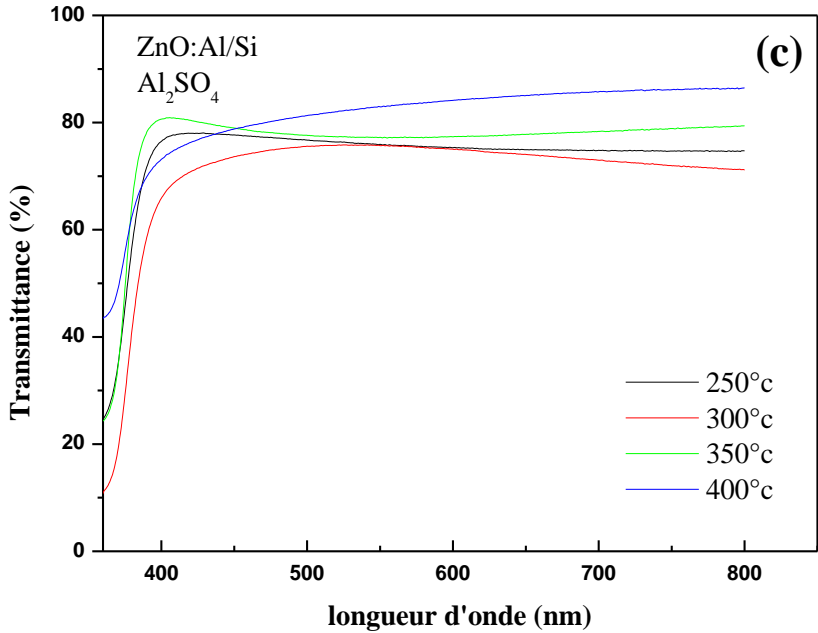
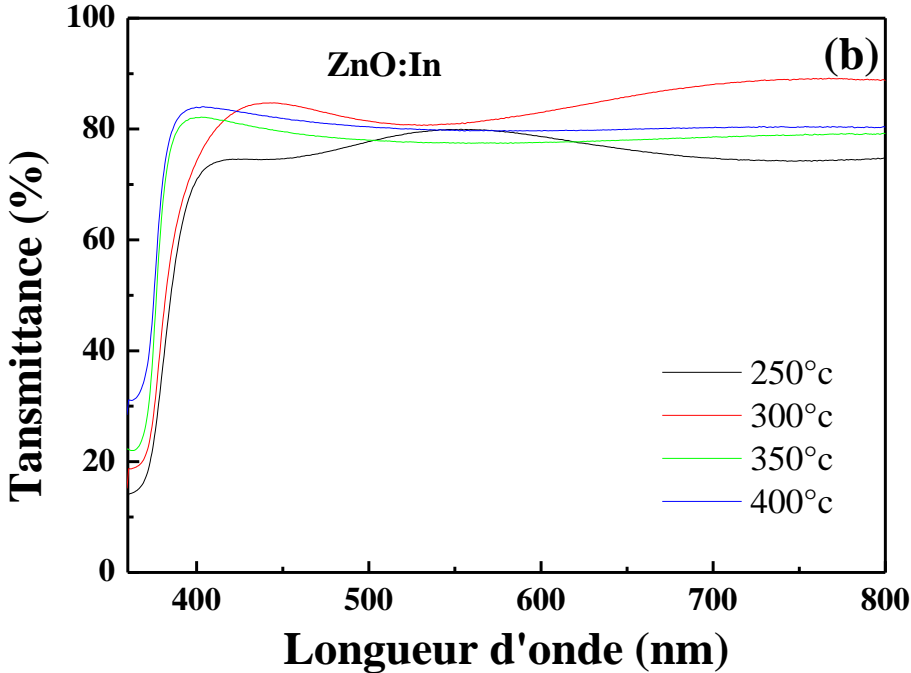
Figure D.13 : Evolution de la taille des grains et de la FWHM des films ZnO non dopés (a) Evolution de la taille des grains des films non dopés et dopés In (b) en fonction de la température de substrat.

I.5 Propriétés Optiques

I.5.1 Spectres de Transmittance

Le spectre de transmission UV-Visible du lot de films non dopés, déposés à différentes températures de substrat est représenté sur la **figure D.14a**. Excepté celui déposé à 250°C, tous les films exhibent une transparence élevée (environ 85%) dans la région visible 400-800°C. le niveau de transmittance est globalement insensible à la température de substrat, on relève, cependant un déplacement du front d'absorption vers les énergies élevées (nous en discuterons par la suite les conséquences). Cette caractéristique de transparence rend possible l'application de ces films, comme fenêtres frontales dans les dispositifs optoélectroniques. La présence de franges d'interférences dans leurs spectres suggère que les films deviennent plus homogènes et lisses en augmentant la température de substrat. **La figure D.14**, illustre les spectres de transmittance de films ZnO faiblement dopés In **D.14b**, dopés Al de Al_2SO_4 **D.14c** et dopés Al de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ **D.14d**. Pour les films dopés les franges d'interférences disparaissent prouvant que ces dépôts sont moins homogènes et leurs surfaces sont moins lisses que les films dopés.





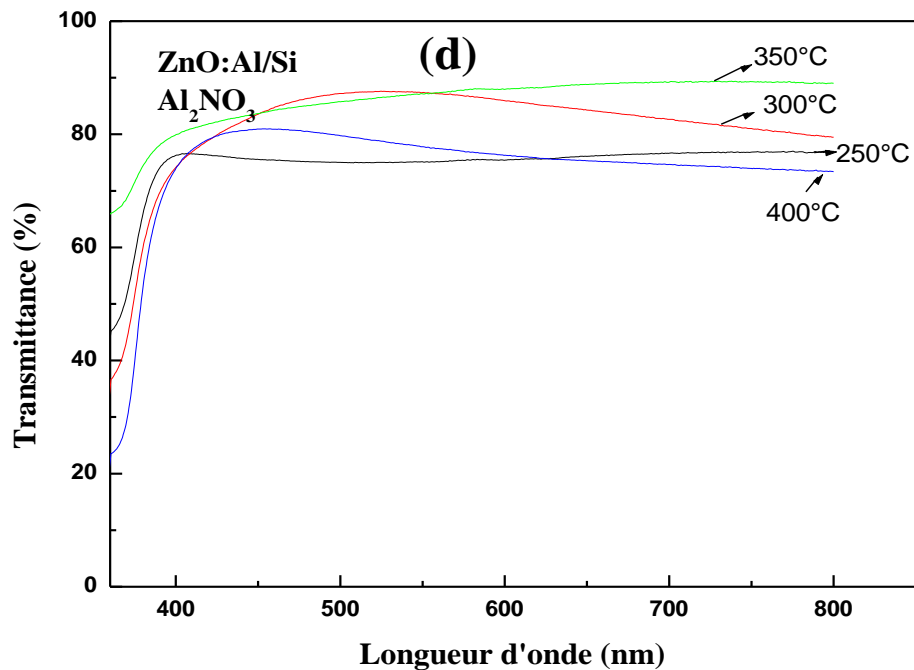


Figure D14 : spectres de transmission UV-Visible déposés à différentes températures de substrat de films (a) non dopés, (b) dopé In, (c) dopés Al de Al_2SO_4 et (d) dopés Al de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

I.5.2 Coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption α a été calculé (**figure D.15a**) à partir de la relation (eq.C5). Le tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ représenté sur la **figure D.15b** et correspondant au lot de films non dopés déposés à différentes températures de substrat permet d'atteindre les énergies du gap E_g correspondantes, à travers l'équation (eq.C6).

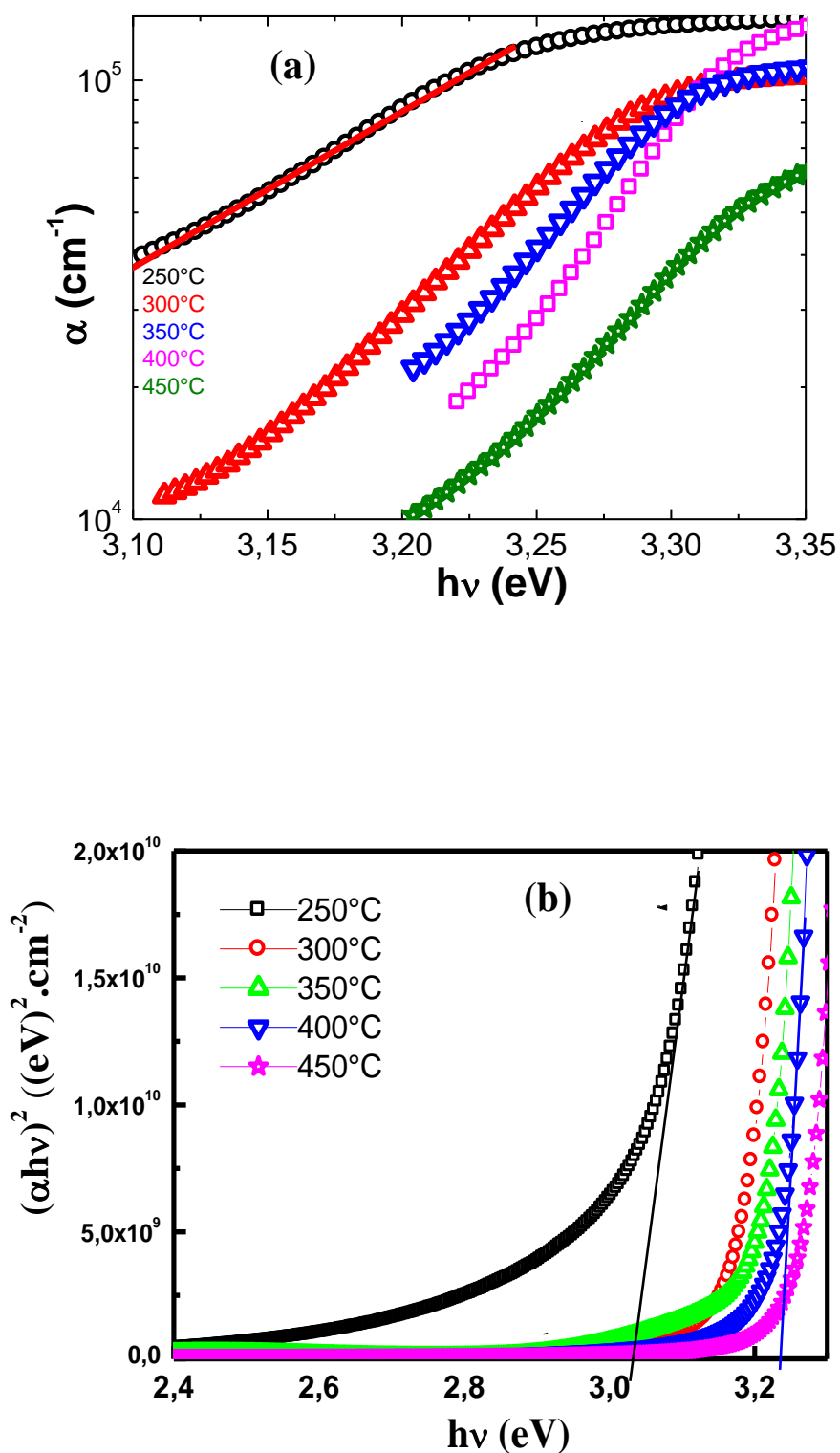


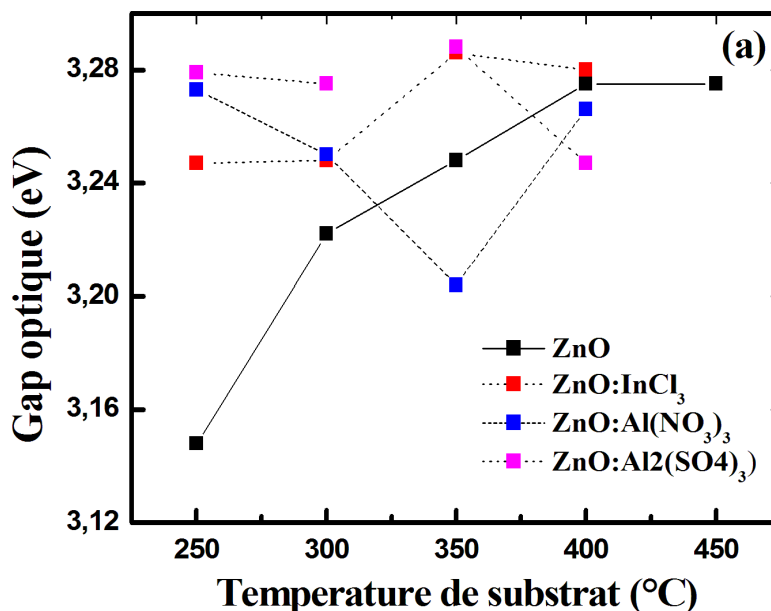
Figure D.15 : Coefficient d'absorption α (a) et graphique de $(\alpha \cdot h \cdot \nu)^2$ (b) en fonction de l'énergie du spectre électromagnétique, les courbes linéaires représentent l'extrapolation pour déduire la valeur de E_g .

CHAPITRE D Résultats & Interprétations

I.5.3 Energie du gap et énergie d'Urbach

L'énergie caractérisant le désordre, l'énergie d'Urbach a été calculée à partir de la relation (eq.C7). Le **figure D.16a** représente les valeurs du gap optique E_g pour quatre lots de films : intrinsèques, dopés à l'indium et à l'aluminium (Al provenant de deux sources différentes). La variation de E_g en fonction de la température de substrat est la plus sensible dans le cas du lot de films non dopés où E_g augmente de 3.15 à 3.28 eV lorsque T_s augmente de 250 à 400°C. Pour tous les autres lots de films dopés, la variation reste faible.

La **figure D.16b** montre la variation de l'énergie du gap optique E_g et de l'énergie d'Urbach E_U en fonction de la température de substrat T_s . En augmentant T_s de 250 à 400°C l'énergie E_g croît de 3.15 à 3.28 eV alors que E_U décroît de 0.11 à 0.067eV. La diminution de E_U avec l'augmentation de T_s est en bon accord avec les résultats d'analyse de DRX (**figure D.13**) qui ont montré une amélioration de la structure cristalline des films. L'élargissement du gap optique avec l'augmentation de T_s est dû, dans un premier temps, à la réduction de la largeur des queues de bande et dans un deuxième temps, à l'augmentation de la concentration des électrons libres (décalage du front d'absorption vers les plus faibles longueurs d'onde **figure D.14a**), en accord avec l'effet de Moss- Burstein [111]. Comme déduit de l'analyse XRD, l'augmentation de la température de substrat entraîne une meilleure cristallinité i.e. une faible concentration de défauts pièges ou de recombinaison. Par conséquent, la concentration des charges libres (électrons) dans le réseau cristallin du film est augmentée.



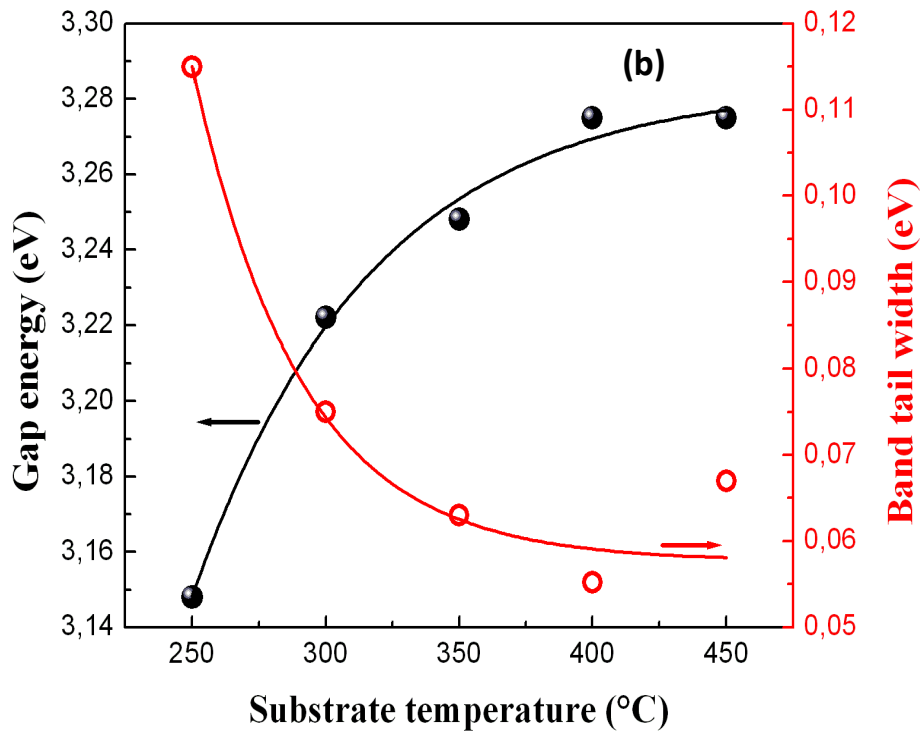


Figure D.16: Gap optique de films ZnO intrinsèques, dopés Al, dopés In (a); énergie du gap E_G et d'Urbach E_U dans le cas d'un lot de films non dopés (b) à différentes températures de substrat de 250-450°C.

I.5.4 Indice de réfraction

L'indice de réfraction optique déterminé par ellipsométrie est représenté sur la **figure D.17** pour quatre lots d'échantillons. Chaque lot comprenant quatre échantillons (quatre températures T_s) correspond à un type de dopage différent (non dopé, dopé Al ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$), dopé Al Al_2SO_4 et dopé In). Notons que ces films sont faiblement dopés. Nous observons sur la **figure D.17** une augmentation de l'indice avec la température de substrat pour les couches dopées In de 250 à 400°C et une augmentation à partir de 350°C pour les non dopés. Ce qui est conforme à l'amélioration de la cristallinité de ces films avec T_s .

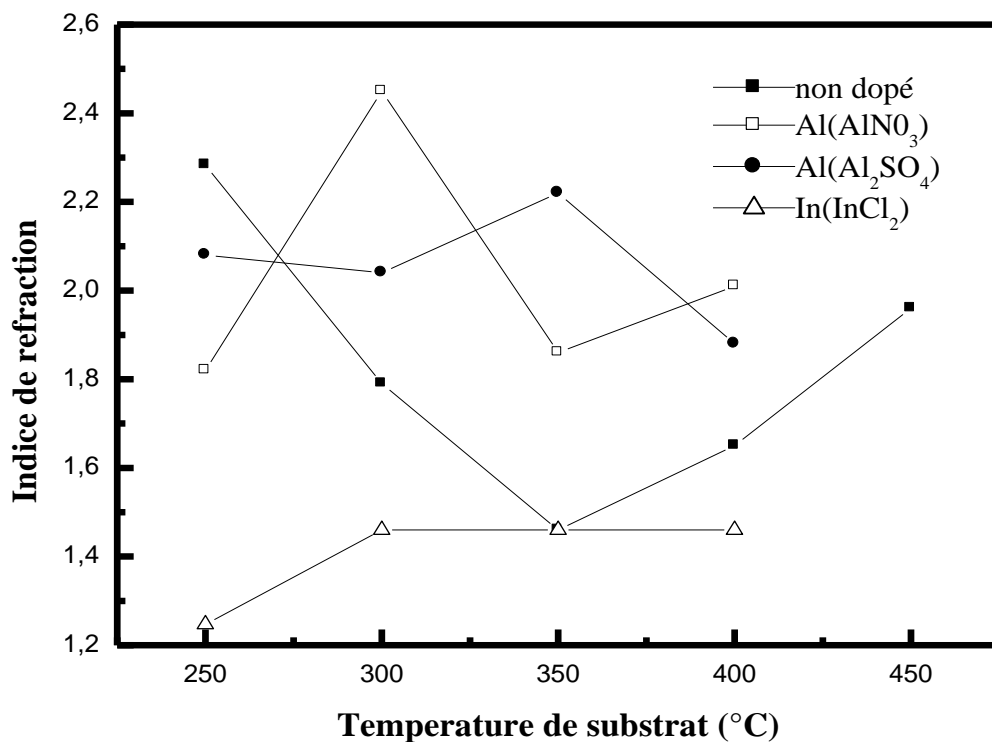


Figure D.17 Evolution du coefficient de réfraction en fonction de la température de substrat pour les trois sources de dopant : $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, (InCl_3) et non dopé

I.6 Les propriétés électriques

Les mesures de conductivité électrique et de sensibilité à la lumière (photoconductivité) sont effectuées sur des échantillons de ZnO déposés sur des substrats en verre. ZnO est un semi-conducteur à grand gap, quelque soit la technique de dépôt des couches minces, leur conduction est intrinsèquement de type n à cause de défauts natifs tels que, le Zinc en interstice noté Zn_i et les vacances d'oxygène notées V_O .

I.6.1 Conductivité électrique sous obscurité

I.6.1.1 Technique des deux pointes

▪Echantillons non dopés et faiblement dopés (0.4% en poids) :

La **figure D18** montre la conductivité électrique σ pour quatre lots de quatre films chacun, déposés à la température T_s : intrinsèques, dopés indium, dopés aluminium de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ et de Al_2SO_4 . Exceptés le cas des films dopés Al de Al_2SO_4 pour lesquels la conductivité décroît et le cas des films non dopés pour lesquels elle croit avec T_s , la conductivité des films dopés indium augmente avec T_s sauf à 400°C , alors que ceux dopés à l'Al de $(\text{AlNO}_3)_3$ présentent un maximum à 400°C . L'augmentation de la conductivité des films intrinsèques avec la température de substrat (T_s) rejoint le résultat de l'augmentation de la taille des grains des films et l'amélioration de leur cristallinité présentée dans la partie caractérisation structurale.

CHAPITRE D Résultats & Interprétations

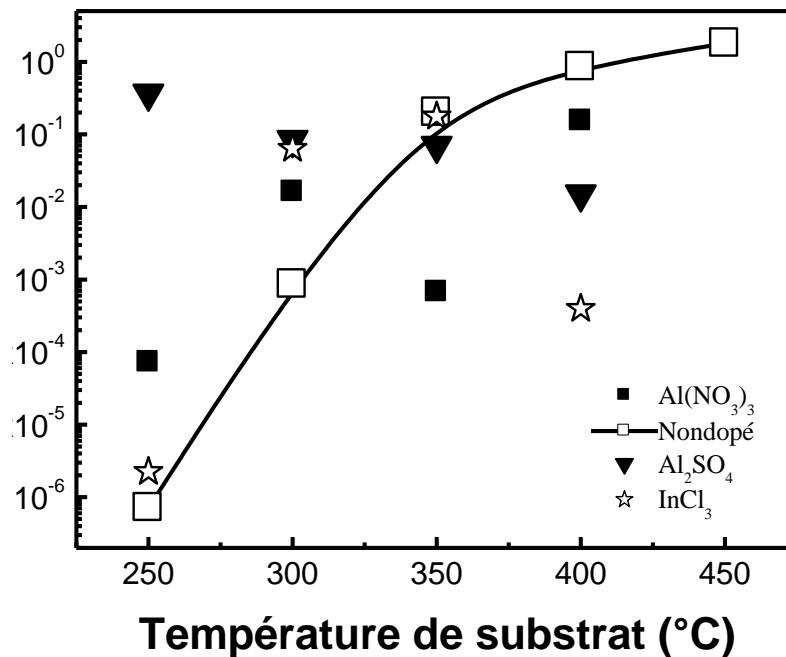


Figure D.18: Conductivité électrique de quatre lots d'échantillons obtenus par la technique des 2 pointes.

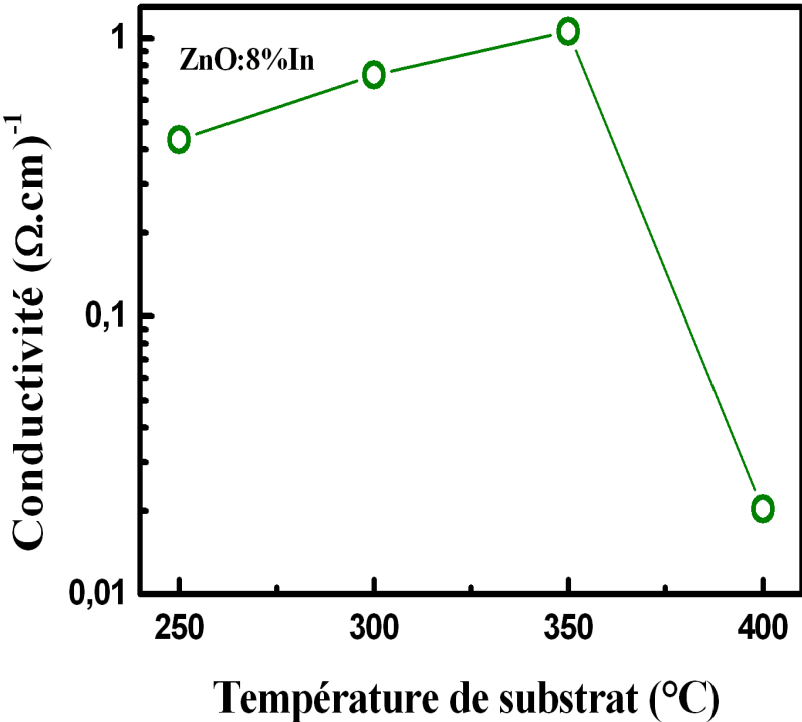
I.6.1.2 résultats de mesure par effet Hall

-Echantillons fortement dopés : ZnO: 8% In

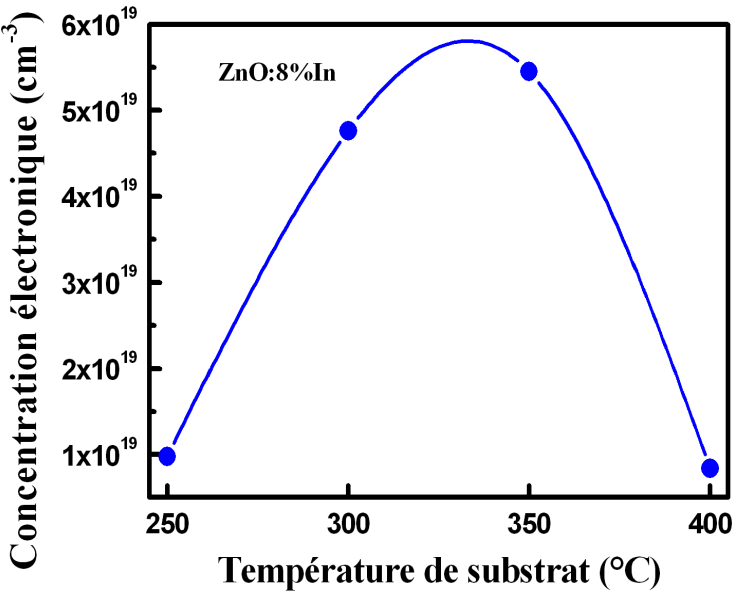
- ❖ Tout comme les films faiblement dopés Indium, la conductivité des films fortement dopés Indium **figure D.19a**, est maximale (résistivité minimale) pour l'échantillon déposé à $T_s=350^\circ\text{C}$, température à laquelle la concentration électronique est maximale aussi **figure D.19b**. Cependant la mobilité est la plus faible dans les films déposés à haute température **figure D.19c**. le comportement de σ suit la variation de n et de μ à la fois, conforme à la relation : $\sigma = q.n.\mu$ (figure D.19d).

Les résultats de ces mesures sont consignés dans le tableau récapitulatif **Tableau D.7a**.

CHAPITRE D Résultats & Interprétations



(a)



(b)

CHAPITRE D Résultats & Interprétations

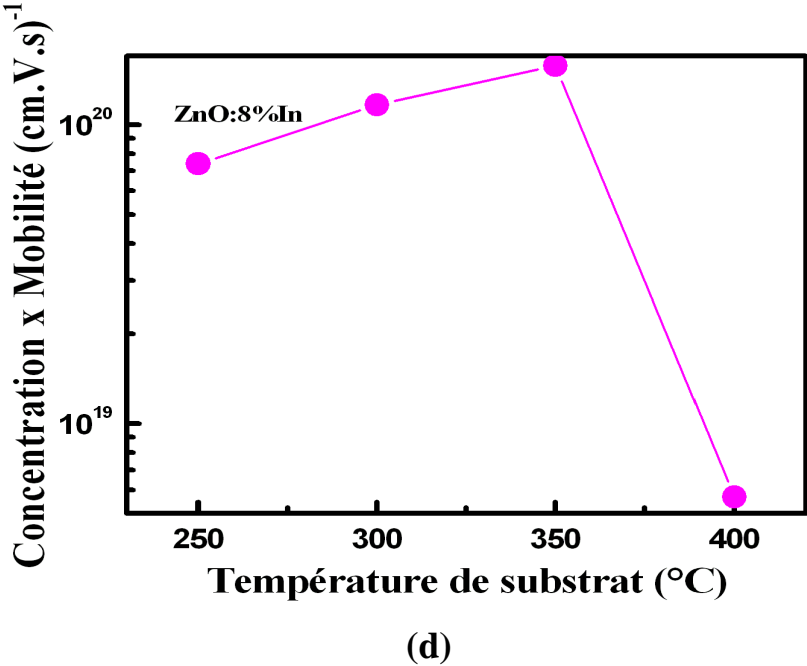
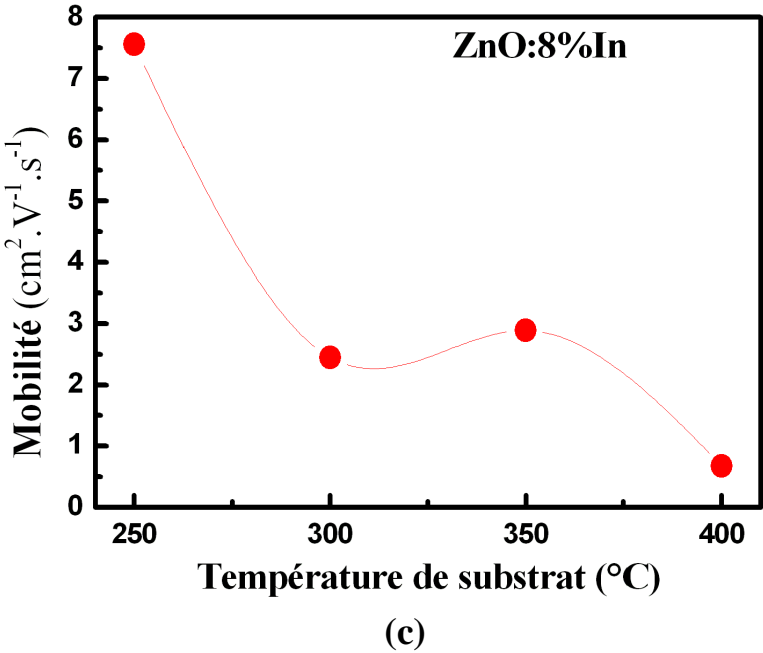


Figure D.19: Conductivité (a), Mobilité (b), Concentration électronique (c) et le produit $n.\mu$. (d), pour quatre échantillons déposés chacun à une température de substrat 250, 300,350 et 400°C.

CHAPITRE D Résultats & Interprétations

Tableau D.7a : Récapitulatif des épaisseurs et résistivités des films fortement dopés In.

Mesures par effet Hall et Van Der Pauw Ech fortement dopés InCl ₃	Epaisseurs (nm)	Resistivité (Ωcm)
ZnO-8%In Ts=400°C	166	1,10E+00
ZnO-8%In Ts=350°C	230	3,96E-02
ZnO-8%In Ts=300°C	479	5,36E-02
ZnO-8%In Ts=250°C	476	8,44E-02

En résumé

Les films faiblement dopés se sont avérés résistifs parfois largement plus résistifs que ceux non dopés. Les films fortement dopés à l'Indium se sont avérés meilleurs conducteurs comparés à ceux dopés à l'aluminium pour le même taux de dopage (8%) (voir tableau D.7b). Ceci peut s'expliquer par le fait que le processus de dépôt n'a pas permis aux atomes d'occuper leur place de dopant dans le réseau. En Substitution de l'atome de Zinc pour l'Indium par exemple.

Tableau D.7b : Récapitulatif des épaisseurs et résistivités des films fortement dopés Al.

Mesures par effet Hall et Van Der Pauw Ech fortement dopés AlCl ₃	Epaisseurs (Å)	Resistivité (Ωcm)
ZnO-8%Al Ts=400°C	790	8,41E+00
ZnO-8%AlTs=350°C	1600	5,12E+03
ZnO-8%AlTs=300°C	2750	1,12E+02
ZnO-8%Al Ts=250°C	2990	1,92E+02

I.6.1.3 Mesures des quatre pointes

Indépendamment de leur température de dépôt T_s , de leur taux et de leur type de dopant, la technique des quatre pointes nous a permis de classer les échantillons selon la valeur de leur résistivité en deux séries. La série d'échantillons dénommée ZnO_{HR} de résistivité élevée (24 Ω à 5 KΩ) relativement aux échantillons (dopés 8%In) ZnO_{LR}, de faibles résistivités (3×10^{-2} Ω à 1 Ω). Notons que ces deux séries seront étudiées plus loin en photoluminescence.

CHAPITRE D Résultats & Interprétations

I.6.2 Evolution du courant (conductivité) en fonction de la température de mesure

I.6.2.1 effet de l'éclairement

A partir des mesures de courant-température (I-T) **figure D.20**, en configuration coplanaire et sous vide nous avons déduit les évolutions correspondantes du courant (conductivité $\sigma(T)$) sous obscurité et sous éclairage. Le courant (la conductivité) augmente de la température l'ambiante à 120°C. Parmi les trois échantillons éclairés, seul, celui dopé Al de Al_2SO_4 présente une grande sensibilité à la lumière blanche: son courant passe de ($4 \cdot 10^{-7}$ à 10^{-4} A) à hautes températures. Celui non dopé et celui dopé Al de $\text{Al}_2(\text{NO}_3)_3$ sont moins sensibles. Les énergies d'activation sont déduites de $\sigma(T)$ à travers I(T) (eq.C15). On observe sur la **figure D.20** que l'évolution de l'énergie d'activation varie de manière différente pour les trois sources utilisées. Les valeurs obtenues sont notées sur le graphe (0.03 à 0.11eV), Les conductivités varient de (10^{-1} à $24 (\Omega\text{cm})^{-1}$), tous échantillons confondus.

La valeur de l'énergie d'activation de la conductivité électrique de $\sim 0,09\text{eV}$ pour le ZnO non dopé, augmente jusqu'à 0.11eV pour un faible dopage en $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ mais, à l'inverse, elle diminue jusqu'à 0.03eV pour un faible dopage à $(\text{AlNO}_3)_3$. Ce résultat montre que le type de la source utilisée comme dopant est un facteur important dans le déplacement du niveau de fermi et par conséquent de la valeur de l'énergie d'activation. La valeur maximale de l'énergie d'activation trouvée dans le cas de nos échantillons est de l'ordre de 0.18 eV. Cette valeur obtenue pour la source dopante $\text{In}(\text{Cl})_3$ (faiblement dopé), est très inférieure à la moitié du gap de ZnO (3.28 eV), ce qui indique que les films sont bien de type n.

Tableau D.8 : Récapitulatif des valeurs de conductivité et énergie d'activation.

Echantillons	Conductivité $\sigma(T)$ ($\Omega.\text{cm}$) ⁻¹	Energie d'activation Ea (eV)
ZnO non dopé Ts=400°C	10 - 23	0.09
ZnO:0.4% Al $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ Ts=350°C	23.5 - 31	0.03
ZnO :0.4% Al $\text{Al}_2(\text{SO})_4$ Ts=300°C	0.04 à 13	0.11
ZnO:0.4% In InCl_3 Ts=350°C	0.01 - 10	0.18

CHAPITRE D Résultats & Interprétations

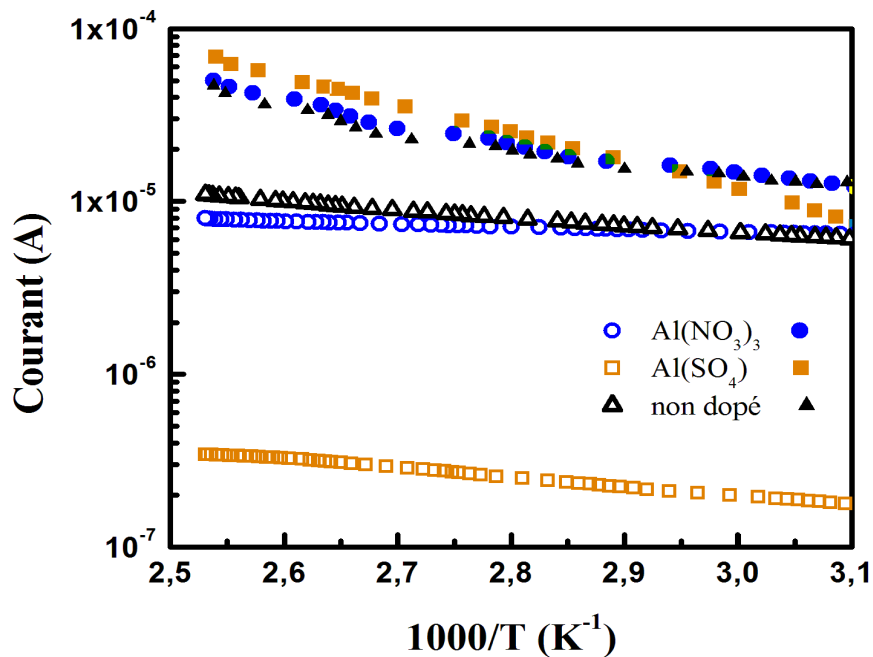


Figure D.20: Courant-Température en fonction de $1000/T$, les symboles pleins sont relatifs à l'effet de l'éclairage.

- **Remarque**

Au cours des mesures de courant-température (conductivité-T), nous avons remarqué un phénomène important : l'échantillon dopé Al de Al_2SO_4 apparaît comme le moins bon conducteur parmi tous les échantillons. Sous l'effet de l'éclairage il devient le meilleur conducteur, même après obscurité voir **figure D.21**. L'effet de la lumière apparaît comme un recuit optique pour cet échantillon.

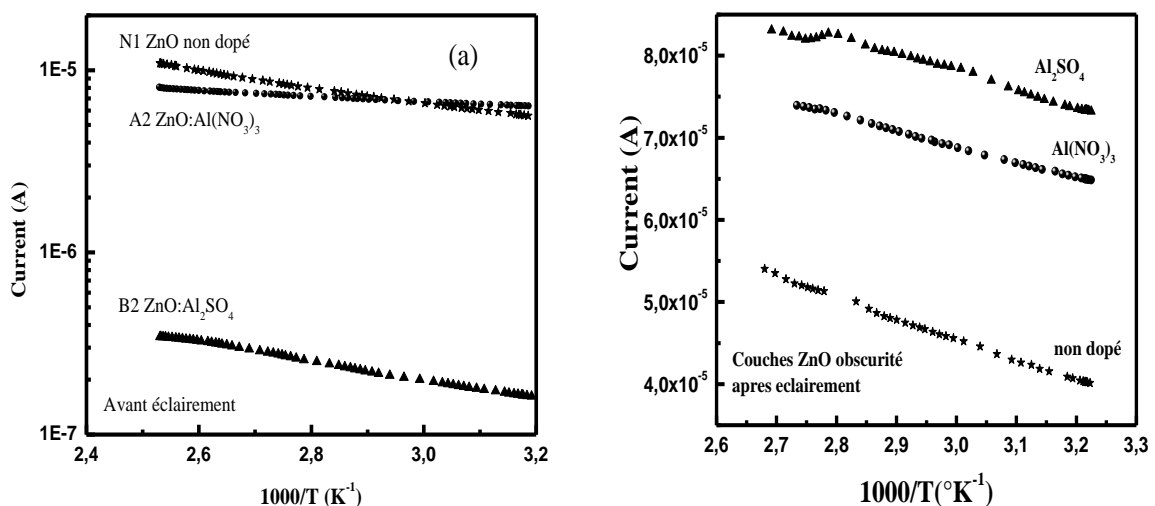


Figure D.21: Courant-Température en fonction de $1000/T$ pour ZnO non dopé et dopé Al avant et après éclairage.

CHAPITRE D Résultats & Interprétations

- **En résumé**

Les résultats de mesures de conductivité sont très dépendants de la méthode d'élaboration des couches. De plus l'influence de la température de substrat est déterminante. La nature du dopant, le type de la source dopante, les impuretés existantes, la microstructure (du point de vue hauteur des barrières de potentiel entre les grains) sont des paramètres qui affectent directement les conductivités des couches et donc influent sur leur propriétés optoélectroniques. Le transport dans les couches minces de ZnO dépend de la présence des défauts, en particulier, les lacunes d'oxygène, le Zinc interstitiel et les impuretés (dopants). En effet, ces trois types de défauts sont responsables de la variation des porteurs libres et par conséquent de la conductivité. La taille et les joints de grains influent également sur la mobilité des porteurs et donc sur la conductivité électrique. Nous pouvons à ce stade, évoquer le rôle non moins important que joue la présence incontrôlée et inévitable de l'oxygène (par adsorption et autres) dans les films au cours des différentes méthodes de dépôts ce qui expliquerait certaines valeurs élevées de résistivités dans des films sensés être dopés.

I.7 Interprétation des résultats de Photoluminescence

Nous avons caractérisé par photoluminescence (PL), des couches minces de ZnO de résistivité variables (10^{-2} - $5 \cdot 10^3 \Omega \text{ cm}$). Les films de haute résistivité n-ZnO_{HR} (non dopé ou faiblement dopé) et de faible résistivité n-ZnO_{LR} (dopé : In 8 wt. %)), présentent des comportements d'émission particuliers pour des valeurs particulières de résistivité et de qualité cristalline (au vu de la taille de leur grains et leur spectre DRX). Nous observons que La PL dépend également de la température de substrat.

La figure D.22 montre le spectre de (PL), à la température ambiante, de films ZnO_{HR} et ZnO_{LR} obtenus dans les mêmes conditions, à des températures de substrat variables. Pour tous les échantillons, le spectre (PL) révèle un comportement de luminescence typique de ZnO avec deux émissions principales. Celle du proche infrarouge (UV) émergeant à ~ 382 nm, caractéristique de l'émission des niveaux proches des bords de bandes (near band-edge emission (NBE)) et celle des niveaux profonds (deep level emission (DLE)) s'étendant dans la région du visible, autour de 410-550 nm et correspondant aux défauts intrinsèques. Le spectre (PL) montre que les émissions UV (382 nm-3.246 eV) et bleu (432-nm-2.87 eV) sont les principales émissions de nos films ZnO préparés par spray ultrasonique. Deux autres larges émissions (dans le vert) (520 nm-2.38 eV) puis à (470nm-2.638 eV) sont également observées. Il est convenu que l'émission UV est due à la recombinaison directe des excitons libres [112], correspondant à la transition électronique bande à bande alors que la bande d'émission dans le visible est attribuée à la recombinaison radiative sur les centres de défauts. Lin and al et Bylander and al attribuent son origine à l'émission des défauts ponctuels intrinsèques de ZnO tels que V_O, O_{Zn}, V_{Zn}, Zn_i, O_i, [113].

Le mécanisme de l'émission bleu, dans les films de ZnO n'est toujours pas élucidée, cependant, la forte émission bleu (432nm) observée dans les films ZnO_{LR} est probablement due au Zinc interstitiel Zn_i et/ou aux vacances de l'oxygène [114] (ce qui expliquerait la faible

CHAPITRE D Résultats & Interprétations

valeur de la résistivité des films ZnO_{LR} dont la concentration électronique est proche de ($n \sim 8 \cdot 10^{18}$ à $5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$). Voir **Tableau D.10**.

L'émission dans le vert à 520 nm a été attribuée, par plusieurs auteurs à l'anti-site d'oxygène O_{Zn} [115]. Notons que le maximum d'intensité du pic à 520 nm apparaît pour le film ZnO_{HR1} (le plus résistif, Voir **tableau D.9**).

A partir de la **figure D.22**, nous pouvons remarquer que l'intensité de l'émission UV augmente lorsque la résistivité du film augmente. Le pic NBE (UV) le plus intense est observé pour le film le plus résistif ($n\text{-ZnO}_{\text{HR1}}$; 4.9 K Ω) (**Figure D.22a**). De plus, ce film possède la taille des grains la plus élevée comme reporté dans le **Tableau D.10**. Par conséquent, pour le film le plus résistif, l'émission principale se trouve dans la région UV (382 nm) accompagnée d'une émission de la transition sub-bande (DLE) diffuse et aplatie, alors que pour les films les moins résistifs (dopées-In (**figure D.22b**)) c'est l'émission dans le bleu à 432 nm qui présente un maximum d'intensité (PL). On ne note pas de variation de l'intensité de l'émission 432 pour les échantillons ZnO_{HR2} et ZnO_{HR3} (**figure D.22a**). Cette caractéristique serait due à l'augmentation des centres de défauts lorsque la taille des grains diminue. En outre, le spectre PL (**figure D.22a**), montre que l'émission vert-orange (520 nm) décroît lorsque la résistivité des films décroît (taille des grains décroît). Là de nouveau, le maximum d'intensité (PL) est observée pour le film ZnO le plus résistif (**Figure D.22a**), cette caractéristique serait due à une nouvelle réorganisation de surface et donc à une diminution de défauts de surface dans les films de ZnO .

L'effet de la température de dépôt sur l'intensité du pic des films de faibles résistivité ZnO_{LR} est décrite en **figure D.22b**. Le spectre de PL montre clairement la variation de l'intensité du pic en fonction de la température de substrat. Il montre, premièrement, que l'émission centrée à 432 nm est la principale émission et son intensité atteint le maximum à la température de dépôt de 300°C, qui correspond au film de résistivité $5.36 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$, puis décroît lorsque la température est de 250°C, 350°C et 400°C. Le même comportement est observé pour les pics centrés à 382 nm, 472 nm et 520 nm. De plus, on relève que la plus importante variation de l'intensité des pics PL apparaît dans l'intervalle de température 300°C-400°C. L'autre caractéristique intéressante, est observée pour le pic PL centré à 520 nm dont l'intensité ne varie pas significativement avec la température de dépôt. Ces résultats montrent, un comportement totalement différent entre les films de ZnO faiblement et fortement résistifs préparés par la méthode de dépôt décrite dans ce travail.

Dans la **figure D.23**, nous représentons l'évolution de l'intensité du pic à 382 nm et à 432 nm (I_{382} , et I_{432} respectivement) en fonction de la résistivité des films de ZnO . On observe que ($I_{\text{pl } 382}$) de l'émission UV est dominant pour les films de résistivité supérieure à 1 $\Omega \text{ cm}$, l'intensité PL de la bande UV est supérieure à la bleu, alors que le ($I_{\text{pl } 432}$) de l'émission bleue est dominant pour des faibles résistivités à partir de 10^{-2} à 1 $\Omega \text{ cm}$. une intéressante caractéristique est que pour une résistivité de 1 $\Omega \text{ cm}$ l'intensité de la photoluminescence de l'émission UV et bleue sont les mêmes. Ce comportement indique le rôle prépondérant de la résistivité des films, en d'autres termes, celui de la concentration des porteurs libres, leur mobilité, sur la position et l'intensité du pic de photoluminescence.

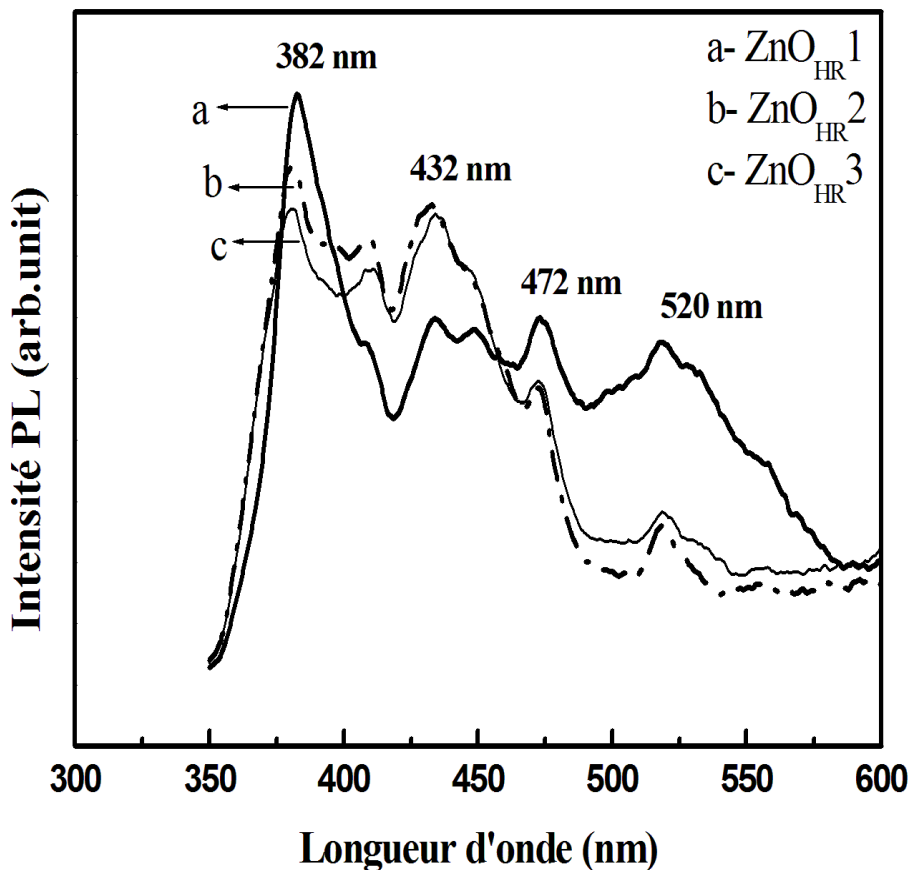
CHAPITRE D Résultats & Interprétations

Tableau D.9 : Caractéristiques des échantillons résistifs ZnO_{HR}

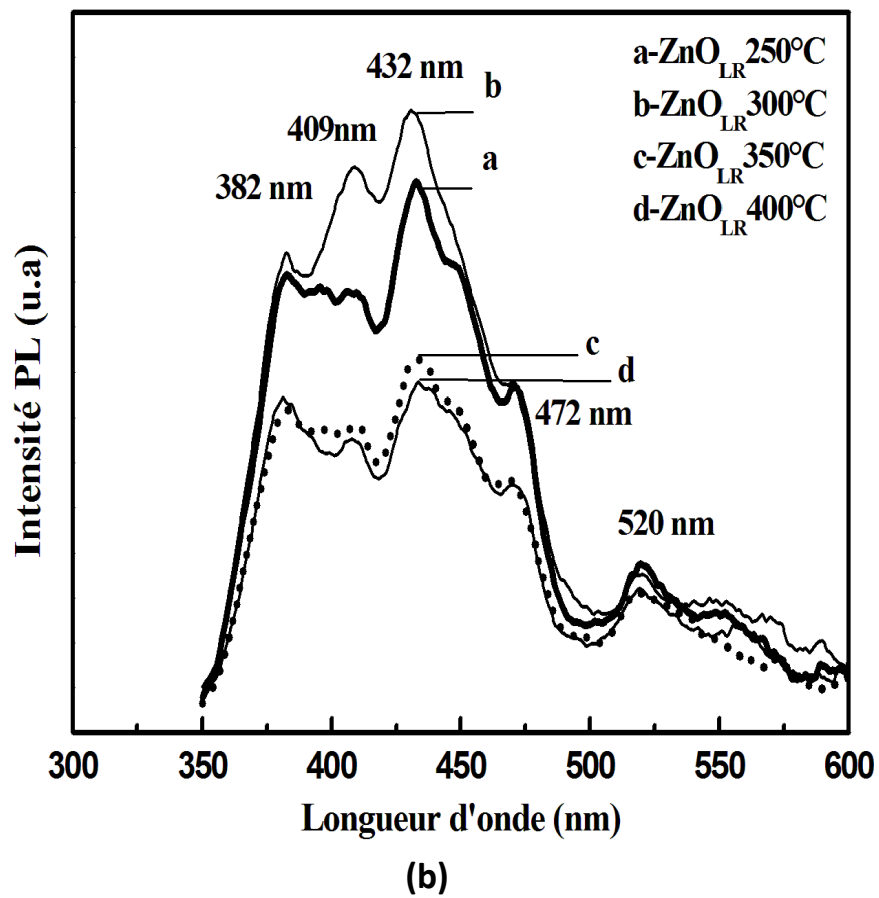
Echantillons	Taille des grains (nm)	Resistivité (Ωcm)	gap optique (eV)
ZnO _{HR} 1	36.4	4900	3.25
ZnO _{HR} 2	23.2	408	3.29
ZnO _{HR} 3	23	24	3.25

Tableau D.10 : Caractéristiques électriques des films faiblement résistifs (ZnO_{LR}) dopé-In élaborés à la température de substrat T_S.

Echantillons	T _S (°C)	Resistivité (Ωcm)	n (cm ⁻³)	mobilité (cm ² /Vs)
ZnO _{LR} 1	400	1.1E+00	8.40E+18	6.75E-1
ZnO _{LR} 2	250	8.44E-02	9.78E+18	7.56E+00
ZnO _{LR} 3	300	5.36E-02	4.76E+19	2.45E+00
ZnO _{LR} 4	350	3.96E-02	5.45E+19	2.89E+00



(a)



FigureD.22 : Spectre de Photoluminescence de films ZnO nanostructurés (a) les films n-ZnO_{HR}(résistifs) et (b) n-ZnO_{LR} (films faiblement résistifs :dopés I_n)

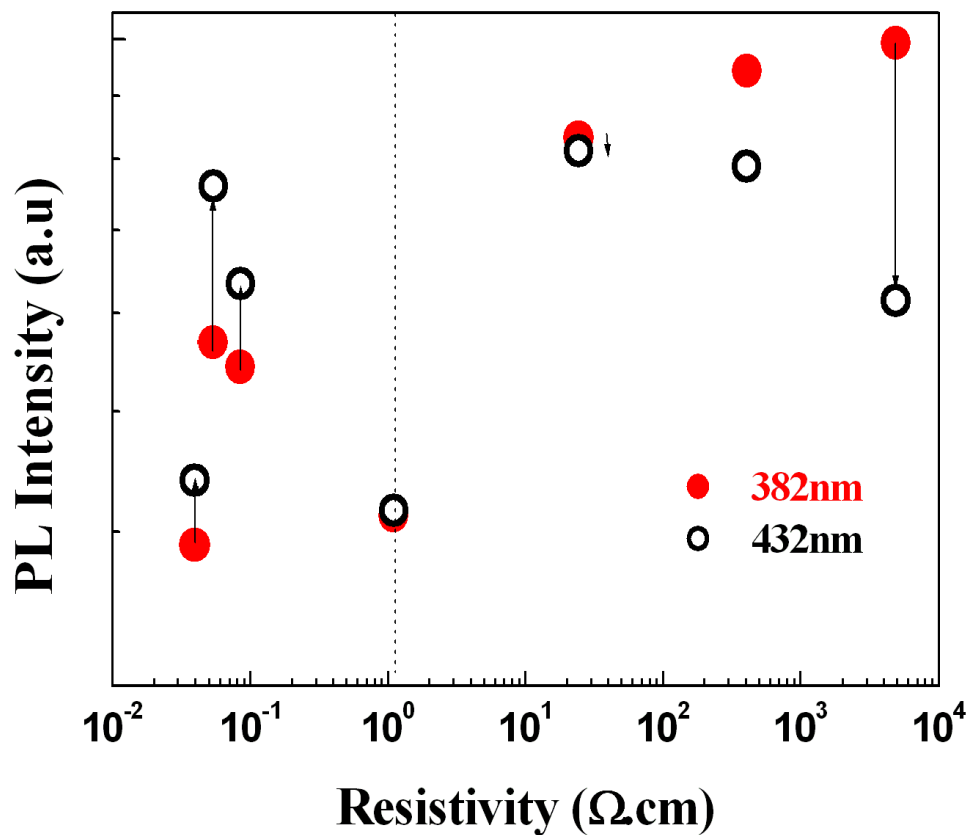


Figure D.23 : Intensité du pic à 382 (I_{382}) et intensité du pic à 432 (I_{432}) en fonction de la résistivité

II Caractérisation des hétéro-structures élaborées : ZnO/Si

La fabrication des homojonctions p-n à base de ZnO n'est pas bien maîtrisée à l'heure actuelle. Pour cette raison, la croissance de films ZnO sur d'autres matériaux de type p et n tels que le Si, et le GaN continuent à susciter beaucoup d'attention.

L'image SEM de la **figure D24** montre, par clivage, l'aspect compact d'une couche intrinsèque de ZnO déposée à 350°C, sur un substrat de silicium de type n.

CHAPITRE D Résultats & Interprétations

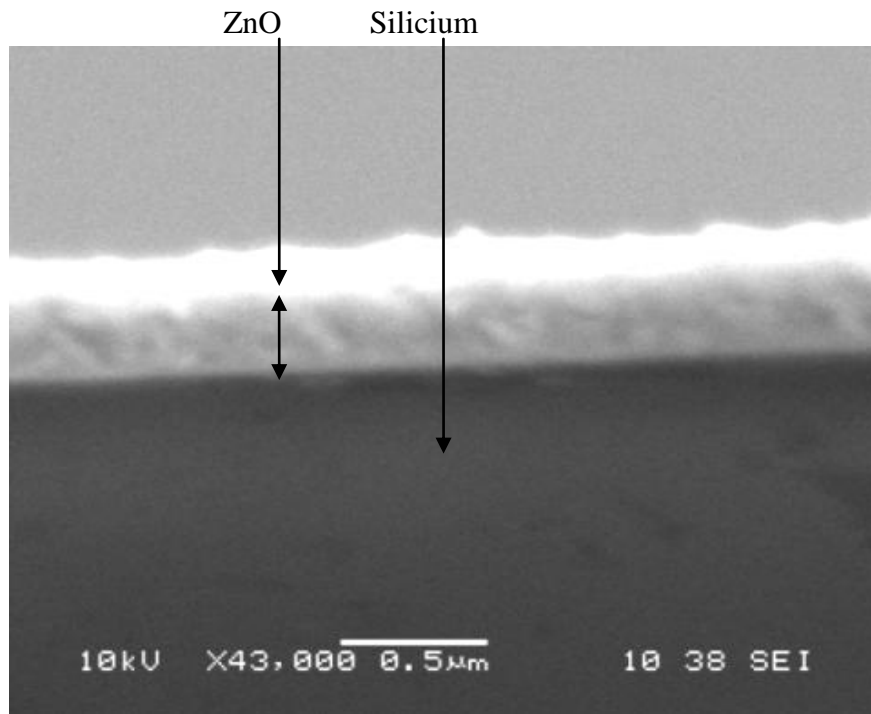


Figure D.24 : Image SEM d'une hétéro-structure ZnO/n-Si déposée à 350°C.

II.1- Caractérisations électriques

Sur la **figure D.25** sont rapportées les caractéristiques courant-tension d'un lot de quatre échantillons (ZnO/n-Si) non dopés et déposés à 250, 300, 350 et 400°C. On observe que pour chaque température de substrat l'hétérojonction présente un bon redressement et un faible courant de fuite. Au regard de son bon redressement et pour une étude détaillée, nous choisissons dans la suite, l'hétérojonction préparée à 400°C.

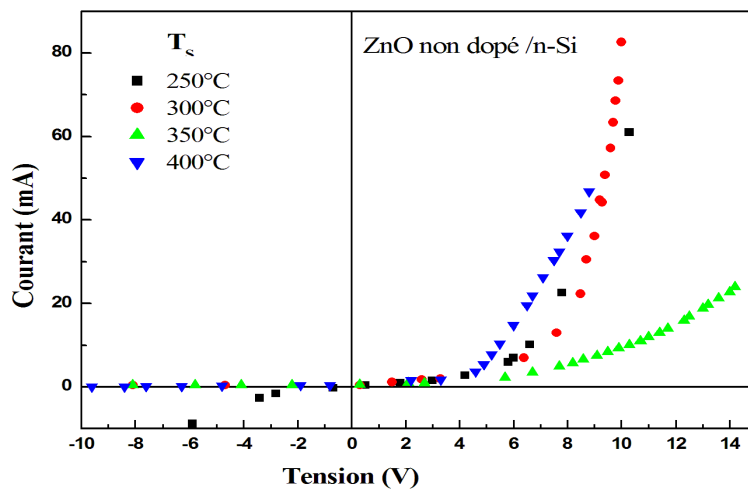
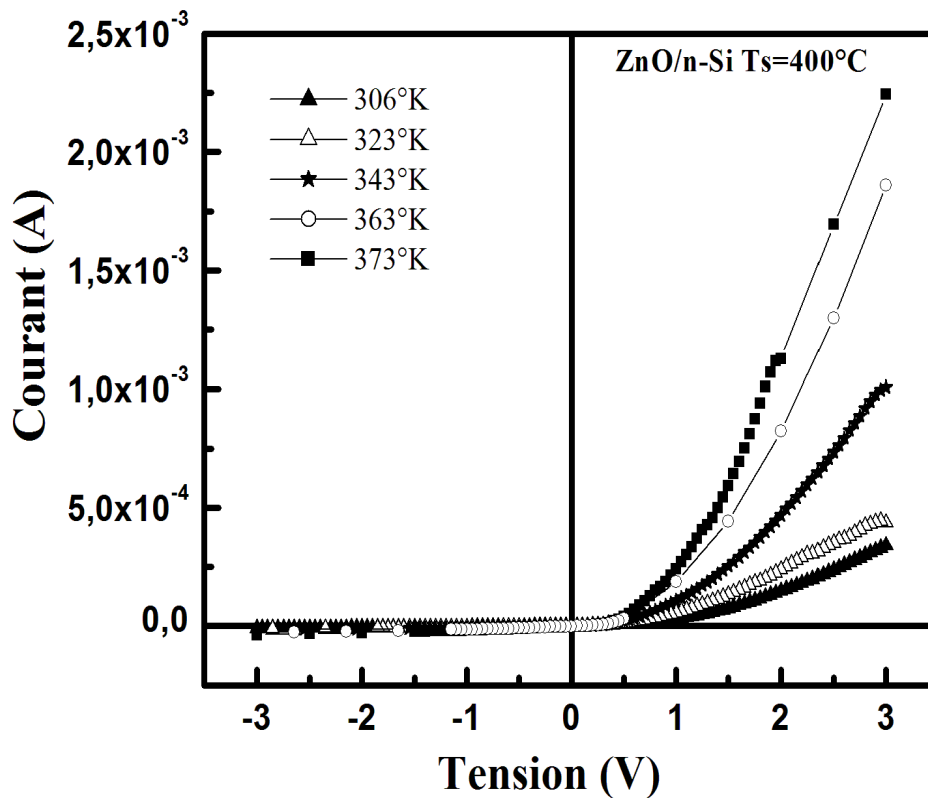


Figure D.25 : Caractéristiques (I-V) de quatre hétéro-structures non dopées, correspondantes aux températures de substrat 250, 300, 350 et 400°C.

CHAPITRE D Résultats & Interprétations

II.1.1 Caractéristiques courant-tension I-V sous obscurité

Les mesures de courant-tension (**I-V**) restent une très bonne source d'informations sur les paramètres physiques d'une jonction tels que la tension seuil, la hauteur de la barrière ϕ_B , le facteur de redressement I_F/I_R (I_F et I_R étant le courant direct et inverse respectivement), le facteur de qualité n , le courant inverse de saturation (I_S), le courant inverse de fuite, la résistance série R_S et la résistance shunt (R_{SH}). L'analyse des caractéristiques du courant d'obscurité en fonction de la température (I-V-T) a été utilisée pour déterminer le mécanisme de transport dominant, qui contrôle la conduction à travers l'hétérojonction n-ZnO/ Si déposée à 400°C. La **figure D.26** montre les caractéristiques (I-V-T), en direct et en inverse relevées sous vide secondaire, à différentes températures de l'intervalle 300°k - 473°K. Comme on peut le voir l'hétérojonction exhibe un bon redressement pour toutes les températures. Le facteur de redressement augmente de 6.5 (à 1 Volt) à 36 (à 3Volt). La tension seuil (turn on) est d'environ 1 volt, valeur comparable à celle rapportée par Mridha et al [116] pour des hétérojonctions n-ZnO/ p-Si, déposées par la technique sol-gel. En augmentant la température de mesure de 300 à 373 K (**figure D.26a**), le courant directe varie de 340 à 2500 μ A alors que le courant inverse de fuite varie de 9.4×10^{-6} à 1V à $3.7 \times 10^{-5} \text{A}$ à -3V.



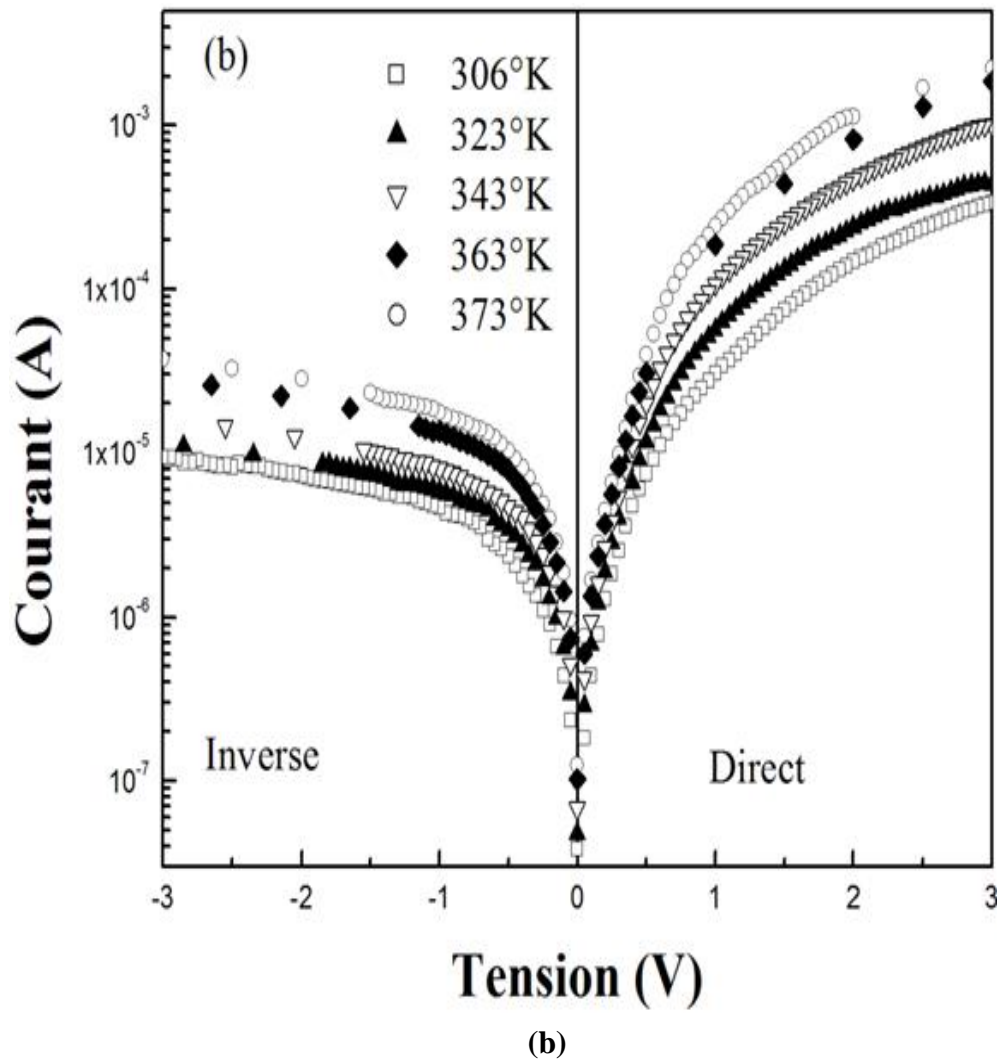


Figure D.26 : Caractéristiques I-V du film non dopé déposé à 400°C en fonction de la température de mesure (a) en échelle linéaire (b) en échelle logarithmique.

CHAPITRE D Résultats & Interprétations

II.1.2 Nature des courants de conduction à travers l'hétérojonction

La représentation en échelle semi logarithmique des courbes de courant I-V-T (**figure D.27**) sous obscurité montre, en polarisation directe, trois régions distinctes, dépendant de la tension de polarisation appliquée :

* **Aux faibles tensions de polarisation** (< 0.2 V, **région A**), une variation I-V quasi linéaire est observée, le fit le mieux approprié montre que I_F est proportionnel à $V^{1.33}$ (**figure D.27**). Cette déviation indique par rapport à un comportement ohmique parfait, que le mécanisme de transport dépend probablement de la nature des contacts [117] et de la présence d'états de surface dans la région du gap et/ou la présence d'une couche mince de SiO_2 inhérente à l'interface ZnO/c-Si. En utilisant l'équation standard d'une diode : (eq.B9) $I = I_s \exp[qV/nkT - 1]$, n le facteur d'idéalité est donné par (eq.B11) $n = \frac{q}{kT} \left(\frac{dV}{d \ln(I)} \right)$, le courant inverse de saturation I_s est déduit de l'intersection de $\ln(I)$ -V à $V=0$. Les valeurs de n et de I_s obtenues à la température ambiante, sont 4 et 1.78×10^{-7} A (2.27×10^{-6} A cm^{-2}) respectivement. la valeur de n supérieure à 2 confirme que la diode est loin d'être idéale. la hauteur de la barrière de potentiel $q\phi_B$ est déduite à partir du courant de saturation, en accord avec la relation (eq.B12) : $I_s = A^* S T \exp\left[-\frac{q\phi_B}{kT}\right]$, Ou S est l'aire de la diode et A^* la constant de Richardson's ($32 \text{ cm}^{-2} \text{ K}^{-2}$ pour ZnO). A température ambiante, la valeur de la hauteur de la barrière $q\phi_B$ est de l'ordre de 0.67eV.

* **Aux tensions de polarisation intermédiaires** (0.2-0.5V, **région B**) **figure D.27**, le courant croit exponentiellement suivant la relation: (eq.B4) $I(V, T) = I_s(T) e^{B \cdot V}$, B étant une constante. Ce comportement a souvent été observé dans les diodes p-n à larges gap, où le courant est contrôlé par le mécanisme de recombinaison par effet tunnel [118], et où la conduction se fait par saut à travers les états vides suivant le mécanisme 'trap assisted multi-step tunneling'. les points data de la région B ont été "fités" en utilisant l'équation (eq.B4) de manière à déduire la dépendance en température du facteur pré-exponentiel $I_s(T)$ et la constante B, **figure D.28**. Comme montré en **figure D.28**, la constante B est égale à 6.77 V^{-1} et est indépendante de la température. Cette valeur varie de 1.93 V^{-1} pour une hétérojonction nc-ZnO/Si obtenue par Sol-gel [119] et 25 V^{-1} pour une hétéro-structure ZnO:Al/Si [120] ; I_s est obtenu par extrapolation du courant directe à la tension $V=0$, à partir des caractéristiques (I-V-T). Le courant de saturation est thermiquement activé, son diagramme d'Arrhenius $I_s=f(1000/T)$ est caractéristique du modèle MTCE (multi-step tunneling) [121], dont on déduit l'énergie d'activation E_a égale à (0.14 eV). Récemment, Liu et al [122] ont recherché les niveaux de défauts présents dans les couches minces de ZnO par des mesures de spectroscopie DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy) et par photoluminescence. Les auteurs ont mis l'accent sur la présence de deux niveaux, le premier E_1 (0.13 eV +/- 0.01 eV) en dessous de la bande de conduction E_c , très proche de l'énergie d'activation du courant de saturation E_a , Le second E_2 à (0.43 eV). Nous pouvons penser que ce niveau (E_1) contribue au mécanisme (MTCE) à travers la capture des électrons puis leur réémission vers la région de Si.

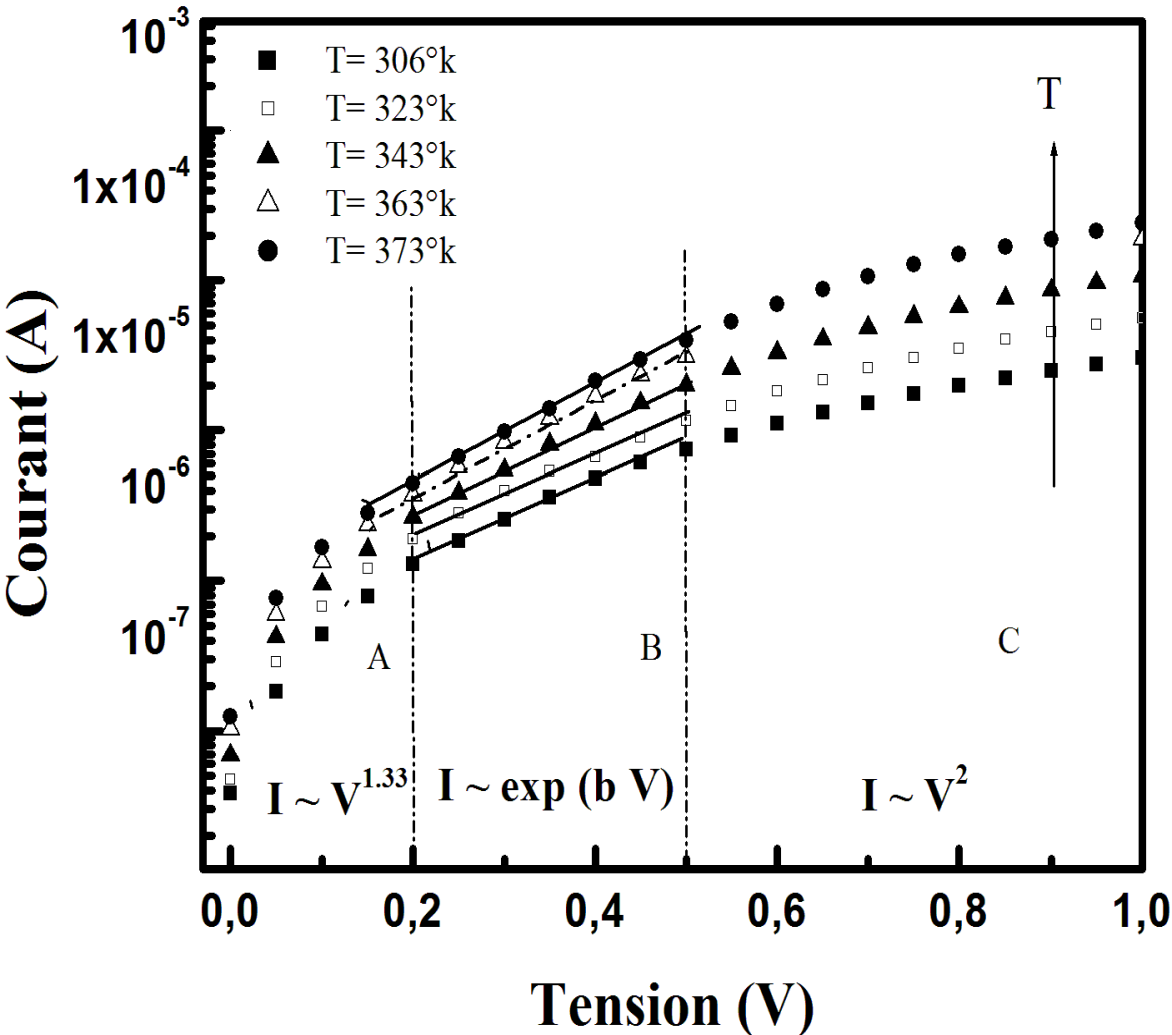


Figure D.27 : (I-V)-T et régions A, B et C

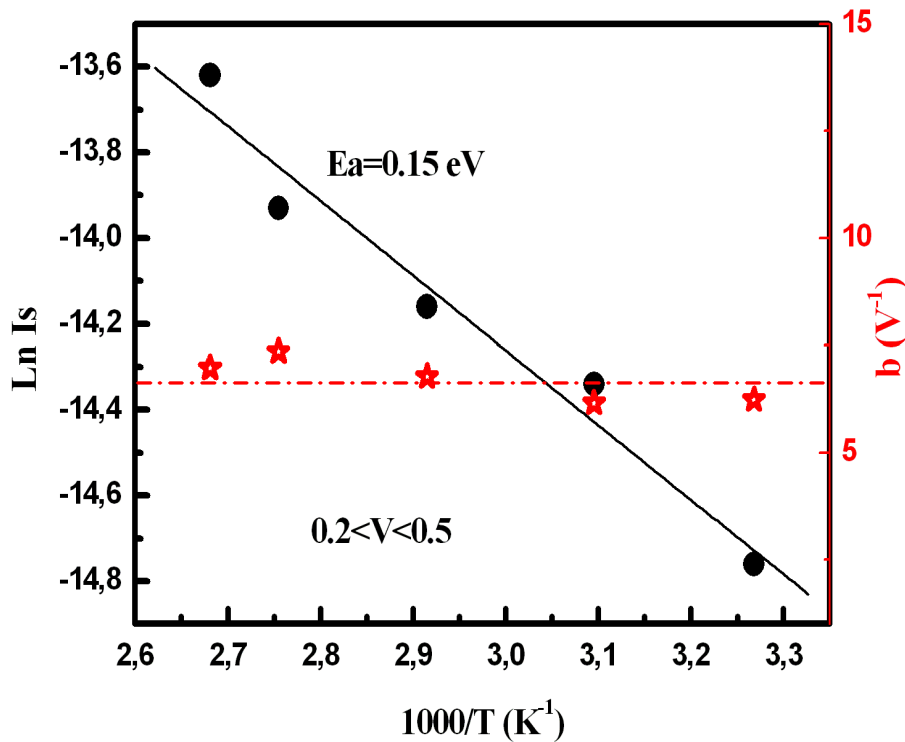


Figure D.28 : Courant de saturation et Paramètre b

*Aux plus hautes tensions, ($V > 0.5$ V région C), le courant montre une variation suivant une loi en puissance de la forme $I \sim V^2$ qui est généralement attribuée à la conduction (par injection d'un seul type de porteur) d'un courant limité par la charge d'espace (SCLC, space-charge-limited current) [123].

II.1.3 Résistance série et résistance shunt

Comme mentionné ci-dessus, les caractéristiques I-V peuvent aussi être utilisées pour la détermination de la résistance de la jonction R_J ($\partial V / \partial I$) [124]. Les figures D.29 et D.30 donnent les résistances de la jonction, polarisée en direct et en inverse à différentes températures de mesures. La figure D.29 montre globalement l'existence de trois régions correspondantes aux régions A, B, C discutées précédemment. Il est important de noter que les résistances série et shunt sont des paramètres incontournables dans la caractérisation des cellules solaires. Dans les figures D.29 et D.30 on rapporte, en insert les variations des résistances séries et shunt en fonction de la température. En augmentant la température de mesure, on observe une diminution de R_S et de R_{Sh} . la réduction de R_S est due à l'augmentation des porteurs libres générés thermiquement dans la zone quasi neutre de la couche ZnO. Toutefois, la réduction de la résistance shunt R_{Sh} peut être attribuée principalement à la réduction du phénomène de recombinaison aux joints de grains, puisqu'en augmentant la température de mesure, les électrons peuvent traverser les hauteurs de barrières aux joints de grains au lieu d'y être capturés.

CHAPITRE D Résultats & Interprétations

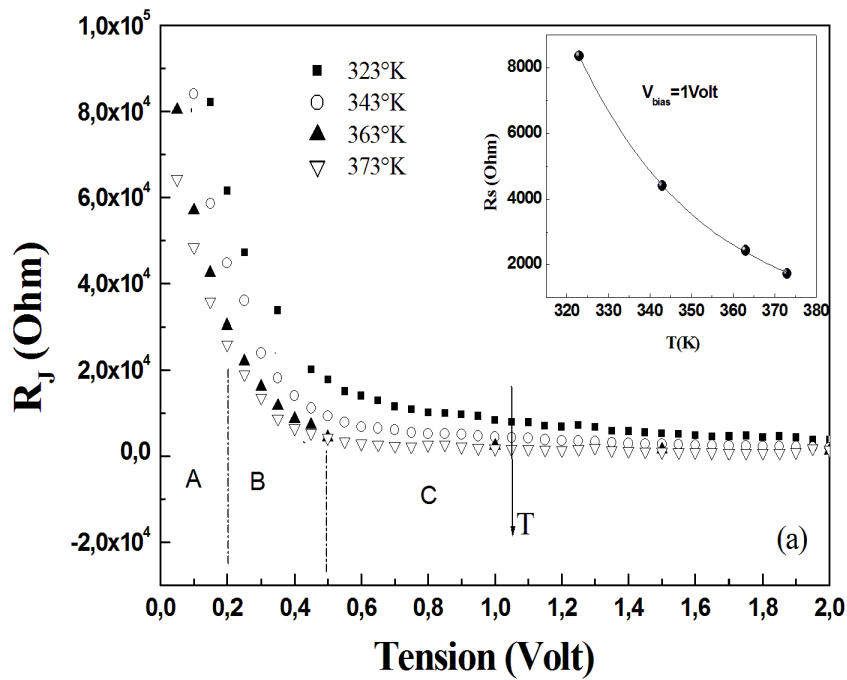


Figure D.29 : Resistance de la jonction- tension de polarisation, en insert Résistance série-
Température : R_s - T à $V_{pol}=1V$

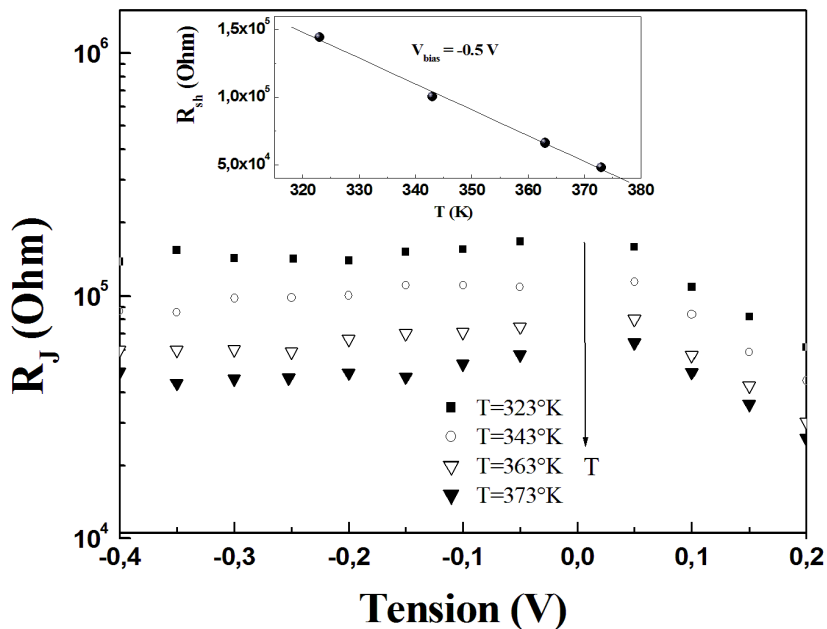
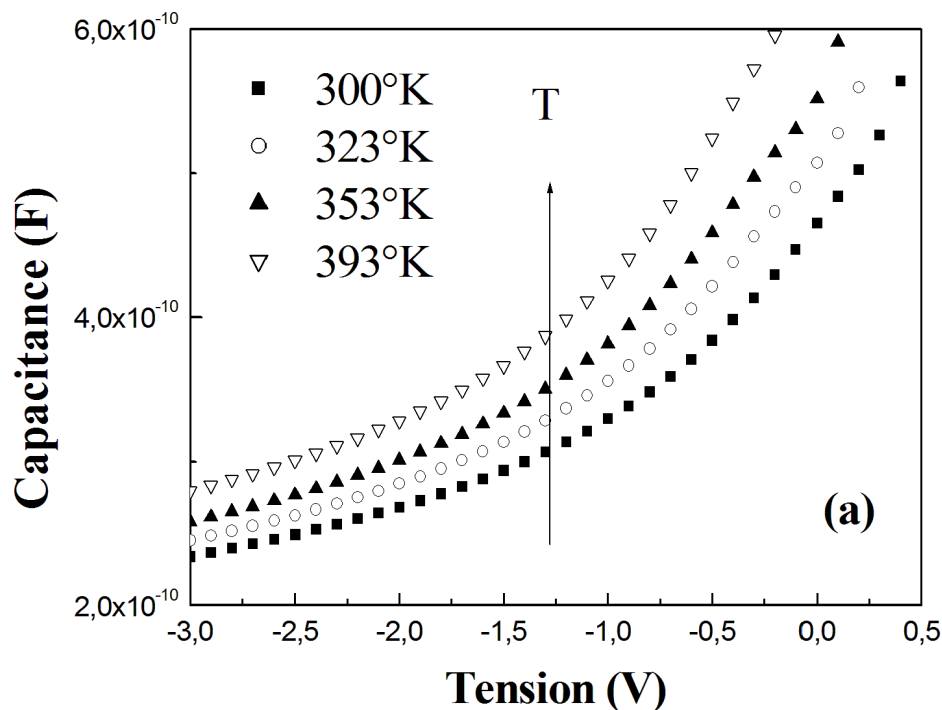


Figure D30 : Resistance de la jonction- tension inverse, en insert résistance shunt-
Température : R_{sh} - T à $V_{pol} = -0.5V$

II.1.4 Résistance série et résistance shunt

La **figure D.31.a** représente les caractéristiques C-V à différentes températures conformes à la théorie conventionnelle des hétérojonctions [125]. L'augmentation de la capacité avec l'augmentation de la température observée peut provenir du rétrécissement de la zone de charge d'espace sous l'effet de la température. La tension de bande plates V_{bi} (built-in voltage) peut être facilement déduite à partir de l'intersection de la courbe $1/C^2$ en fonction de V (**figure 31.b**) avec l'axe des tensions. A la température ambiante, la valeur de V_{bi} est de 1.14 eV, plus faible que 1.49 V, valeur rapportée dans les hétéro-structures nanocristallines ZnO/Si [126]. Rappelons que la barrière de potentiel V_{bi} limite la tension de circuit ouvert et est responsable de la forme de la caractéristique de la diode. Comme reporté dans l'insert de la **figure D.31b**, la tension V_{bi} décroît de 1.14 eV à 0.65 eV lorsque la température du dispositif croît de l'ambiante à 393K. Cette valeur (1.14 eV) obtenue à partir de C-V est largement supérieure à l'énergie d'activation obtenue à partir de la variation du courant de saturation en fonction de la température (0.14eV). Ceci est du aux mécanismes de conduction que sont les courants tunnels gérés par la présence des états d'interface présents à l'interface ZnO/Si et dépendant de leur concentration.



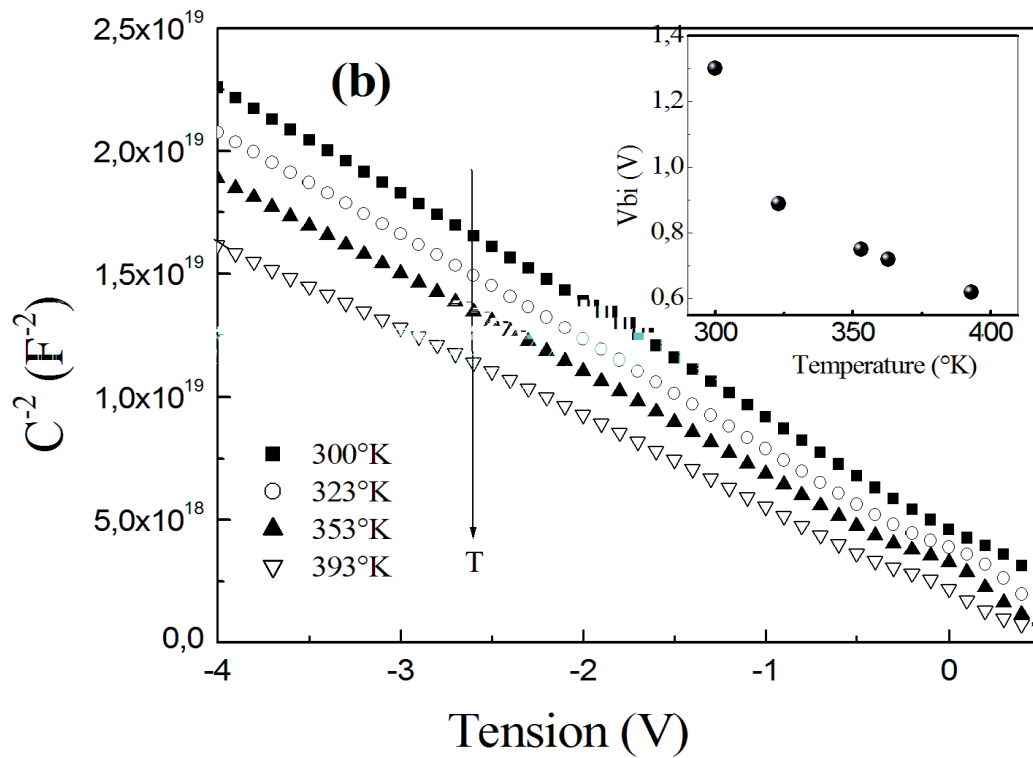


Figure D.31 : Capacité-tension (a), $C^2 - V$ en fonction de T et tension de flat bande V_{bi} (b).

II.1.5 Mise au point sur la nature des contacts

Les contacts en aluminium (Al) ou en or (Au) déposés sur la couche de ZnO, présentent des caractéristiques I-V (en coplanaire) pratiquement linéaires entre $-20V$ et $+20V$, voir **figure D.32**. Ce qui permet de considérer ces contacts comme ohmiques.

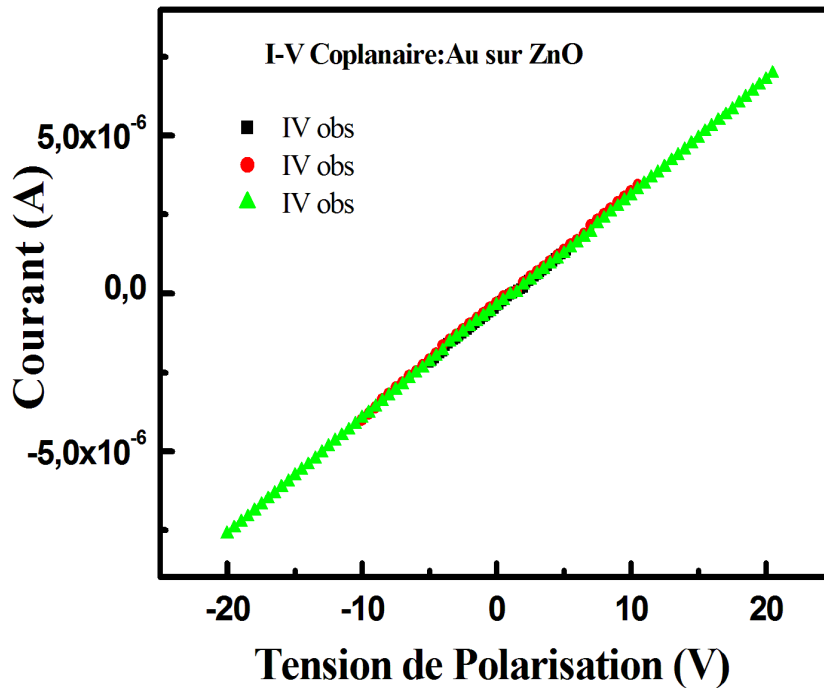


Figure D.32: Caractéristique I-V coplanaire sur la couche ZnO ou les contacts sont en Au ou Al

II.1.5.1-Hétérojonctions ZnO/n-Si et ZnO/p-Si

La figure D.33 représente les caractéristiques d'un lot d'échantillons de (a) ZnO :Al/p-Si et (b) ZnO :Al/n-Si déposés aux températures de substrat 250,300,350 et 400°C. Dans les deux cas les redressements ont globalement les mêmes allures. Ces caractéristiques sont chargées d'informations. En effet, qu'il s'agisse de l'hétérojonction ZnO/n-Si ou ZnO/p-Si :

- à $T_s=250^\circ\text{C}$ on observe le plus mauvais redressement, ceci s'explique par le fait qu'à basses température de dépôt, les couches présentent la moins bonne qualité cristalline optique et électrique (résultats rencontrés pour tous les dépôts réalisés dans les études antérieures, au sein du laboratoire*).

- à $T_s=300^\circ\text{C}$ les hétérojonctions présentent le meilleur redressement. Pourtant le contact métallique sur ZnO est en or dans le cas de ZnO/p-Si alors qu'il est en Aluminium pour ZnO/n-Si.

- En somme les caractéristiques sont classées dans le même ordre de la température de dépôt T_s , indépendamment du type de Si (n ou p) et de la nature des contacts métalliques. Ce dernier résultat lève l'ambiguïté sur l'équivalent électrique de nos hétéro-structures: Metal/ZnO/Si/Metal. En effet beaucoup de travaux récents voient cette hétérojonction comme une série de trois diodes : métal/ZnO, ZnO/Si et Si/metal dont le facteur d'idéalité est obtenu en faisant la somme de leur facteur d'idéalité chacune [127]. Au regard des caractéristiques et de la nature des contacts métalliques, nos structures sont équivalentes à une diode de facteur d'idéalité supérieure à 2, ce dernier évoluant avec l'état des interfaces et l'éventuelle présence de couche de SiO_2 entre les différentes couches : métal/ZnO, ZnO/Si et Si/metal.

CHAPITRE D Résultats & Interprétations

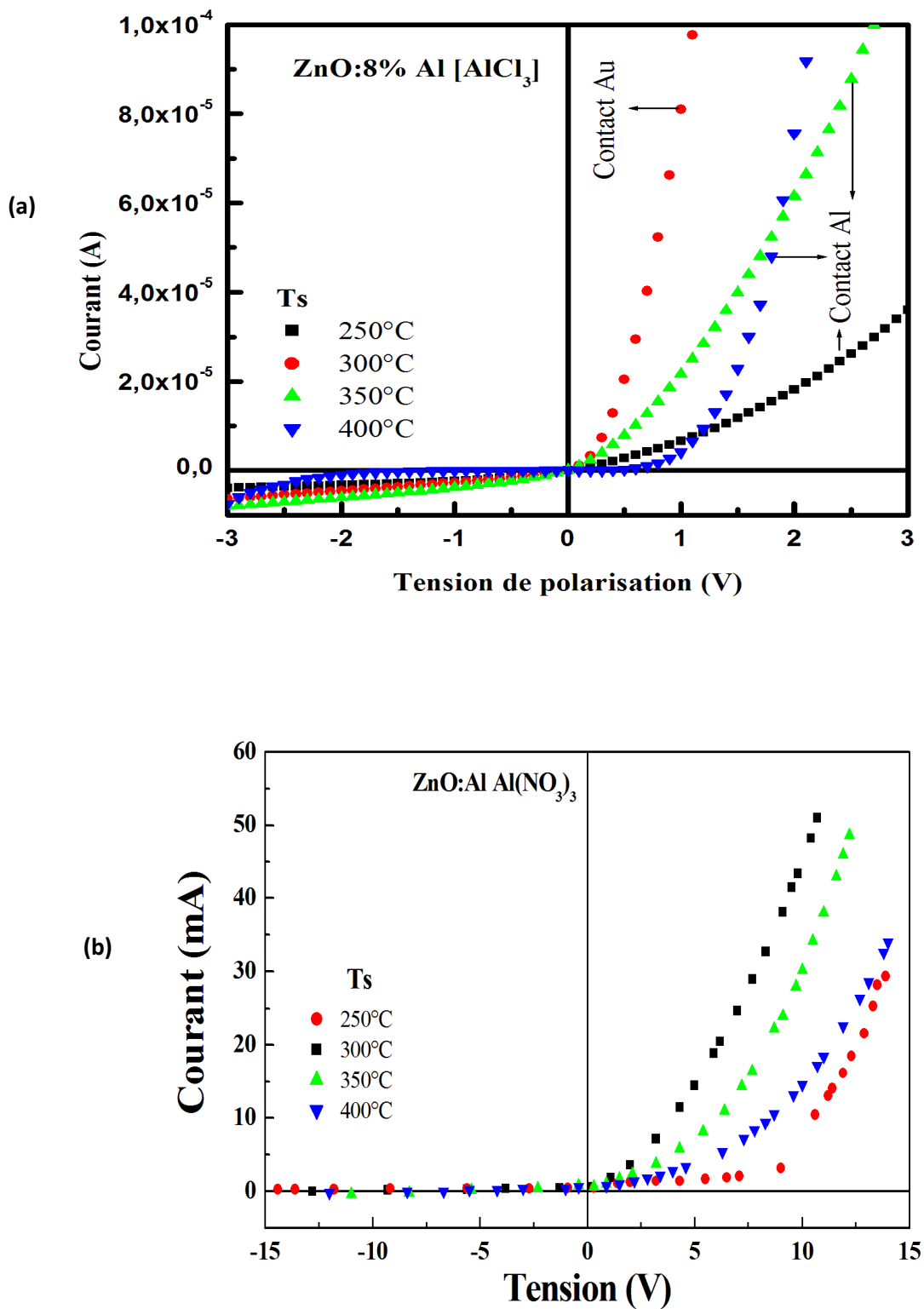


Figure D.33: Caractéristiques I-V de quatre hétéro-structures déposées à différents Ts (a) ZnO/p-Si et (b) ZnO/n-Si.

CHAPITRE D Résultats & Interprétations

II.1.5.2 Paramètres caractéristiques des hétéro-structures élaborées

Les paramètres caractéristiques η , n , I_s , Φ_B et R_s des l'hétéro-structures ZnO/Si :

-Non dopée dénommée N1

-Dopée, ZnO : Al de Al_2SO_4 dénommée B1

-Dopée, ZnO : Al de $Al(NO_3)_3$ dénommée A2

Ont été calculés en fonction de la température de mesure, à partir des équations et de la procédure exposée dans le chapitre B, ou la structure est considérée comme une jonction p-n dans le modèle d'Anderson.

*Dans le cas de N1 le dispositif possède un bon facteur de redressement à +/- 1V qui augmente de 6.5 à 14.2 (**tableau D.11**) lorsque la température augmente de 33 à 100°C. Ceci se traduit par une bonne dissymétrie de la courbe I-V entre la polarisation directe et la polarisation inverse. Le facteur d'idéalité est de l'ordre de 4, le courant inverse I_s est faible de l'ordre de $1.78 \cdot 10^{-7}$ A à la température ambiante à $8.33 \cdot 10^{-7}$ A à 100°C. La hauteur de la barrière de la jonction varie de 0.67eV à 0.78eV et la résistance série diminue de 4800Ω à 917Ω en augmentant la température de mesure.

Tableau D.11 : Tableau récapitulatif des paramètres de l'hétérojonction ZnO non dopée et déposée à 400°C.

Non dopé T (°C)	N1	$\eta(\pm 1V)$	n	I_s (A)	Φ_B (eV)	R_s (Ω)
33		6.5	3.95	$1.78 \cdot 10^{-7}$	0.67	4861
40		7.8	3.63	$1.58 \cdot 10^{-7}$	0.69	4460
70		13.3	3.39	$3.18 \cdot 10^{-7}$	0.74	1747
80		14.05	3.50	$4.13 \cdot 10^{-7}$	0.76	1304
90		14	4.2	$8.07 \cdot 10^{-7}$	0.76	961
100		14.2	3.85	$8.33 \cdot 10^{-7}$	0.78	917

*B1 (**Tableau D.12**) est l'échantillon qui présente la plus haute barrière de potentiel mais le plus faible facteur d'idéalité et le plus faible redressement (mauvais redressement).

*A2 (**Tableau D.13**) présente la plus faible valeur de la hauteur de barrière, la plus faible résistance série (à l'ambiante) mais le facteur d'idéalité le plus élevé.

Pour les trois échantillons le courant de saturation reste assez faible.

CHAPITRE D Résultats & Interprétations

Tableau D.12 : Tableau récapitulatif des paramètres de l'hétérojonction ZnO :Al déposée à $T_s = 350^\circ\text{C}$

Al_2SO_4 T($^\circ\text{C}$) \ B1	η ($\pm 1V$)	n	I_s (A)	Φ_B (eV)	R_s (Ω)
40	1.48	1.12	$1.1 \cdot 10^{-6}$	0.95	5350
50	//	//	$1.15 \cdot 10^{-6}$	0.96	4201
70	//	//	$1.42 \cdot 10^{-6}$	0.96	2908
80	//	//	$1.85 \cdot 10^{-6}$	//	2906
100	//	//	$2.2 \cdot 10^{-6}$	//	2220

Tableau D13 : récapitulatif des paramètres de l'hétérojonction ZnO :Al déposée $T_s = 350^\circ\text{C}$

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ T($^\circ\text{C}$) \ A2	n	η ($\pm 1V$)	I_s (A)	Φ_B (eV)	R_s (Ω)
28	4.47	8.4	$2.68 \cdot 10^{-6}$	0.59	2381
40	4.48	9.3	$3.95 \cdot 10^{-6}$	0.61	1996
50	4.5	8.9	$4.5 \cdot 10^{-6}$	0.63	1733
60	4.61	8.4	$5.23 \cdot 10^{-6}$	0.64	1428
70	4.7		$5.67 \cdot 10^{-6}$	0.66	1227

II.1.5.3 Courant tunnel dominant aux faibles tensions

Aux polarisations intermédiaires, Tout comme les hétéro-structures ZnO/n-Si, toutes les hétéro-structures de type ZnO/p-Si déposées à différentes température de substrat, de la **figure D.34** présentent une conduction électrique faisant intervenir des courants tunnels via des états d'interfaces situés cotés ZnO confirmée par la linéarité des caractéristiques I-V dans l'intervalle de 0.2 à 0.4V.

Le relevé des caractéristiques I-V de l'hétéro-structure ZnO/p-Si déposée à 300°C , en fonction de la température de mesure (**figure D.35**) permet d'atteindre à travers le calcul du

CHAPITRE D Résultats & Interprétations

courant de saturation I_s (comme calculé dans la **figure D.28**), l'énergie d'activation E_a du niveau présent coté couche de ZnO et causant une conduction à dominance courant tunnel.

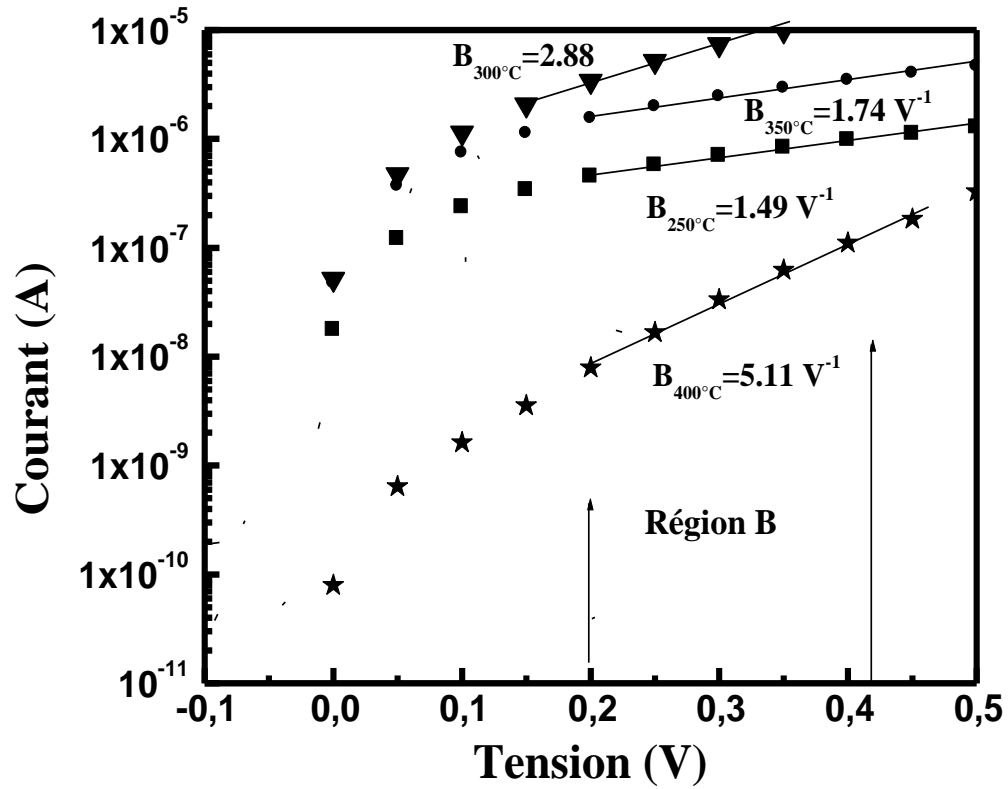


Figure D.34: Caractéristiques I-V des hétéro-structures ZnO/p-Si déposées à différents T_s : de 250 à 400°C.

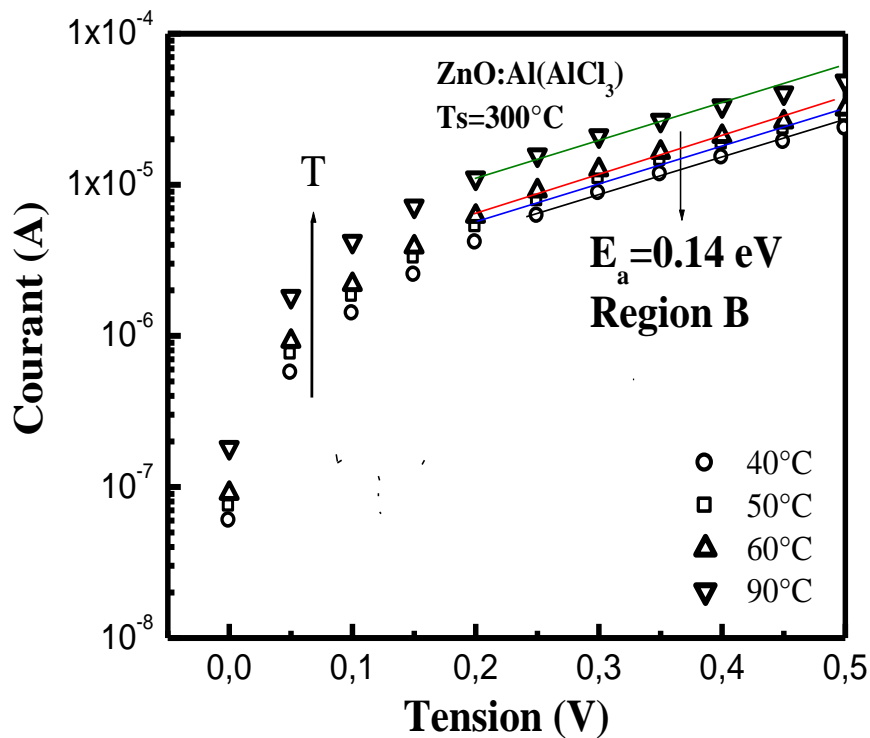


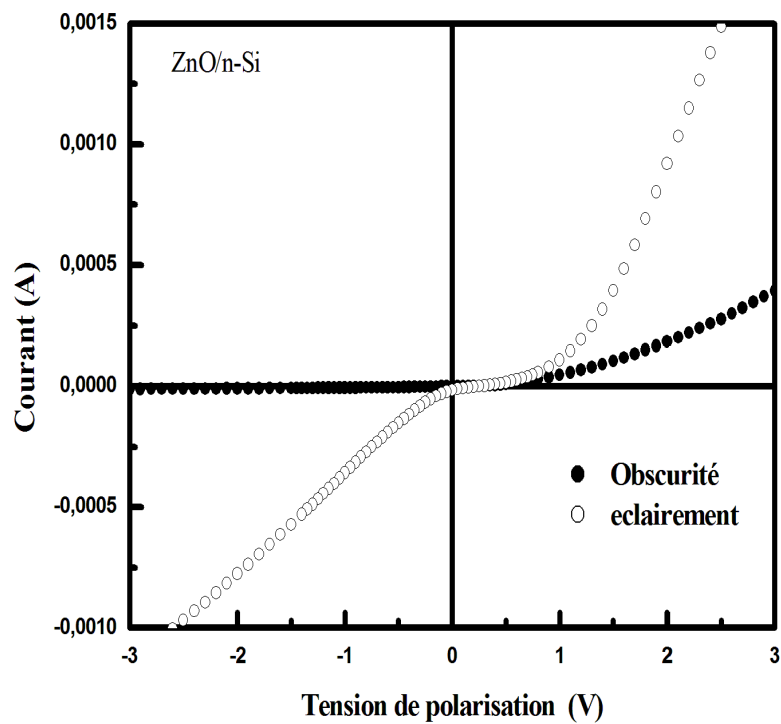
Figure D.35: Caractéristiques I-V en fonction de la température de l'hétéro-structure ZnO/p-Si déposée à $T_s=300^\circ\text{C}$.

II.1.5.4 Caractéristiques : Courant-Tension sous éclairement

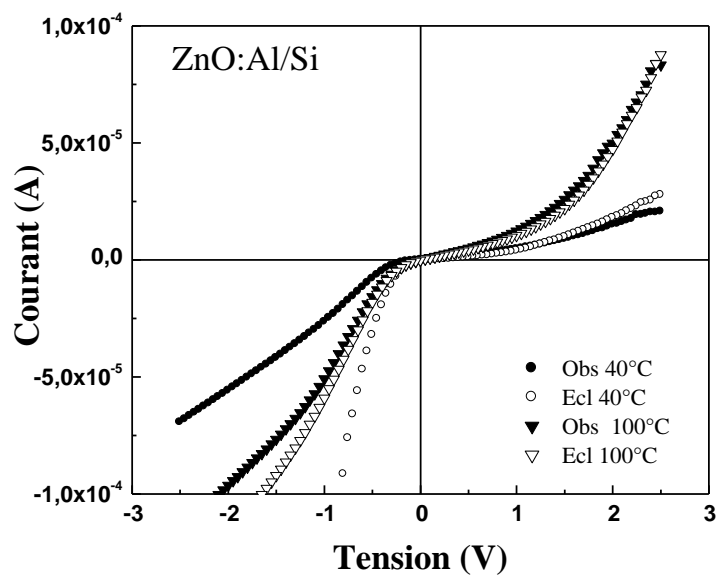
*Lumière blanche

La **figure D.36** illustre les caractéristiques I-V de deux hétérojonctions ZnO/Si non dopé et dopé Al respectivement sous éclairement et sous obscurité. Lorsque la structure ZnO/n-Si non dopée est éclairée face avant ZnO, nous observons sur la **figure D.36a** les caractéristiques mettant en évidence, pour une polarisation en direct, la photo-réponse du silicium, au-delà de 1Volt. Entre 0 et 1Volt le courant n'est pas affecté par l'éclairement ceci est probablement dû à son origine (courant tunnel), comme montré précédemment. Le courant inverse étant un courant de génération, il augmente fortement et de façon linéaire au-delà de -1Volt. La couche de ZnO étant transparente dans le visible, elle transmet l'éclairement au silicium qui délivre le photo-courant. Pour la structure ZnO/Si dopée Al (**figure D.36b**), en direct le courant varie légèrement alors qu'en inverse il augmente fortement, beaucoup plus à 40°C qu'à 100°C .

CHAPITRE D Résultats & Interprétations



(a)



(b)

Figure D.36 : Caractéristique courant-tension sous obscurité et sous éclairement de ZnO/n-Si à 40°C non dopé (a) et dopé Al de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ à 40 et 100°C (b).

CHAPITRE D Résultats & Interprétations

Sur la **figure D.37** nous pouvons observer que quelque soit le type de l'hétérojonction ZnO/n-Si ou ZnO/p-Si, toutes les hétéro-structures présentent un redressement. Toutes les hétérojonctions manifestent une augmentation de courant sous l'effet de l'éclairement à la lumière blanche. L'effet de l'éclairement est beaucoup plus important en inverse. Comparé à l'ensemble des échantillons dopés, l'échantillon B2 dopé à partir de la solution de sulfate d'aluminium (ZnO : Al (Al₂SO₄)/p-Si) présente le meilleur redressement et la meilleur sensibilité à la lumière.

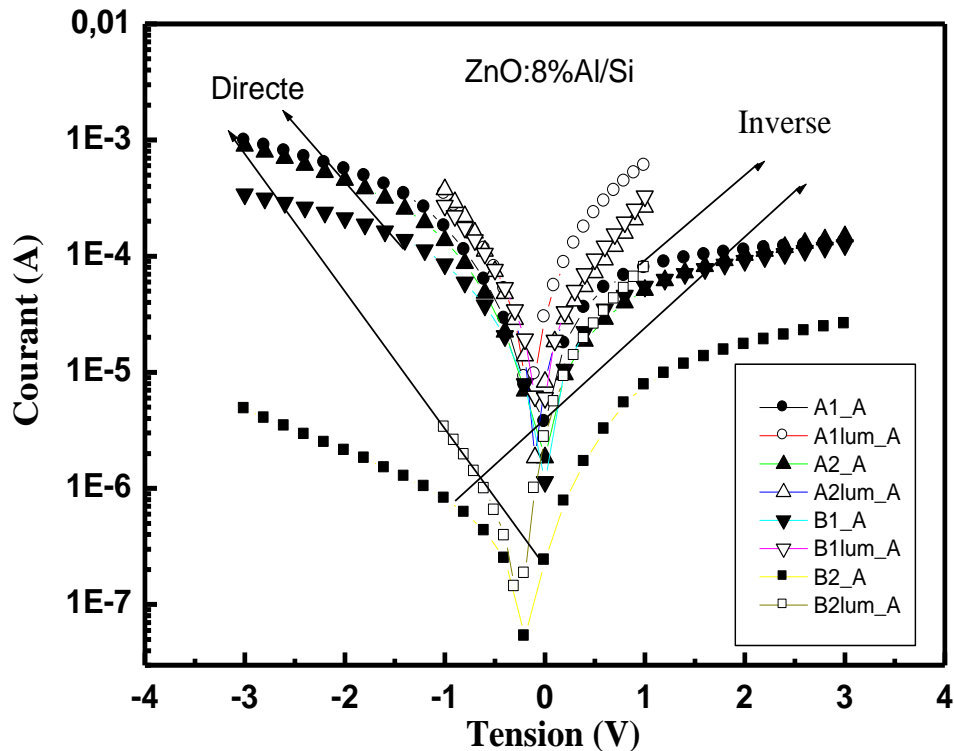


Figure D.37 : Caractéristique courant-tension sous obscurité et sous éclairissement de ZnO :Al/n-Si (A1,A2 et B1) et de ZnO :Al/p-Si (B2).

*Longueur d'ondes particulières $\lambda = 360, 450$ et 960 nm

La **figure D.38** illustre les caractéristiques I-V de ZnO :Al/p-Si (échantillon B2) sous l'effet de différents rayonnements. On remarque que cette hétérojonction présente un effet photovoltaïque avec un V_{OC} de 2mV sous 960 nm. Les λ ont été choisies au regard des résultats des évolutions courant-longueur d'onde $I(\lambda)$ obtenus sur la **figure D.41a**. Nous remarquons que sous l'effet des deux autres longueurs d'onde la variation du courant est négligeable cela s'explique par le fait que ZnO est transparent pour ces λ .

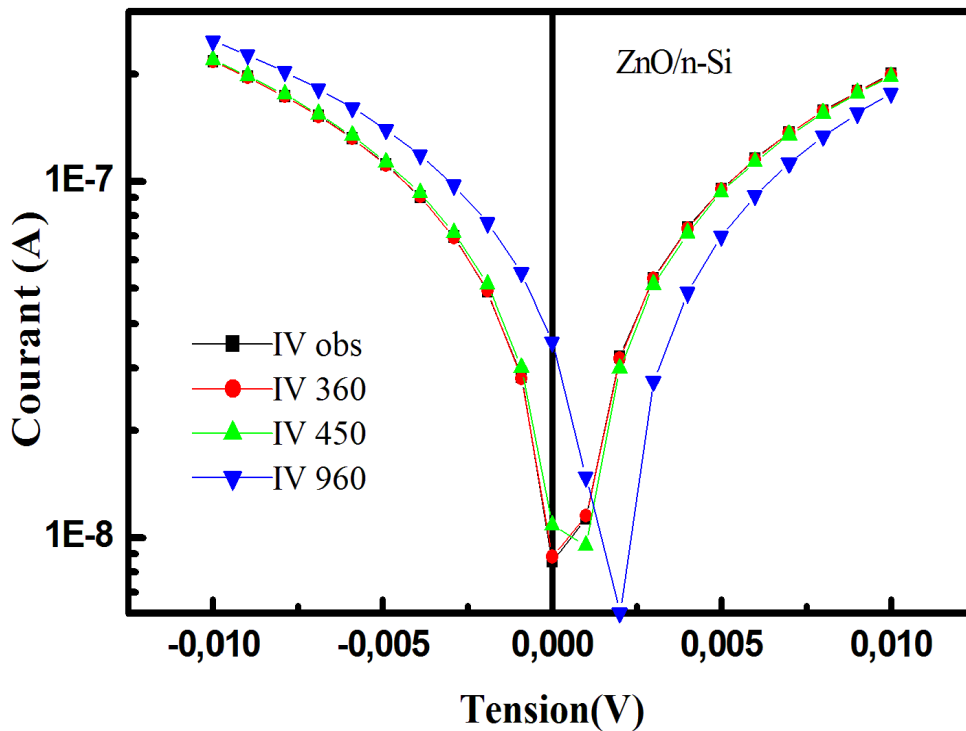


Figure D.38: Caractéristiques Ln(I)-V sous obscurité et sous longueurs d'ondes 360,450 et 960 nm de l'hétérojonction ZnO : Al /p-Si

II.1.5.5 Diagramme de bandes d'énergie et mécanisme de transport à travers ZnO/p-Si

A la base du modèle d'Anderson [90] le diagramme de bande d'énergie de l'hétéro-structure n-ZnO/p-Si est représenté dans les conditions d'équilibre dans la **figure D.39**. La valeur de la largeur de la bande interdite utilisée est déduite du spectre de transmission (**figure D.14a**). Les valeurs du gap, de l'affinité électronique de Si et ZnO sont : $E_g(\text{Si}) = 1.12 \text{ eV}$, $E_g(\text{ZnO}) = 3.26 \text{ eV}$, $\chi_{\text{Si}} = 4.05 \text{ eV}$ and $\chi_{\text{ZnO}} = 4.35 \text{ eV}$. L'offset de la bande de conduction $\Delta E_C = \chi_{\text{ZnO}} - \chi_{\text{Si}} = E_C(\text{ZnO}) - E_C(\text{Si}) = 0.3 \text{ eV}$ et l'offset de la bande de valence : $\Delta E_V = E_V(\text{ZnO}) - E_V(\text{Si}) = \Delta E_C + E_g(\text{ZnO}) - E_g(\text{Si}) = 2.44 \text{ eV}$. La barrière d'énergie ΔE_V est beaucoup plus large que ΔE_C , indiquant plutôt une large injection d'électrons que de trous **figure D.39**.

CHAPITRE D Résultats & Interprétations

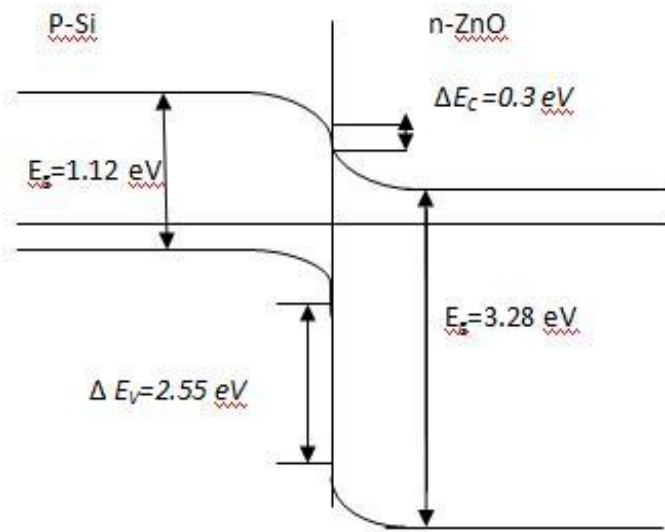


Figure D.39: Schéma du diagramme de bandes d'énergie de l'hétérojonction ZnO/Si.

*Diagramme de bandes et effet de la lumière

La **figure D.40** représente le schéma du diagramme de bande d'énergie de la structure ZnO /Si sous l'effet de la lumière envoyée coté ZnO. Sous l'effet de la lumière le courant croit fortement et de façon quasi linéaire au-delà de la tension inverse $\sim (-0.5 \text{ Volt})$, en direct il varie moins, voir **figure D.33**. Pour comprendre le mécanisme, il faut faire appel aux propriétés optiques de ZnO et considérer les schémas de bandes de la **figure D.39**. En effet la largeur du gap est supérieure à l'énergie des photons visibles ($> 400 \text{ nm}$) et donc la couche est transparente à la lumière (85%) : la lumière traverse la couche de ZnO et est absorbée par le silicium générant des paires électrons-trous responsables du photo-courant sous polarisation inverse.

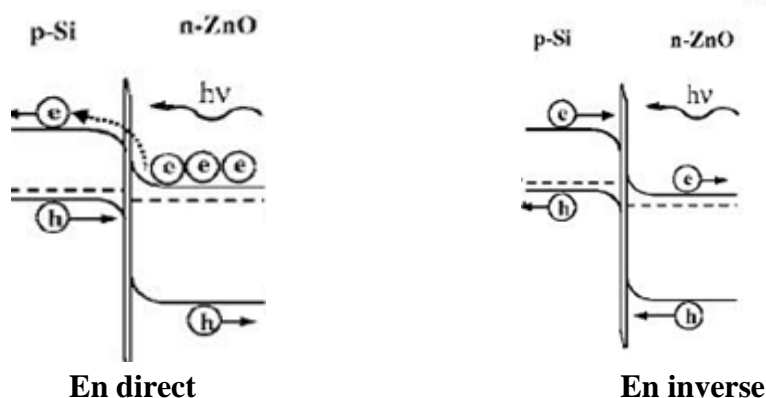
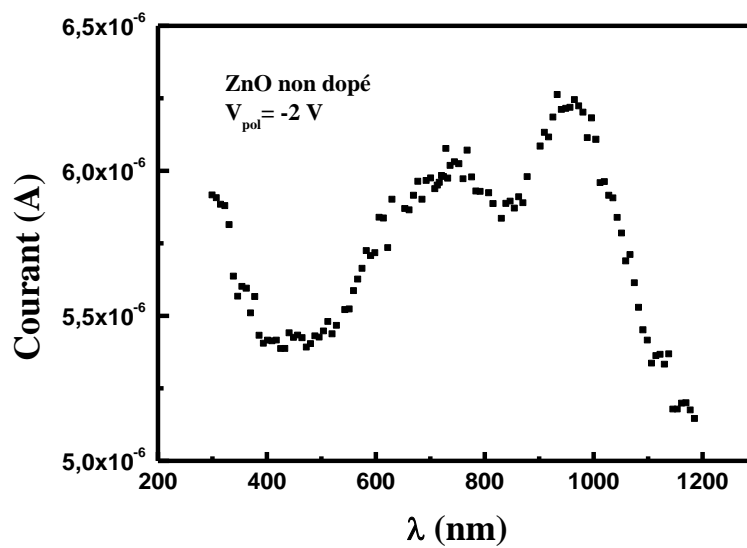


Figure D.40 : Diagramme de bande d'énergie de l'hétérojonction ZnO/p-Si sous l'effet de la lumière, en direct et en inverse

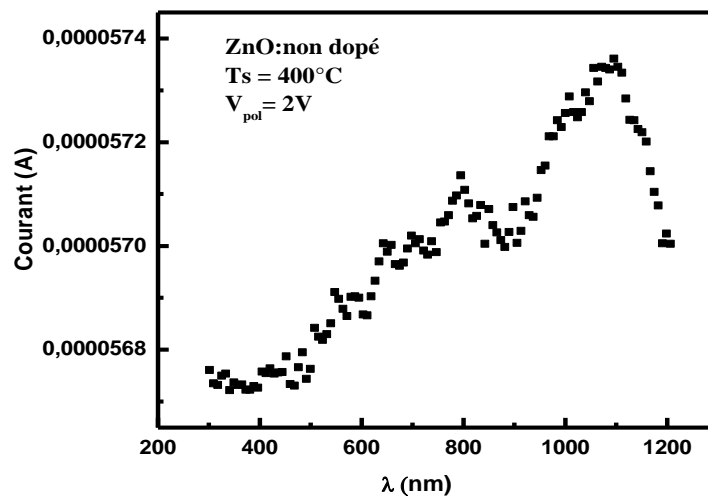
CHAPITRE D Résultats & Interprétations

II.2 Réponse spectrale $I(\lambda)$

La **figure D.41** représente l'évolution du courant traversant la jonction ZnO/Si polarisée en direct **figure D.41a** en fonction de la longueur d'onde λ . Cette évolution rejoint les résultats précédents. En effet le rayonnement tombant sur la couche transparente (dans 400-1100 nm), il atteint la couche de silicium qui répond selon sa propre réponse spectrale. Lorsque la jonction est polarisée en inverse la variation du courant en fonction de λ est très faible et son évolution est différente **figure D.41b**: le courant augmente, c'est la couche de ZnO qui fournit l'essentiel du courant, la réponse de Si est noyé voir **figure D.41b**. Pour conforter nos résultats de mesure, nous avons essayé de relever les évolutions $I(\lambda)$ en coplanaire, directement sur la couche de ZnO. La variation de courant étant très faible il n'y a eu que du bruit.



(a)



(b)

Figure D.41: Réponse spectrale $I(\lambda)$ à travers l'hétérojonction non dopée ZnO/Si (400°C) sous polarisation de (a)- 2 Volts (en direct) et sous polarisation + 2Volts (en inverse) (b).

CHAPITRE D Résultats & Interprétations

En Résumé

*Les couches poly-cristallines de ZnO élaborées par la technique (USP) sont de meilleures qualités cristallines pour des températures de substrat plutôt élevées (300-400°C) dans les films non dopés. Les propriétés structurales sont sensibles à la nature chimique de la solution dopante et au type de dopant. Pratiquement tous les films sont transparents (85%) quelque soit la température de substrat. En ce qui concerne la résistivité (conductivité) des couches il faut faire le point de la façon suivante :

La conductivité est déterminée par la concentration électronique et la mobilité des porteurs. Le premier facteur dépend de la nature des dopants ainsi que de leur efficacité. Pour ce faire, il faudrait qu'au cours du dépôt : Le solvant s'évapore de la solution, le précurseur passe en phase gazeuse à l'approche de la surface chaude du substrat de telle sorte que la vapeur du précurseur s'adsorbe à la surface, diffuse puis réagit pour former le produit par réaction chimique et/ou par décomposition. Ce Processus est analogue à un dépôt en phase vapeur et conduit à des films de bonne qualité. Dans la technique spray, le contrôle des différents processus de dépôt n'est pas très aisé, de plus la présence de l'oxygène est inévitable, ce qui explique certaines résistivités élevées dans des films sensés être dopés. Le paramètre mobilité n'est pas accessible directement. Cette dernière est meilleure lorsque la taille des grains est plus grande.

Les couches élaborées sont sensibles à la lumière et présentent des émissions sélectives dans le bleu ou dans l'UV en photoluminescence.

*Les hétéro-structures élaborées se comportent comme des diodes décrites par l'équation classique du modèle d'Anderson, dans laquelle il faut éventuellement tenir compte de la présence d'une couche de SiO₂, d'états d'interface et de niveaux pièges situés plutôt coté ZnO responsables d'un courant par effet tunnel. Toutes les structures présentent de bons paramètres électriques comparables à ceux rapportés dans la littérature. Ces structures sont sensibles à la lumière et présentent des particularités dans l'évolution du courant qui les traverse en fonction de la longueur d'onde selon qu'elles soient Polarisées en inverse ou en directe.

Conclusion générale

Conclusion générale

la simple et peu onéreuse technique de dépôt, spray ultrasonique, a permis d'obtenir des couches minces de qualité cristalline satisfaisante, dont on peut moduler la résistivité par dopage en jouant sur la température de substrat.

-Les nano-films obtenus sont poly-cristallins. Leur taille de grains, dans la direction (002) croit en fonction de la température de substrat (25 à 70 nm). Tous les films sont transparents dans le visible (~85%) et présentent parfois une surface rugueuse et donc diffusant de façon efficace la lumière qui les traverse. Ce haut pouvoir diffusant des couches de ZnO permet de rallonger le chemin que la lumière parcourt dans la cellule solaire, et donc d'augmenter l'absorption optique et le courant photo-généré dans la cellule.

-La conductivité (la résistivité) des films dépend fortement de la nature chimique de la solution dopante, du type de dopant et surtout de la température de dépôt. Elle apparaît extrêmement sensible à la lumière dans les couches dopées à l'aluminium provenant de la source dopante Al_2SO_4 .

-les énergies d'activation thermique des films résistifs frôlent des valeurs élevées de 110 meV ce qui s'explique par la diffusion des porteurs aux joints de grains et sur les impuretés présentes dans le matériau.

-Les résultats prometteurs des mesures de photoluminescence ont révélés qu'il est possible de faire croître des couches minces de ZnO avec une émission caractéristique principale dans le bleu ou dans l'UV sur des substrats conducteurs de silicium. Le pic sélectif de PL (UV ou bleu) peut être réalisé, en introduisant un niveau de concentration de dopage approprié dans la solution de départ. On montre également que la température de substrat influence la variation de l'intensité du pic de PL pour les films de faible résistivité, dopés In.

-Des relevés de I-V en coplanaire à partir de contact d'or ou d'aluminium sur les films de ZnO obtenus, se sont avérés de nature ohmique.

- les études détaillées à travers des mesures de courant-tension, capacité- tension en fonction de la température de mesure ont montré que :

Les hétérojonctions présentent un bon redressement avec des paramètres comparables à ceux rapportés dans la littérature.

-En dehors des mécanismes de conduction habituellement observés, nous avons mis en évidence aux basses tensions de polarisation, que la conduction directe est dominée par le mécanisme MTCE (multi-step tunneling) avec une principale contribution de niveaux de défauts localisés à l'intérieur de la région du gap côté ZnO.

-L'analyse combinée courant-longueur d'onde (I- λ) et courant-tension (I-V) sous un rayonnement λ s'est avérée très efficace pour comprendre l'origine du courant traversant l'hétérojonction ZnO/Si.

Conclusion générale

- Enfin les films ainsi que les hétéro-structures élaborés peuvent trouver des applications comme fenêtrages frontaux dans les cellules solaires ; comme émetteurs d'UV ou de bleu dans le domaine, en plein essor, des diodes LED, et également comme détecteurs de gaz...
- Une étude détaillée portant sur les mesures de capacité-tension effectuées à différentes fréquences (à basses fréquences surtout) est nécessaire pour une détermination quantitative de la densité des états d'interface présents à l'interface couche ZnO/Si. Ce paramètre servira à comparer les différentes structures et permettra de dégager les paramètres optimaux d'élaboration.
- cette étude a aussi montré l'intérêt de se pencher sur le cas des couches dopées à partir de la source Al_2SO_4 au vu de leur grande sensibilité à la lumière.

Références

- [1] K. Badeker, *Electrical Conductivity and Thermo-Electromotive Force of Some Metallic Compounds*, Ann. Phys. 22, 749 (1907)
- [2] A. Thelen, H König, *Elektrische Leitfähigkeit und Struktur aufgestäubter*
- [3] T. Minami, *New n-type transparent conducting oxides*, MRS Bulletin 25/8 (2000) 38.
- [4] R. Schroeder, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, (2001).
- [5] R.W.G.Wyckoff, *Crystal Structures*, vol. 1, Inter Science Publishers, INC. New York (1960)19
- [6] N. Ho kim, H. Woo kim, *Materials Letters*, **58** (2004) 938.
- [7] A. Rivaton, B. Mailhot, J. Soulestin, H. Varghese, J.-L. Gardette, *Euro. Polym. J.*, **38** (2002) 1349.
- [8] J. Jousot-Dubien, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, vol. V, Masson & C 1962.
- [9] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C. G. Van de Walle, *Phys. Rev.B.*, **61** (2000) 15019
- [10] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, **49** (1927) 765.
- [11] V. M. Goldshmidt, *Chem. Ber.*, **60** (1927) 1263.
- [12] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, **A32** (1974) 751.
- [13] U. Ozgur, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoc, *Journal of Applied Physics*, **98** (2005) 041301.
- [14] R.T. Girard, O. Tjernberg, G. Chiaia, S. Söderholm, U.O. Karlsson, C. Wigren, H. Nylén, I. Lindau, *Surface Science*, **373** (1997) 409.
- [15] K. Ozawa, K. Sawada, Y. Shirotori, K. Edamoto, M. Nakatake, *Physical Review B*, **68** (2003) 125417.
- [16] E. Baur, J. Tobler, *Zeitschrift für Elektrochemie*, **6** (1933) 169.
- [17] *Handbook of Chemistry and Physics*, 56th Edition, Ed. R.C. Weast, CRS Press (1975)
- [18] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin Solid Films*, 348 165 (1999)
- [19] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna. *Cryst. Res. Technol.*, 35 1193 (2000)
- [20] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, *App. Phys. Lett.*, 80 (2002)
- [21] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 31
- [22] W. Li, D. Mao, F. Zhang, X. Wang, X. Liu, S. Zou, Q. Li, and J. Xu, *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res.*, B169 59 (2000)
- [23] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, *App. Phys. Lett.*, **80** (2002) 3518
- [24] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, (1998)
- [25] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C. G. Van de Walle, *Phys. Rev.B.*, **61** (2000) 15019.
- [26] K.H. Kim, K.C. Park, and D.Y. Ma, *Structural, electrical and optical properties of aluminum doped zinc oxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering*, *Journal of Applied Physics*, 1997, 81(12), p. 7764-7772.
- [27] V. Assunção, E. Fortunato, A. Marques, H. A. Guas, I. Ferreira, M.E.V. Costa, and R. Martins, *Influence of the deposition pressure on the properties of transparent and conductive*

Références

- ZnO:Ga thin-film produced by r.f. sputtering at room temperature*, Thin Solid Films, 2003, 427(1-2), p. 401-405.
- [28] P. Nunes, E. Fortunato, P. Tonello, F.B. Fernandes, P. Vilarinho, and R. Martins, *Effect of different dopant elements on the properties of ZnO thin films*, Vacuum, 2002, 64, p. 281.
- [29] T. Minami, H. Sato, H. Nanto, and S. Takata, Japanese Journal of Applied Physics 24/10 (1985), p.L781-L784.
- [30] T. Minami, H. Sato, H. Nanto, and S. Takata, Japanese Journal of Applied Physics 25/9 (1986), p.L776-L779.
- [31] J. Hu and R. G. Gordon, Solar Cells 30 (1991), p.437-450.
- [32] M. Jiang, X. Liu, *Structural, electrical and optical properties of Al-Ti codoped ZnO (ZATO) thin films prepared by RF magnetron sputtering*, Applied Surface Science, 2008, 255, p. 3175–3178.
- [33] B.N. Pawar, S.R. Jadkar, and M.G. Takwale, *Deposition and characterization of transparent and conductive sprayed ZnO:B thin films*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2005, 66(10), p. 1779-1782.
- [34] A. Ortiz, C. Falcony, J.A. Hernandez, M. Garcia, and J.C. Alonso, *Photoluminescent characteristics of lithium-doped zinc oxide films deposited by spray pyrolysis*, Thin Solid Films, 1997, 293(1-2), p. 103-107.
- [35] S.B. Zhang, S.-H. Wei, and A. Zunger, *Intrinsic n-type versus p-type doping asymmetry and the defect physics of ZnO*, Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 2001, 63(7), p. 0752051-0752057.
- [36] T.M. Barnes, K. Olson, and C.A. Wolden, *On the formation and stability of p-type conductivity in nitrogen-doped zinc oxide*, Applied Physics Letters, 2005, 86(11), p. 1-3.
- [37] J.G. Lu, Z.Z. Ye, F. Zhuge, Y.J. Zeng, B.H. Zhao, L.P. Zhu, *p-type conduction in N-Al co-doped ZnO thin films*, Appl. Phys. Lett., 2004, 85(15), p. 31–34.
- [38] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2nd ed. (Wiley Eastern Limited,1983).
- [39] C. M. Wolfe, N. Holonyak, and G. E. Stillman, *Physical Properties of Semiconduc* (Prentice Hall, New Jersey 07632,1989).
- [40] K. L. Chopra, S. Major, and D. K. Pandya, ThinSolid films 102,1-46,(1983)
- [41] K. Ellmer, J. Phys. D: Appl. Phys. 34,(2001),3090-3108
- [42] H. Brooks, in *Advances in electronics and electron physics*, Chapter 7, p85, (1955)
- [43] R.B. Dingle, *Scattering of electrons and holes by charged donors and acceptors in semiconductors*, Philos. Mag. 46, 831 (1955).
- [44] G. Haacke, Journal of Applied Physics 47/9 (1976), p.4086-4089.
- [45] R. G. Gordon, Proceedings of the Materials Research Society Symposium 426 (1996).
- [46]. D. Vaufrey, « Réalisation d’OLED à émission par la surface : Optimisation de structures ITO / semiconducteurs organiques », Thèse de doctorat, Ecole centrale de Lyon, (2003).
- [47]. K. Daoudi « Élaboration et caractérisation de films minces d’oxyde d’indium dopé à l’étain obtenus par voie Sol-Gel », Thèse de doctorat, université Claude Bernard-Lyon 1, (2002).
- [48] Frank G., Kauer F., Kostlin H., Transparent heat-reflecting coatings based on highly doped Microprocessors Circa 2000. IEEE Spectrum, (1989) 43–47.
- [49] K. Mukae, Ceramic Bulletin, 66 1329 (1987)
- [50]T.Seiyama, h.Kato, K.Najatami. Anal chem 34 (1962) 1502

Références

- [51] D. Cossement, E. Pieson, J. M. Steydio, D. Pirotte, B. Delmon. Proc. Of the 2nd Int.meeting on chemical sensor. Bordeaux. France. July 5-7 (1986)
- [52] A. K. Sexena, R. Thangaraj, S. P. Sing, O.P. Agnihotri. Thin Solid Films. 131, 121 (1985).
- [53] E. Pieson, J. M. Steydio, High Tech Ceramics, Edited by P. Vincent Zini (1987)
- [54] P. Breuil These Saint Etienne 1989.
- [55] I. Stambolova, K. Konstantinov, *Lanthanum doped SnO₂ and ZnO thin films sensitive to ethanol and humidity*, Materials Chemistry and Physics, 2000, 63, p. 104-108.
- [56] J.Y. Lee, J.H. Lee, H. Seung Kim, C.-H. Lee, H.-S. Ahn, H.K. Cho, Y.Y. Kim, B.H. Kong, and H.S. Lee, *A study on the origin of emission of the annealed n-ZnO/p-GaN heterostructure LED*, Thin Solid Films, 2009, 517(17), p. 5157-5160.
- [57] H. Ohta, K.-I. Kawamura, M. Orita, M. Hirano, N. Sarukura, and H. Hosono, *Current injection emission from a transparent p-n junction composed of p-SrCu₂O₂/n-ZnO*, Applied Physics Letters, 2000, 77(4), p. 475-477.
- [58] J.Z. Zhao, H.W. Liang, J.C. Sun, J.M. Bian, Q.J. Feng, L.Z. Hu, H.Q. Zhang, X.P. Liang, Y.M. Luo, and G.T. Du, *Electroluminescence from n-ZnO/p-ZnO:Sb homojunction light emitting diode on sapphire substrate with metal-organic precursors doped p-type ZnO layer grown by MOCVD technology*, Journal of Physics D: Applied Physics, 2008, 41(19).
- [59] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S.F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma, and M. Kawasaki, *Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO*, Nature Materials, 2005, 4(1), p. 42-45.
- [60] Clement Yuen, S.F. Yu, S. P. Leon, H. Y. Yang. IEEE.journal of quantum electronics.Vol 41.N°7(2005).
- [61] D. C. Look, B. Claflin, Ya. Alilov and S.J. Park. Phys.Stat.Solid. 10,(2004),2203-2212.
- [62] N. W. Schmidt, T. S. Totushak, W. A. Kimes, D. R. Callender and J. R. Doyle. Journal of applied physics. Vol94. N°9 (2003).
- [63] K. Prabakar, K. Choongo and L. Chongmu. Cryst.Res.Technol. vol 40.N°12 (2003) 1150-1154.
- [64] B.Ktilyartuk, V. Savatuk and M. oszwalodowski. Cryst.Res.Technol. vol 40.N°12 (2005)1118-1123.
- [65] K. Won Mok, K. Dae Youg, L. In Kyu, S. Yong Moon; C.Byung-Kim, L. Teak Sung, K. In-Ho, L. Kyeong Seok. Thin Solid.Films 473 (2005) 315-320.
- [66] Y. Natsume, H. Sakata, T. Hirayama and H.J. Yanagita, Phys. Status Solidi a,148, 485 (1995).
- [67] T. Suntola, Thin Solid Films 1, 216, 84 (1992).
- [68] J. Aronovich, A. Ortiz, and R.H. Bube and J. Vac. Sci. Technol., 16, 994 (1979).
- [69] D. Perednis, and L.J. Gauckler, J. of Electroceramics, 14, 103 (2005).
- [70] C.J. Brinker, G.C. Frye, K.J. Ward, and C.S. Ashley, J. Non-Cryst. Solids, 121, 1- 3, 294 (1994).
- [71] D.P. Norton, Y.W. Heo, M.P. Ivill, K. Ip, S.J. Pearton, MF, materials today, (2004).
- [72] C.C. Chen, M.M. Nasrallah, and H.U. Anderson, J. Electrochem. Soc., 12, 140, 3555 (2003).
- [73] C.J. Brinker, G.C. Frye, A.J. Hurd, and C.S. Ashley, Thin Solid Films, 1, 201, (1997)

Références

- [74] E.J. Lavernia and Y. Wu, *Spray atomization and deposition*, Editions Wiley, 1996
- [75] S.P.S. Arya and H.E. Hintermann, *Thin Solid Films*, **193**(1–2), 841(1990).
- [76] C.H. Chen, E.M. Kelder, P.J.J.M. Van der Put, and J. Schoonman, *J. Mater. Chem.*, **6**(5), 765(1996).
- [77] M Halsted... - Shower spray apparatus Milton Halsted et al US Patent 3,967,783, (1976)
- [78] H.G.Mcad, *J. Inorg;Nucl. Chem.*28, (1966), p.2801.
- [79] J. Aranovitch, A. Ortiz, et R. H;Hube *J. Vac. Sci. Technol.* 16, (1979), p.994.
- [80] S. Major, A. Banerjee, et K ; L. Chopra. *Thin Sol.Films.* 108, (1983), p.341
- [81] D. Cossement et J. M.Streydio. *J.Cryst. Growth*, 72,1985, p.57.
- [82] H. R. Paes, L.M.O .C.Pinho et W. Losch,9 th, E.C. photovoltaic Solar Energy Conf .(1989), p.63
- [83] H.H. Afify, S.A. Nasser, and S.E. Demian, *J. Mater. Sci.: Materials in Electronics*, **2**(3), 152(1991).
- [84] S. Bose, A. K. Barua,*J.Phys. D: Appl. Phys.* 32 (1999) 213.
- [85] S. Liang, H. Sheng, Y. Liu, H. Shen, *J. Cryst. Growth* 225 (2001) 110.
- [86] Z.K. Tang, G.K.L. wong, P. Yu, M. Kawazaki, A.ohtomo, h;Koinuma, Y. Segawa, *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 3270.
- [87] Y. I. Alivov, J. E. Van Nostrand, D. C. Look, M. V. Chukichev and B. M. Ataev, *Appl. Phys. Lett.* (2003), 83, 2943
- [88]D. Song, D.H. Neuhaus, J. Xia, A.G. Aberle, *ThinSolid Films* 422 (2002) 180.
- [89]A.G. Milnes and G.L. Feucht. *Heterojunctions and metal-Semiconductors junction.*(ACADEMIC PRESS,New York and London,1072),P166
- [90] Sze S M, *Physics of Semiconductor Devices* 1981 (Wiley, New York).
- [91] H. Bayhan, A.S. Kavasoglu, *Solid State Electron* 49 (2005) 991.
- [92] G. D; Sharma, D. Saxena and M. S. Roy, *Synth.Met.* 123, 189 (2001)
- [93] Wenckstern H V, et al 2004 *Apl. Phys. Lett.* 2004 **84** 79
- [94] Langford J I, 1978 *J. Appl. Cryst.* **11** 10-14
- [95] De Keijzer T H, Mittemeijer E J, and Rozendaal H J C, *J. Appl. Cryst.* 1983 **16** 309
- [96] Tauc J C *Optical Properties of Solids* (Amsterdam: North Holland)
- [97] Urbach F 1953 *Phys. Rev.* **92** 1324 semiconductors, *Thin Solid Films* 77 (1981)
- [98] F. M. Smits, *The Bell System Technical Journal* 37 (1958), p.711-718.
- [99] <http://www.microworld.eu>
- [100] L.J. Van Der Pauw, *A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape*, Philips Technical Review, 1958, Vol. 26, N° 8.
- [101] L.J. van der Pauw, Philips Research Reports **13**, 1 (1958).
- [102] J. Arnovich, A. Ortiz and R.H. Bube , *J.Vac.Sci.Technol.* (1979)**16** 994
- [103] Rajarshi Krishna NATH and 1Siddhartha Sankar NATH *Sensors & Transducers Journal*, September 2009, Vol. **108**, Issue 9 pp. 168-179
- [104] K. Badeker. 1907 *Ann. Phys. (Leipzig)* 22-749.
- [105] Bachari E M, Amor S B, Baud G and Jacquet M 2001 *Mater.Sci.Eng.***B79** 165
- [106] B.J. Lokhand,P.S. Patil and M.D. Uplane, *Mater.Lett.*57(200)573
- [107] S.Y. Shu, W. Water and J.T. Liaw, *J.Eur.Ceram.Soc.*23(2003)1593.
- [108] J.F. Chang, L. Wang and M.H. Hon, *J. Cryst. Growth*, **211**, 93 (2000).

Références

- [109] Chen T, Liu S -Y, Xie Q ,Detavernier C, Van Meirhaeghe R L, and Qu X- P, 2009 Appl. Phys. A **9** 5386
- [110] J. Jacque Bessot, S. Audisio, Techniques de l'ingénieur; traitement de surface M5,4 (1989), 1655-1660.
- [111] Burstein E.,1954Phys. Rev. **93**, 632
- [112] K. Vanheusden, W.L. warren, C.H. seager, D.R. Tallant, J.A. Voigt, B.E. Gnade, J. Appl. phys. **79** (1996) 7983.
- [113] B. Lin, Z. Fu and Y. Jia, Appl. Phys. Lett. 82, 532 (2003).
- [114] X.Q. Wei, B.Y. Man, M. Liu, C.S. Xue, H.Z. Zhung, C. Yang, Physica B 388 (2007)
- [115] K.Vanheusden, C.H. Seager, W.L. warren, D.R. Tallant, Appl. phys. Lett. **68**(1996)403.
- [116] Mridha S and Basak D 2007 J. Appl. Phys. **101** 083102
- [117] He J H, and Ho C H 2007 Appl. Phys. Lett. **91** 233105
- [118] Vatavu S and Gasin P 2007 Thin Solid Films **515** 6719
- [119] Zhang Y, Xu J, Lin B, Fu Z, hong S, Liu C, Zhang Z 2006 Appl. Surf. Sci. **252** 3449
- [120] Song D, Neuhaus D-H, Xia J, Aberle A G 2002 **422** 180
- [121] Niraula M, Aoki T, Nakanishi Y, Hatanaka Y J Appl. Phys. 1998 **83** 2656
- [122] C.H. Liu, B.C. Liu and Fu Zhu-Xi, 2008 Chinese-phys. B **17** 2292-2296
- [123] Jeong I S, Kim J H and Im S 2003 Appl. Phys. Lett. **83** 2946
- [124] El-Nahass M M, Abd-El Rahman K F, Darwish A A A J. Microelectron. 2007 **38** 91
- [125] Mathieu H 1987, « *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques* »1990 ed. Masson
- [126] Zhang Y, Xu J, Lin B, Fu Z, hong S, Liu C, Zhang Z 2006 Appl. Surf. Sci. **252** 3449
- [127]J. H. He and H. Ho, Appl.Phys.Lett. 91, 233105 (2007) 1-3

Sommaire

Introduction Générale	1
CHAPITRE A.....	3
ZnO & Spray ultrasonique	3
I L'oxyde de Zinc ZnO et les TCO	3
I.1 Les Avantages de ZnO.....	3
II. Propriétés de ZnO.....	3
II.1 Propriétés cristallographiques	4
II.2 Propriétés électromécaniques du cristal de ZnO.....	5
II.3 Propriétés optoélectroniques de ZnO	6
II.4 Propriétés optiques	7
II.5 Propriétés de photoluminescence	7
II.6 Propriétés électriques	7
II.7 Différents types de défauts dans le ZnO	9
II.7.1 Dopage n de ZnO.....	9
II.7.2 Dopage p de ZnO.....	9
II.8 Propriétés de conduction électrique	10
II.8.1 Conductivité.....	10
II.8.2 Mobilité.....	11
II.8.3 Mécanismes de conduction	13
II.9 Critère de choix d'un TCO	13
II.10 Applications des TCO/ZnO.....	14
II.10.1 Application des poudres de ZnO.....	14
II.10.2 Application de ZnO/TCO en couches minces	14
III Méthode de dépôt Spray ultrasonique	15
III.1 Introduction.....	15
III.2 Principe	16
III.3 processus réactionnels de dépôt.....	17
III.4 Le générateur ultrasonique	19
III.5 Influence de la solution précurseur	19
III.6 Influence du solvant.....	19
III.7 Influence de la température du substrat	19
Conclusion :.....	20
CHAPITRE B.....	21
Les hétéro-structures	21
I. Hétéro-structures à base de ZnO	21
I.1 Etats de surfaces et d'interfaces	21
I.2 Hétérojonctions	22
II Mécanisme de conduction à travers l'hétérojonction ZnO/Si.....	23
II.1 Détermination des paramètres électriques de l'hétérojonction.....	24
II.1.1 Facteur de redressement.....	24
II.1.2 Facteur d'idéalité	24
II.1.3 La densité de courant de saturation I_s	24

II.1.4 hauteur de barrière $q\phi_B$	25
II.1.5 la résistance série R_s	25
II.1.6 Tension de bandes plates V_{bi}	25
Conclusion	25
CHAPITRE C	26
Techniques de dépôt & de caractérisation	26
Introduction	26
I La technique de Pulvérisation spray ultrasonique USP	26
I.1 Montage expérimental utilisé	26
I.2 Nature et préparation des substrats	27
• Choix du substrat	27
• Nettoyage des substrats	28
I.3 Préparation des solutions	28
I.4 Dépôt des couches	28
I.5 Les paramètres modulables	29
II Méthodes de caractérisation des couches minces	30
II.1 Mesure des épaisseurs	30
II.2 Morphologie, micrographie et composition physico-chimique des films	30
II.2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)	30
II.2.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR)	31
II.2.3 Spectrométrie de masse secondaire (SIMS)	31
II.2.4 spectrométrie par diffusion Rutherford RBS	32
II.3 caractérisation structurale	32
II.3.1 Diffraction des rayons X	32
II.3.1.1 Principe	32
II.3.1.2 Elargissement des raies de diffraction	33
II.3.2 Taille des grains	34
II.3.3 Paramètres de maille	35
II.4 Caractérisation optique	35
II. 4.1 Transmission optique	35
II.4.2 Coefficient d'absorption	35
II. 4.3 Energie d'Urbach	36
II.5 Mesures de photoluminescence	36
II.5.1. Principe de la photoluminescence	37
II.6 Caractérisation électrique	38
II.6.1 Les contacts ohmiques	38
II.6.2 Technique des deux pointes	39
II.6.3 Technique des quatre pointes	40
II.6.4 Mesures d'effet Hall	40
II.6.5 Conductivité électrique en fonction de la température	41
II.7. Mesures de courant-tension I - V - T et de capacité-tension C - V - T	45
II.8 mesures de courant $I(\lambda)$	47
CHAPITRE D	48
Résultats & Interprétations	48

I Résultats sur les couches élaborées	48
I.1 Epaisseur et aspect des couches	48
I.2 Cinétique de croissance.....	48
I.3 Morphologie, micrographie et composition des films	50
I.3.1 Propriétés morphologiques.....	50
I.3.1.1 Influence de la solution de départ	51
I.3.1.2 Influence de la température de substrat.....	54
I.3.2 Composition des films	55
I.3.2.1 Analyse EDX	55
I.3.2.2 Profils SIMS (spectroscopie de masse des ions secondaires)	56
I.3.2.3 Analyse en composition par RBS :	57
I.3.2.4 Spectre FTIR	58
I.4 Propriétés structurales	62
I.4.1 Effet de la température de substrat et du type de dopant	62
I.4.2 Paramètres et Taille des grains.....	65
I.5 Propriétés Optiques	69
I.5.1 Spectres de Transmittance	69
I.5.2 Coefficient d'absorption	71
I.5.3 Energie du gap et énergie d'Urbach.....	73
I.5.4 Indice de réfraction	74
I.6 Les propriétés électriques.....	75
I.6.1 Conductivité électrique sous obscurité.....	75
I.7 Interprétation des résultats de Photoluminescence	82
II Caractérisation des hétéro-structures élaborées : ZnO/Si	86
II.1- Caractérisations électriques	87
II.1.1 Caractéristiques courant-tension I-V sous obscurité.....	88
II.1.2 Nature des courants de conduction à travers l'hétérojonction	90
II.1.3 Résistance série et résistance shunt	92
II.1.4 Résistance série et résistance shunt	94
II.1.5 Mise au point sur la nature des contacts	95
II.1.5.1-Hétérojonctions ZnO/n-Si et ZnO/p-Si	96
II.1.5.2 Paramètres caractéristiques des hétéro-structures élaborées.....	98
II.1.5.3 Courant tunnel dominant aux faibles tensions.....	99
II.1.5.4 Caractéristiques : Courant-Tension sous éclairnement.....	101
II.1.5.5 Diagramme de bandes d'énergie et mécanisme de transport à travers ZnO/p-Si	104
II.2 Réponse spectrale $I(\lambda)$	106
<i>Conclusion générale</i>	108
<i>Références</i>	110