

# **UNIVERSITE DE LIMOGES**

**ECOLE DOCTORALE Science – Technologie – Santé**

**FACULTE des Sciences et Techniques de Limoges**

**XLIM UMR CNRS 6172**

**Thèse N° -2010**

## **Thèse**

**pour obtenir le grade de**

**Docteur de l'Université de Limoges**

**Discipline : Electronique des Hautes Fréquences, Photonique et Systèmes**

**Présentée et soutenue par**

**Firas HIJAZI**

**Le 21 Octobre 2010**

**Etude des propriétés physiques et de transport dans des films d'ITO  
et de ZnO (dopé ou non) pour dispositifs optoélectroniques organiques**

**Thèse dirigée par M. Bruno LUCAS**

**JURY :**

***Rapporteurs :***

**Mme Mihaela GIRTAN**

**Maître de conférences HDR - Université d'Angers**

**M. Abdel-Karim MAAROUFI**

**Professeur – Faculté des Sciences de Rabat (Maroc)**

***Examineurs :***

**M. Bruno LUCAS**

**Maître de conférences HDR – XLIM Limoges**

**M. Bernard RATIER**

**Professeur – XLIM Limoges**

***Invités :***

**M. Johann BOUCLE**

**Maître de conférences – XLIM Limoges**

**M. André MOLITON**

**Professeur Emérite – XLIM Limoges**



*A mes parents Ali et Mariam.*

*A Lina et Ali.*



## **Remerciements**

*Le travail présenté dans cette thèse a été effectué au sein du laboratoire XLIM-MINACOM de l'Université de Limoges.*

*J'exprime mes sincères remerciements à M. Bernard RATIER, professeur à l'Université de Limoges, pour m'avoir accueilli dans son équipe pour la durée de cette thèse et pour avoir accepté de présider mon jury.*

*Ce travail a été effectué sous la direction de M. Bruno LUCAS, maître de conférences HDR à l'Université de Limoges, auquel je tiens à exprimer mes remerciements pour son aide précieuse.*

*Je remercie également Mme. Mihaela GIRTAN, maître de conférences HDR à l'Université d'Angers et M. Abdel-Karim MAAROUFI, professeur à l'Université de Rabat d'avoir accepté d'être rapporteurs de ma thèse.*

*J'exprime mes remerciements aussi à M. André MOLITON, professeur émérite à l'Université de Limoges, et M. Johan BOUCLE, maître de conférences à l'Université de Limoges, d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse.*

*Je remercie sincèrement M. Patrick VAUDON, professeur à l'Université de Limoges, et M. Mohamad RAMMAL, professeur à l'Université Libanaise de m'avoir apporté leur soutien pendant toute la durée de cette thèse.*

*Je tiens également à remercier M. Jean-Pierre MOLITON, M. Rémi ANTONY et M. Thierry TRIGAUD, permanents de notre équipe.*

*Je remercie M. Michel CLAMADIEU, M. Aimé LEBLANC et M. Jean-François CAPERAN pour leur aide précieuse. Merci à Mme. Marie-Laure GUILLAT pour sa gentillesse.*

*Mes remerciements vont également aux doctorants et anciens doctorants de l'équipe Aumeur (FST Errachidia, Maroc), Mohamad, Gilles, Hussein, Ahmad.*

*Un grand merci à mes parents Ali et Mariam, ma tante Mamie, mes sœurs Faten et Rola, mon frère Abdallah ainsi que mes petites nièces Sirine et Léa, d'avoir toujours été là pour moi pendant les bons et mauvais moments de cette thèse. Sans votre soutien, je ne serais pas là où je suis aujourd'hui.*

*Enfin, merci à l'amour de ma vie Lina, notre mariage et la naissance de notre enfant sont les événements les plus heureux qui me soient arrivés pendant cette thèse. Mon petit rayon de soleil Ali, merci d'avoir été patient pendant les moments où papa était absent pour son travail de thèse.*

# Sommaire

**Introduction Générale.....1**

---

## **Chapitre I : Partie bibliographie**

---

I. Généralités sur les transitions métal - non-métal..... 7

    I.1. Transition Mott-Hubbard [] :..... 8

    I.2. Transition métal-isolant de Anderson..... 9

    I.3. Quelques exemples de transitions métal - non-métal dans les oxydes métalliques ..... 11

II. Quelques applications des oxydes transparents et conducteurs (OTCs)..... 15

    II.1. Capteurs à gaz ..... 16

    II.2. Systèmes optoélectroniques ..... 16

III. Etat de l'art sur le dopage de l'oxyde de zinc (ZnO)..... 17

IV. Les systèmes conjugués :..... 21

    IV.1. Les matériaux organiques conjugués :..... 21

    IV.2. Notion de structure de bandes dans les matériaux organiques ..... 23

    IV.3. Transport de charges dans les matériaux organiques : ..... 25

---

## **Chapitre II: Propriétés remarquable dans les oxydes transparents et conducteurs**

---

I. Introduction : ..... 37

II. Généralités sur les OTCs étudiés : ..... 38

    II.1. Oxyde de Zinc : ZnO..... 38

    II.2. Oxyde d'indium et d'étain : ITO..... 38

III. Techniques expérimentales :.....	39
III.1. Elaboration des couches minces d’OTCs : .....	39
III.1.1. Principe de la technologie IBS pour le dépôt d’OTCs :.....	40
III.1.2. Principe de la technique de pyrolyse en spray:.....	42
III.2. Caractérisation des couches minces.....	44
III.2.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	44
III.2.2. Microscopie à force atomique (AFM) .....	45
III.2.3. Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	46
III.2.4. Transmission optique :.....	49
III.2.5. Mesure de la conductivité électrique : .....	49
III.2.6. Mesure du pouvoir thermoélectrique (ou coefficient Seebeck (S)) :.....	50
III.3. Appareillage et automatisation du banc de mesure à l’aide de LabVIEW : ..	52
IV. Propriétés physiques des films d’ITO obtenus par IBS:.....	54
IV.1. Résumé des travaux effectués au laboratoire sur l’ITO [1, 2]:.....	54
IV.2. Effet de la température de recuit sur les propriétés de films d’ITO d’épaisseur 150 nm :.....	57
IV.3. Existence d’une transition Métal/Semi-Conducteur dans l’ITO [3]......	61
V. Propriétés particulières du ZnO non dopé .....	69
V.1. Résumé des propriétés physiques du ZnO obtenus par IBS [2]:.....	70
V.2. Propriétés de transport du ZnO obtenu par IBS :.....	72
V.3. Propriétés physiques du ZnO obtenu par pyrolyse en spray:.....	78
V.3.1. Propriétés structurales et morphologiques :.....	79
V.3.2. Propriétés optiques :.....	81
V.3.3. Propriétés électriques et de transport : .....	83
VI. Conclusion .....	89

---

## **Chapitre III : Elaboration par pyrolyse en spray et caractérisation de couches minces de ZnO dopés**

---

I. Introduction : .....	97
II. Préparation par pyrolyse en spray et caractérisation de films de ZnO dopés .....	98
II.1. Utilisation du trichlorure d'aluminium : .....	98
II.1.1. Propriétés structurales et morphologiques : .....	99
II.1.2. Propriétés optiques : .....	101
II.1.3. Propriétés électriques et de transport : .....	103
II.2. Utilisation de l'acétate d'aluminium : .....	111
II.3. Utilisation du nitrate d'indium .....	114
II.4. Utilisation de l'acétate d'ammonium : .....	117
II.5. Utilisation d'un co-dopage : ZnO:In dopé à l'azote.....	125
III. Conclusion .....	131

---

## **Chapitre IV : Caractérisation du transport de charges dans le pentacène par différentes méthodes de mesures**

---

I. Introduction : .....	137
II. Préparation des échantillons.....	138
II.1. L'anode : ITO.....	138
II.1.1. Gravure de l'ITO.....	138
II.1.2. Nettoyage de l'ITO.....	139
II.2. Matériau organique utilisé.....	139
II.2.1. Le pentacène : Pn .....	139
II.2.2. Dépôt en phase vapeur .....	140
II.3. La cathode .....	140
III. Description des bancs expérimentaux de caractérisations : .....	141

III.1. Banc expérimental pour les mesures diélectriques:.....	141
III.2. Banc expérimental pour les mesures électriques : $J = f(V)$ .....	142
III.3. Principe de la mesure de spectroscopie d'impédance.....	143
IV. Détermination de la mobilité du pentacène par différentes méthodes :.....	145
IV.1. Détermination de la mobilité à partir d'un FET .....	147
IV.2. Détermination de la mobilité à partir de la caractérisation $J = f(V)$ dans le régime SCLC (courant limité par la charge d'espace) .....	149
IV.3. Détermination de la mobilité par spectroscopie d'impédance :.....	152
<b>Conclusion Générale.....</b>	<b>161</b>
Annexe A : Différentes méthodes de mesure de la mobilité appliquées aux organiques .....	163
Annexe B : Etude classique de l'absorption dipolaire Debye (ADD) .....	173

# Listes des figures

---

## Chapitre I : Partie bibliographique

---

Figure 1 : Exemple de polymère conducteur, le PPV (poly-phényl vinylène).....	22
Figure 2 : Unité moléculaire du Pentacène (la molécule est constituée de cinq petits cycles benzéniques : $(C_{22}H_{14})$ ). .....	22
Figure 3 : Structure de la molécule d'Alq3. ....	23
Figure 4 : Diagramme des orbitales moléculaires $\pi$ . Evolution du diagramme des bandes en fonction de la longueur de la chaîne.....	24
Figure 5 : Représentation énergétique d'une molécule organique. ....	25
Figure 6 : Variation de la mobilité du pentacène, du tétracène, de l' $\alpha$ -quaterthiophène(4T) et de l' $\alpha$ -sexithiophène(6T) en fonction de la température [4]......	26
Figure 7 : Variation de la mobilité du pentacène en fonction de l'inverse de la température [] .....	27
Figure 8 : Mise en évidence des répulsions électroniques sur une chaîne d'atomes présentant des orbitales s. ....	8
Figure 9 : Evolution des bandes de Hubbard en fonction de la largeur B de bande ; B=0 pour des atomes à grande distance les uns des autres ; pour $B=U_H$ , le gap $U_H-B$ disparaît et on a une transition isolant-métal. ....	9
Figure 10 (a) : Distribution périodique de puits de potentiel identique et bande permise. ....	10
(b) : Distribution périodique de puits de potentiel de profondeur aléatoire. ....	10
Figure 11 : Domaine de $E_F$ conduisant au caractère métallique.....	11
Figure 12 : (a) Evolution de la conductivité de l'oxyde de Vanadium ( $V_2O_3$ ) en fonction de l'inverse de la température [] et (b) Evolution de la résistivité de l'oxyde de Vanadium dopé au chrome en fonction de l'inverse de la température [20]......	12
Figure 13 : Variation du coefficient Seebeck en fonction de la température pour différentes concentrations de dopants avec du chrome ( $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ [20]. ....	13
Figure 14: Variation de la conductivité du ZnO non dopé en fonction de l'inverse de la température [21,22]. ....	14

Figure 15: variation de la résistivité du ZnO dopé Ga en fonction de la température [26,27]. 14

Figure 16 : Variation de la résistivité du ZnO dopé Nb (pour différents taux de dopants) en fonction de la température [28]. ..... 15

Figure 17 : Exemple de capteur à CO basé sur une couche mince de SnO<sub>2</sub>. ..... 16

Figure 18 : Images DRX de films ZnO obtenus en utilisant (a) l'acétate de zinc (b) le chlorure de zinc, pour différentes températures de recuit [49]. ..... 18

Figure 19 : (a) Variation de la résistivité électrique de films de ZnO non dopé et dopé pour différentes températures de recuit [52], (b) Variation de la résistivité électrique de films de ZnO dopés à l'étain pour différentes concentrations atomiques [56]. ..... 19

---

## **Chapitre II: Propriétés remarquable dans les oxydes transparents et conducteurs**

---

Figure 1 : Structure d'un mono-cristal de ZnO. .... 38

Figure 2 : Oxyde d'indium, structure cubique de type bixbyite []. ..... 39

Figure 3 : Photo de notre appareillage de pulvérisation par faisceau d'ions : technologie IBS. .... 40

Figure 4 : Géométrie de différents éléments de l'enceinte..... 41

Figure 5 : L'atomiseur utilisé (Métal et Verre). ..... 42

Figure 6 : Principe de pyrolyse en spray. .... 43

Figure 7 : L'atomiseur relié à la bouteille du gaz vecteur. .... 44

Figure 8 : Mode de fonctionnement de l'AFM. .... 46

Figure 9 : Schéma d'un microscope électronique à balayage []. ..... 47

Figure 10 : Méthodes des quatre pointes de Valdès : ..... 50

a) en ligne et b) en carré. .... 50

Figure 11: Dispositif de mesure du coefficient Seebeck et de la conductivité électrique par les méthodes des 4 pointes en carré. .... 51

Figure 12 : Automatisation du banc de mesure. .... 53

Figure 13 : Tracé de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie des photons pour différentes épaisseurs d'ITO sur verre. .... 55

Figure 14 : Images DRX de films d'ITO déposés pour différentes températures de substrat avec un flux d'oxygène de 1 cm<sup>3</sup>/min. .... 56

Figure 15: Images DRX de films d'ITO (150 nm) pour différentes températures de recuit...	57
Figure 16 : Transmission optique de l'ITO pour différentes températures de recuit (de 120 °C à 400 °C).....	58
Figure 17 : $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons pour différentes températures de recuit (de 120 °C à 400 °C). .....	59
Figure 18 : Variation de la conductivité électrique de films minces d'ITO (150 nm) en fonction de la température de recuit. ....	60
Figure 19 : Variation du coefficient Seebeck de films minces d'ITO (150 nm) en fonction de la température de recuit. ....	60
Figure 20 : (a) Image DRX d'un film mince d'ITO amorphe (150 nm) et .....	63
(b) variation de la conductivité électrique en fonction de la température,.....	63
d'un film mince d'ITO amorphe (150 nm). ....	63
Figure 21 : (a) Variation du coefficient Seebeck d'un film mince d'ITO amorphe (150 nm) en fonction de la température et (b) Zoom sur le domaine de températures 150 K – 350 K.	64
Figure 22 : Image AFM 3D de la surface de l'ITO obtenue après recuit à 300 °C (pendant une heure). .....	65
Figure 23 : (a) Image DRX (structure polycristalline) d'un film mince d'ITO (d'une épaisseur de 150 nm et recuit à 300 °C) et (b) variation de la conductivité électrique d'un film mince d'ITO (d'une épaisseur de 150 nm et recuit à 300 °C) en fonction de la température ; à l'intérieur de la figure, nous avons représenté les variations du coefficient Seebeck en fonction de la température.....	66
Figure 24 : (a) Image DRX (structure polycristalline) d'un film mince d'ITO "commercial" (150 nm) et (b) variation de la conductivité électrique d'un film mince d'ITO "commercial" (150 nm) en fonction de la température ; à l'intérieur de la figure, nous avons représenté les variations du coefficient Seebeck en fonction de la température....	67
Figure 25 : Variation de la conductivité électrique d'un film mince d'ITO "commercial" (150 nm) en fonction de la température.....	68
Figure 26 : (a) Image DRX d'un film mince de FTO et (b) variation de la conductivité électrique d'un film mince de FTO (28 nm) en fonction de la température ; à l'intérieur de la figure, nous avons représenté les variations du coefficient Seebeck en fonction de la température.....	69
Figure 27 : Tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons pour différentes épaisseurs de ZnO sur verre. ....	70

Figure 28 : Images DRX de films de ZnO déposés sur verre pour différentes températures de substrat. ....	71
Figure 29 : Variation du log de la conductivité électrique du ZnO en fonction de la température de recuit (épaisseur du ZnO : 80 nm).....	72
Figure 30 : Variation de la conductivité électrique du ZnO d'épaisseur 20 nm en fonction de la température.....	74
Figure 31 : Variation de la conductivité électrique des films minces de ZnO en fonction de la température pour différentes épaisseurs (20 nm, 80 nm et 120 nm).....	74
Figure 32 : Variation du Ln de la conductivité électrique des films minces de ZnO en fonction de l'inverse de la température pour différentes épaisseurs (20 nm, 80 nm et 120 nm)....	76
Figure 33 : Variation du coefficient Seebeck des films minces de ZnO en fonction de la température pour différentes épaisseurs (20 nm, 80 nm et 120 nm).....	77
Figure 34: Images DRX des films de ZnO non dopés déposés sur verre pour différentes épaisseurs. ....	80
Figure 35 : Micrographies MEB de la surface de couches de ZnO déposées sur verre pour différentes épaisseurs : a) 80 nm, b) 120 nm et c) 160 nm. ....	81
Figure 36a : Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde pour différentes épaisseurs de couches de ZnO.....	82
Figure 36b : Tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons pour différentes épaisseurs de ZnO sur verre.....	82
Figure 37a : Conductivité électrique du ZnO en fonction de l'épaisseur.....	83
Figure 37b : Coefficient Seebeck du ZnO en fonction de l'épaisseur.....	83
Figure 38 : Variation de la conductivité électrique (a) et du pouvoir thermoélectrique (b) en fonction de la température pour un film de ZnO d'épaisseur 20 nm. ....	85
Figure 39 : Variation de la conductivité électrique (a) et du pouvoir thermoélectrique (b) en fonction de l'inverse de la température pour un film de ZnO d'épaisseur 20 nm.....	81
Figure 40 : Variation de la conductivité électrique des films minces de ZnO en fonction de la température pour différentes épaisseurs (20 nm, 80 nm et 120 nm).....	87
Figure 41 : Variation du pouvoir thermoélectrique des films minces de ZnO en fonction de la température pour différentes épaisseurs (20 nm, 80 nm et 120 nm).....	87
Figure 42 : Variation de la conductivité du ZnO obtenu (a) par IBS et (b) par pyrolyse en spray sur un cycle de températures complet (chauffage et refroidissement). ....	88

## Chapitre III : Elaboration par pyrolyse en spray et caractérisation de couches minces de ZnO dopés

---

Figure 1: Images DRX des films de ZnO dopé Al sur substrat de verre pour différentes concentrations.....	100
Figure 2: Micrographies MEB de la surface de couches de ZnO:Al déposées sur verre pour différentes concentrations d'Al : a) 0,5 %, b) 1 %, c) 1,5 %, d) 2 % . ....	101
Figure 3a : Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde pour des couches de ZnO:Al avec différentes concentrations d'Al. ....	102
Figure 3 : b) Tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons pour différentes concentrations d'Al et c) Variation de l'énergie de gap (eV) en fonction du taux de dopage d'Al. ....	103
Figure 4a : Représentation en échelle semi-logarithmique de la conductivité électrique en fonction du taux de dopage d'Al. ....	104
Figure 4b : Coefficients Seebeck en fonction du taux de dopage d'Al. ....	106
Figure 5 : (a) Variation de la conductivité électrique (en échelle log) du ZnO:Al en fonction de la température pour différentes concentrations d'Al et (b) Représentation de la conductivité électrique en fonction de l'inverse de la température. ....	108
Figure 6 : (a) Variation de la conductivité électrique du ZnO:Al en fonction de la température pour une concentration d'Al de 1 % et (b) Représentation de la conductivité électrique en fonction de l'inverse de la température. ....	109
Figure 7 : Variation du coefficient Seebeck du ZnO:Al (1 %) en fonction : (a) de la température et (b) de l'inverse de la température. ....	111
Figure 8 : Images DRX des films de ZnO:Al (1 %) obtenus à partir du trichlorure d'Al et de l'acétate d'Al. ....	113
Figure 9: Micrographie de la surface de couches du ZnO:Al (1 %) pour les deux précurseurs (a) acétate d'Al et (b) trichlorure d'Al. ....	113
Figure 10 : Images DRX des films de ZnO:In (1 %) et ZnO:Al (1 %). ....	111
Figure 11 : Images DRX de films de ZnO non-dopé et dopé à l'azote avec des rapports atomiques de (faible dopage) et $\frac{N}{Zn} = 3$ (fort dopage). ....	121

Figure 12 : a) Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde pour des couches de ZnO non-dopé et dopé à l'azote avec différentes concentrations d'ammonium, b) Tracé de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie des photons pour des couches de ZnO non-dopé et dopé à l'azote avec différentes concentrations d'ammonium. .... 122

Figure 13 : Variation de la conductivité électrique en fonction de la température des couches de ZnO non dopé et dopé : a)  $\frac{N}{Zn} = 0$  , b)  $\frac{N}{Zn} = 0,01$  , c)  $\frac{N}{Zn} = 0,1$  et d)  $\frac{N}{Zn} = 3$ . ..... 124

Figure 14 : Evolution en fonction de la température de la conductivité du ZnO dopé à l'azote selon deux niveaux de dopage ( $\frac{N}{Zn} = 0,01$  et  $\frac{N}{Zn} = 3$ ),..... 125

Figure 15: Images DRX de films du ZnO non dopé, dopé In (1 %), dopé N (1 %) et co-dopé In:N (1 % - 1 %). ..... 122

Figure 16 : a) Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde pour des couches de ZnO non dopé, dopé In (1 %), dopé N (1 %) et co-dopé In:N (1 %-1 %); b) Tracé de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie des photons pour des couches de ZnO non dopé, dopé In (1 %), dopé N (1 %) et co-dopé In:N (1 %-1 %). ..... 128

Figure 17 : a) et c) Variation de la conductivité électrique du ZnO dopé In (1 %) et co-dopé In:N (1 % - 1 %) en fonction de la température ; b) et d) Variation de la conductivité électrique du ZnO dopé In (1 %) et co-dopé In:N (1 % - 1 %) en fonction de l'inverse de la température. .... 129

Figure 18 : Variation du coefficient Seebeck du ZnO co-dopé In:N (1 % - 1 %) en fonction de la température. .... 130

---

## Chapitre IV : Caractérisation du transport de charges dans le pentacène par différentes méthodes de mesures

---

Figure 1: Étape de gravure de l'ITO. .... 139

Figure 2: Procédé de dépôt par évaporation. .... 140

Figure 3 : Schéma de la configuration des échantillons pour l'étude de la mobilité. .... 141

Figure 4 : Banc de caractérisation diélectrique. ....	142
Figure 5 : Banc de caractérisation électrique. ....	143
Figure 6 : Représentation du comportement caractéristique du schéma électrique composé d'une résistance $R_s$ en série avec une résistance $R_p$ qui est en parallèle avec une capacité $C_p$ . ....	144
Figure 7 : Images AFM 2D ( $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ ) pour un film de pentacène a) d'une épaisseur de 50 nm déposé sur un substrat de PMMA ( $1\ \mu\text{m}$ ) / ITO (150 nm) / verre et b) d'une épaisseur de 150 nm déposé sur un substrat d'ITO (150 nm) / verre.....	146
Figure 8: Images DRX pour un film de pentacène d'une épaisseur de 50 nm déposé sur un substrat de PMMA ( $1\ \mu\text{m}$ ) / ITO (150 nm) / verre et d'une épaisseur de 150 nm déposé sur un substrat d'ITO (150 nm) / verre. ....	147
Figure 9 : Transistor organique en géométrie « top contact » ( $L$ : longueur du canal, $W$ : largeur du canal, $d$ : épaisseur du semiconducteur et $t$ : épaisseur du diélectrique).....	148
Figure 10 : a) Variation de la mobilité dans le régime linéaire et de saturation en fonction de la tension de grille $V_{gs-max}$ d'un transistor à base de pentacène (50 nm). b) Zoom de la variation de la mobilité entre -8 V et -16 V.....	142
Figure 11 : Courbes en échelles logarithmiques de la densité de courant en fonction de la tension pour une structure ITO / Pn / Al en présence de pièges. ....	151
Figure 12 : Représentation en échelles logarithmiques de la partie imaginaire de la permittivité diélectrique en fonction de la pulsation $\omega$ pour la structure ITO / Pn (150 nm) / Al, paramétrée en tension. ....	153
Figure 13 : Représentation du logarithme népérien de la mobilité en fonction de $\sqrt{V}$ . ....	155
Figure 14 : Représentation en échelles logarithmiques de la partie imaginaire de la permittivité diélectrique en fonction de la pulsation $\omega$ pour la structure ITO / Pn (150nm) / Al, paramétrée en température ....	157
Figure 15 : Représentation du logarithme népérien de la mobilité en fonction de l'inverse de la température.....	158



# **Glossaire**

ITO : Indium Tin Oxide – Oxyde d'indium d'étain

ZnO : Zinc Oxide-Oxyde de Zinc

IBS : Ion Beam Sputtering – Pulvérisation par faisceau d'ions

SP : Spray Pyrolysis – Pyrolyse en spray

USP : Ultrasonic Spray Pyrolysis – Pyrolyse par pulvérisation à ultrasons

PLD : Pulse Laser Deposition – Dépôt par ablation laser

CVD : Chemical Vapor Deposition – Dépôt chimique en phase vapeur

AFM : Atomic Force Microscope – Microscope à force atomique

DRX : X-Ray Diffraction – Diffraction des rayons X

HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital – Plus haute orbitale moléculaire occupée

LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital - Plus basse orbitale moléculaire inoccupée

SCLC : Space Charge Limited - Conduction limitée par charges d'espace

$R_{\square}$  : Résistance Carrée

T : Transmission optique

$\rho$  : Résistivité

$\sigma$  : Conductivité

$\alpha$  : Coefficient d'absorption

$O^+$  : Ion Oxygène

$E_G$  : Gap d'énergie (bande interdite)

$\lambda$  : Longueur d'onde

$C_i$  : Capacité diélectrique

$\epsilon$  : Constante diélectrique

$E_F$  : Energie du niveau de Fermi

$\mu_n$  et  $\mu_p$  : Mobilité des électrons et des trous

**Constantes et unités :**

Å : Angström

$$\text{Å} = 1.10^{-10} \text{ m}$$

q : charge élémentaire

$$q = 1,6.10^{-19} \text{ C}$$

k : constante de Boltzmann

$$k = 1,38.10^{-23} \text{ J.K}^{-1} = 8,61.10^{-5} \text{ eV.K}^{-1}$$

$\epsilon_0$  : permittivité du vide

$$\epsilon_0 = 8,854.10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$$

# ***Introduction Générale***

Les oxydes transparents et conducteurs (OTCs) possèdent la particularité de conjuguer transparence optique dans le domaine visible et bonne conductivité électrique. Un OTC possède une énergie de gap élevée de l'ordre de 3 à 4 eV ; ceci le rend transparent à la lumière visible. C'est un semi-conducteur dégénéré dont le niveau de Fermi se situe près de la bande de conduction voire même à l'intérieur de cette bande pour les OTCs fortement dopés ; ceci est à l'origine de la conductivité. Ces propriétés proviennent soit des défauts dans le matériau soit des dopants extrinsèques qui introduisent des donneurs d'électrons dans la bande de conduction.

Grâce à leurs propriétés de transparence optique et de conductivité électrique, les OTCs sont largement utilisés dans :

- Ecrans plats
- Ecrans de contrôle tactile
- Dispositifs piézo-électriques
- Fenêtres anti-gel et fenêtres réfléchissant la chaleur
- Miroirs et fenêtres électro-chromiques
- Protection électromagnétique
- Dissipation des charges électrostatiques
- Cellules solaires...

Malgré les recherches intensives menées durant les dernières années dans le but d'améliorer la conductivité électrique des matériaux OTCs, il est toujours nécessaire de réaliser des OTCs avec de meilleures performances afin de répondre aux exigences des nouveaux dispositifs optoélectroniques. Les recherches sur les OTCs ne se limitent pas aux améliorations de leurs propriétés physiques, mais s'étendent à la réduction du coût de fabrication, la température de dépôt ainsi qu'à l'exploration de nouveaux substrats.

Dans ce travail de thèse, nous étudierons parmi ces OTCs, deux en particulier, qui sont l'ITO et le ZnO et nous analyserons leurs propriétés structurales, optiques, morphologiques, électriques et transport. Les propriétés des OTCs sont fortement liées aux méthodes de préparation : parmi les techniques mises en place dans notre laboratoire, la méthode IBS (Ion Beam Sputtering). C'est la méthode qui va être utilisée dans ce travail pour réaliser des couches minces d'ITO et de ZnO non dopé. Une autre méthode dite pyrolyse en spray, mise en place durant ces travaux de thèse, sera employée ultérieurement pour optimiser des couches minces de ZnO d'une part, et d'autre part, pour doper ces couches avec différents dopants, l'objectif est d'améliorer les couches minces du ZnO de type n et d'obtenir une semi-conduction de type p.

Le travail dans ce manuscrit s'organise de la manière suivante :

Dans le premier chapitre, nous rappellerons les propriétés de semi-conduction et les modes de transport dans les matériaux organiques ainsi que les différentes méthodes de mesure de la mobilité. Nous présenterons ensuite, des généralités sur les transitions métal – non-métal. Nous proposerons ultérieurement des généralités sur les oxydes transparents et conducteurs (OTCs) et leurs applications. Enfin, nous décrirons l'état de l'art sur le dopage de l'oxyde de zinc (ZnO) en particulier par la technique de pyrolyse en spray (SP).

La première partie du deuxième chapitre sera consacrée à la description des différentes techniques (IBS et SP) et des différentes méthodes de caractérisation des couches minces. Dans la deuxième partie, nous poursuivrons dans un premier temps les études de l'ITO et du ZnO lancées au cours de thèses précédentes effectuées dans notre laboratoire.

Dans un second temps, nous réaliserons de nouvelles études sur ces mêmes OTCs concernant en particulier leurs propriétés de transport ; une transition métal- semi-conducteur sera ainsi mise en évidence. Enfin, nous optimiserons les couches minces de ZnO par la technique de pyrolyse en spray.

Dans le troisième chapitre, nous procéderons au dopage et co-dopage de couches minces de ZnO par la technique de pyrolyse en spray, afin d'améliorer ses propriétés de semi-conduction (de type n et de type p).

Dans un dernier chapitre, nous comparerons les déterminations de la mobilité du pentacène avec différentes techniques (le transistor à effet de champ (FET), la spectroscopie d'impédance et la mesure du courant limité par la charge d'espace (SCLC)), qui nous permettront de confronter les différentes valeurs obtenues.



---

---

# Chapitre I

---

---

<h2>Partie bibliographique</h2>
---------------------------------



Nous avons centré ce chapitre sur une mise au point bibliographique permettant de confronter et d'expliquer en partie nos résultats dans les différents chapitres qui seront développés par la suite.

## **I. Généralités sur les transitions métal - non-métal**

Des transitions métal non-métal (ou isolant) ont été observées dans un grand nombre de systèmes en fonction soit de paramètres chimiques, ou physiques tels que la température, le champ électrique, la pression...

Dans les matériaux fortement corrélés (comme les oxydes métalliques), les propriétés électroniques ne dépendent pas uniquement du remplissage des bandes, mais aussi de la bande passante et de l'interaction de Coulomb, qui elles-mêmes dépendent fortement de la structure de chaque composant. En outre, l'interaction entre les bandes de conduction et les bandes de valence voisines est un autre facteur crucial. Dans le cas des oxydes, les atomes de la structure métallique permettent de réaliser une hybridation avec les voisins de l'oxygène, qui dans la plupart des cas, réduit la bande passante et souligne les effets de corrélation relative.

La transition métal-isolant de Mott constitue l'une des manifestations les plus explicites de l'importance de l'interaction coulombienne entre électrons [1, 2, 3]. Le premier modèle proposé par Mott en 1949 [4] pour expliquer la transition d'un cristal métallique à un cristal isolant, a pour origine une localisation des électrons par interaction électrostatique et ne fait pas intervenir les effets du désordre structural. Nous montrerons que ce désordre conduit pour sa part à une transition, appelée transition de Anderson.

Différentes théories ont été élaborées pour établir de façon plus quantitative la conduction de transition de l'état isolant vers l'état métallique. Nous allons passer en revue les principaux modèles théoriques qui ont permis de décrire et de mieux comprendre la transition métal-isolant.

### I.1. Transition Mott-Hubbard [5] :

Ce modèle a été proposé dans les années 1960 par J. Hubbard [6, 7]. On considère que les seules répulsions électroniques importantes sont celles qui ont lieu entre deux électrons placés sur le même site. Cette énergie de répulsion, dite énergie de Hubbard, peut alors être évaluée ; elle permet d'interpréter l'origine de certaines transitions métal-isolant. Pour effectuer cette évaluation, considérons par exemple le cas d'une chaîne d'atomes alcalins : l'alignement d'atomes qui présentent chacun une orbitale  $s$  (figure 1a), mais en se plaçant dans le cas de figure où le surchappement des orbitales adjacentes est faible. Le transport d'un électron entre atomes pratiquement isolés (indépendants les uns des autres) requiert alors une énergie de répulsion supplémentaire que l'on peut estimer de la façon suivante :

- pour séparer un électron de son atome de rattachement initial  $A_1'$  (figure 1a), il faut ioniser ce dernier qui devient  $A_1$  (figure 1b), ce qui coûte une énergie  $I_p$  (énergie d'ionisation fournie au système pour l'ioniser).
- lorsqu'on replace cet électron (qui était devenu libre car les atomes sont supposés être très éloignés) sur l'atome  $A_2'$  adjacent qui devient l'ion  $A_2$ , l'énergie du système atome-électron est abaissée ; si bien que l'on récupère une énergie qui correspond à l'affinité électronique  $\chi$ .

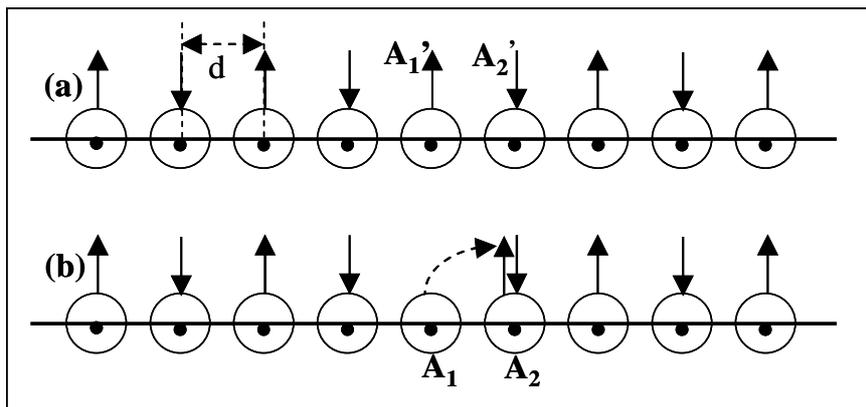


Figure 1 : Mise en évidence des répulsions électroniques sur une chaîne d'atomes présentant des orbitales  $s$ .

Finalement, l'énergie requise pour le déplacement électronique est donc :  $U_H = I_p - \chi$  ; La forme de cette énergie de répulsion a été donnée par Mott, cette énergie est en particulier importante dans le cas des oxydes de métaux de transition.

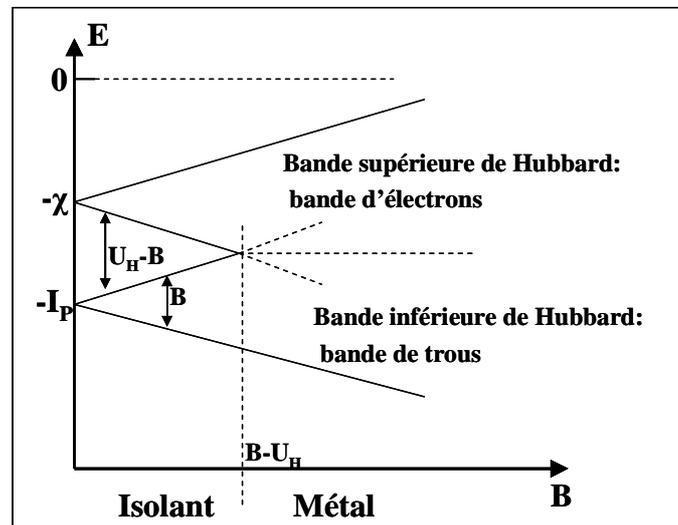


Figure 2 : Evolution des bandes de Hubbard en fonction de la largeur  $B$  de bande ;  $B=0$  pour des atomes à grande distance les uns des autres ; pour  $B=U_H$ , le gap  $U_H-B$  disparaît et on a une transition isolant-métal.

En rapprochant les ions les uns des autres (figure 1), on commence à permettre le transport des porteurs qui est associé à des bandes permises dont la formation doit commencer à apparaître : les niveaux discrets donnent ainsi naissance à des bandes permises (bandes de Hubbard), bandes d'électrons dans la partie supérieure, bandes de trous dans la partie inférieure. Au fur et à mesure que ces bandes s'élargissent par rapprochement des atomes, l'écart  $U_H-B$  diminue pour s'annuler lorsque la largeur  $B$  des bandes atteint la valeur  $U_H$  : à partir de cette valeur de largeur de bande, les niveaux supérieurs et inférieurs des bandes de Hubbard se surchappent et le gap est supprimé ; cela correspond à la transition de Mott-Hubbard de l'état isolant vers l'état métallique.

## **I.2. Transition métal-isolant de Anderson**

Dans le modèle de Anderson [5], on considère des systèmes dont le désordre est dû à une variation aléatoire de la profondeur énergétique des sites répartis spatialement de façon régulière : ce désordre peut ainsi correspondre par exemple à une distribution aléatoire

d'impuretés. Différents auteurs, dont Mott, ont par la suite essayé de tenir compte du désordre spatial (latéral) ; les résultats sont assez voisins de ceux obtenus avec le modèle de Anderson.

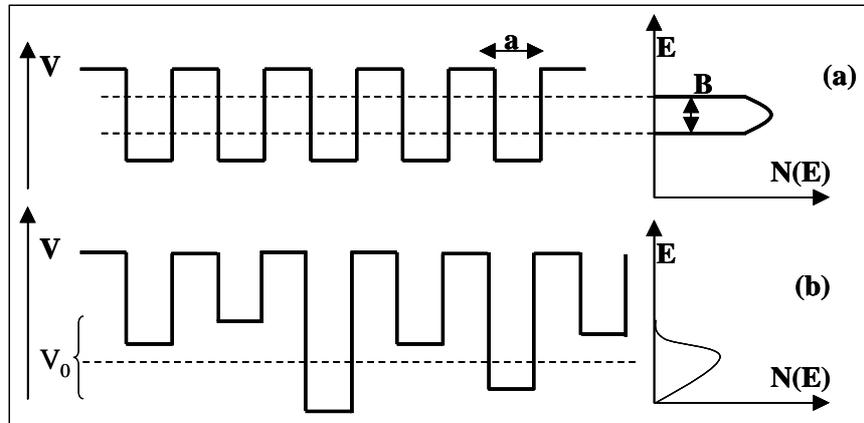


Figure 3 (a) : Distribution périodique de puits de potentiel identique et bande permise.

(b) : Distribution périodique de puits de potentiel de profondeur aléatoire.

En tenant compte de l'influence du réseau par une distribution périodique de puits de potentiel identique, il y a apparition de bandes d'énergie permises de largeur  $B$  (figure 3a). Dans le modèle de Anderson, on remplace la distribution périodique par une distribution de puits de potentiels de profondeur aléatoire (qui représente donc le désordre) (figure 3b).

La transition métal-isolant de Anderson est basée sur le comportement de la conductivité continue relative aux électrons de niveau d'énergie  $E$  donné :  $\sigma_E(0)$ . Selon la définition de Mott, les états localisés sont les états pour lesquels à  $T = 0$  K, en moyenne,  $\sigma_E(0)$  est nulle :  $\sigma_E(0) = 0$  ; et inversement à  $T = 0$  K, les états délocalisés vérifient en moyenne  $\sigma_E(0) \neq 0$  (comportement de type métallique). Sur la figure 4, les deux sortes d'états localisés et délocalisés sont séparées par des énergies  $E_c$  et  $E'_c$  appelées front de mobilité.

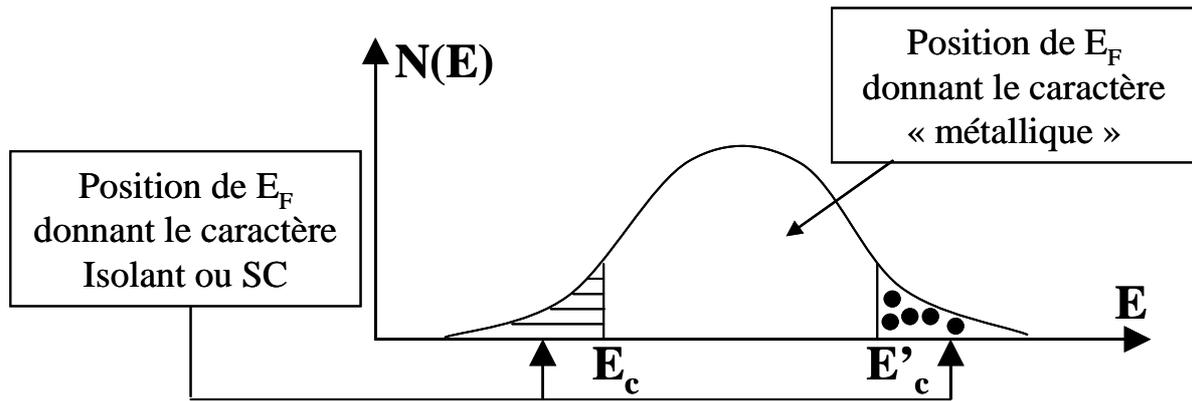


Figure 4 : Domaine de  $E_F$  conduisant au caractère métallique.

Comme dans les matériaux classiques, la nature des matériaux est liée à la position de  $E_F$  :

- Lorsque  $E_F$  est située dans le domaine des états délocalisés ( $E_c < E_F < E'_c$ ), on a une dégénérescence qui correspond à un caractère « métallique ».
- Lorsque  $E_F$  est située dans le domaine des états localisés ( $E_F < E_c$ ), les porteurs ne peuvent être que thermiquement excités (la conductivité peut avoir lieu soit par saut, soit par excitation sur  $E_c$ ) : la conductivité tend vers 0 au zéro absolu, typique d'un état isolant.

Pour un matériau donné, le niveau de Fermi est fixé par la densité de charges ; il suffit alors de déplacer  $E_c$  (figure 4), pour que le niveau de Fermi, qui initialement était dans la zone des états délocalisés (métal), se trouve dans les états localisés (isolant). Il en résulte une transition métal-isolant (SC). Au fur et à mesure que le désordre croît,  $E_c$  et  $E'_c$  tendent l'un vers l'autre pour atteindre le milieu de bande EF auquel cas tous les états sont localisés : c'est la transition de Anderson.

### **I.3. Quelques exemples de transitions métal - non-métal dans les oxydes métalliques**

Nous avons choisi les oxydes de métaux pour décrire la transition de métal - non-métal. Certains oxydes métalliques présentent une transition métal-isolant due soit au désordre (isolants d'Anderson), soit uniquement aux interactions coulombiennes (isolants de Mott), comme l'oxyde de Vanadium [8, 9, 10], ou l'oxyde de Zinc [11, 12, 13].

De nombreux oxydes de Vanadium, à valence entière ou mixte, présentent une transition métal-isolant du premier ordre, plus ou moins abrupte à une température donnée : cette température est de l'ordre de 125 K pour le monoxyde de Vanadium VO, elle est de 150 K pour le  $V_2O_3$  et le  $V_6O_{13}$ , de 340 K pour le  $VO_2$  et de 430 K pour le  $V_3O_5$ . D'autres oxydes de Vanadium sont soit métalliques ( $V_7O_{13}$ ), soit isolants ( $V_3O_7$ ,  $V_2O_5$ ) [14].

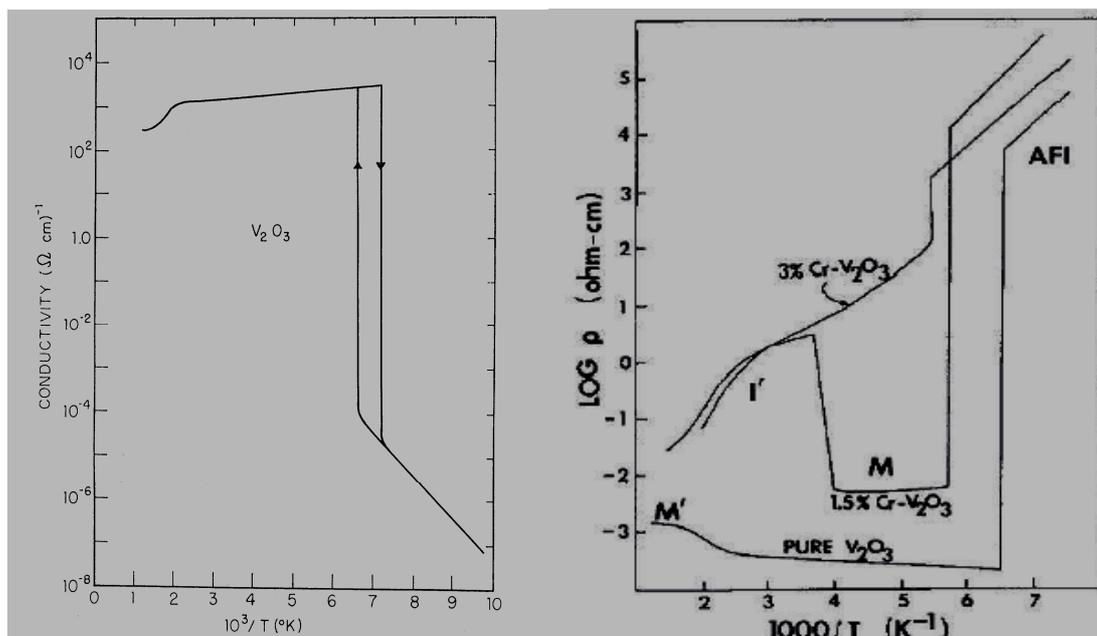


Figure 5 : (a) Evolution de la conductivité de l'oxyde de Vanadium ( $V_2O_3$ ) en fonction de l'inverse de la température [15] et (b) Evolution de la résistivité de l'oxyde de Vanadium dopé au chrome en fonction de l'inverse de la température [10].

Nous présentons sur la figure 5a, la variation de la conductivité électrique de l'oxyde de Vanadium  $V_2O_3$  en fonction de l'inverse de la température ; le  $V_2O_3$  a suscité un engouement particulier de par sa spectaculaire transition métal-isolant observée à 150 K de 7 ordres de grandeur (liée à la transformation de sa phase métallique en une phase antiferromagnétique isolante), et parce qu'il est considéré comme étant le prototype des systèmes électroniques fortement corrélés. Dans le cas où le  $V_2O_3$  est dopé avec du Cr (figure 5b), les composés se trouvent dans l'état isolant à température ambiante. Cependant, pour une concentration de 1,5 % de dopants, deux transitions ont lieu : une transition vers la phase métallique puis une autre vers la phase antiferromagnétique isolante lors du refroidissement. Par contre, pour un taux d'ajout de chrome de 3 %, la phase isolante transite directement vers la phase antiferromagnétique lors du refroidissement.

La figure 6, montre l'évolution du coefficient Seebeck du  $V_2O_3$  en fonction de la température, pour différentes concentrations de dopant au chrome. Ces résultats mettent en évidence des changements de phase en fonction du taux de dopage et confirment les transitions obtenues précédemment sur la figure 5b.

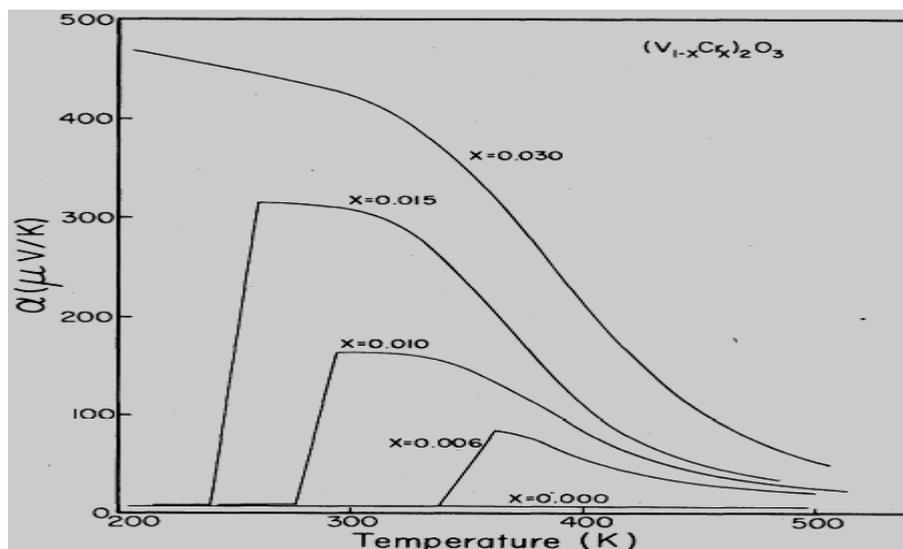


Figure 6 : Variation du coefficient Seebeck en fonction de la température pour différentes concentrations de dopants avec du chrome  $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$  [10].

Par ailleurs, dans le cas de films d'oxyde de Zinc (ZnO) obtenus pour deux concentrations de porteurs différentes (figure 7a), les auteurs [11] montrent une transition métal-semi-conducteur pour une température légèrement au-dessus de 420 K. L'augmentation de la conductivité en fonction de la température jusqu'à 420 K est caractéristique d'un état semi-conducteur. Ce comportement métallique au delà de 420 K a été obtenu pour une concentration de donneurs critique, de l'ordre de  $1,6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Il faut noter que Rusu et al [12] ont obtenu un comportement similaire du ZnO avec une transition à 420 K et ceci par la technique d'oxydation thermique (figure 7b) ; de plus ils ont montré un comportement irréversible de la conductivité lors du refroidissement de l'échantillon : la conductivité a chuté de deux ordres de grandeur.

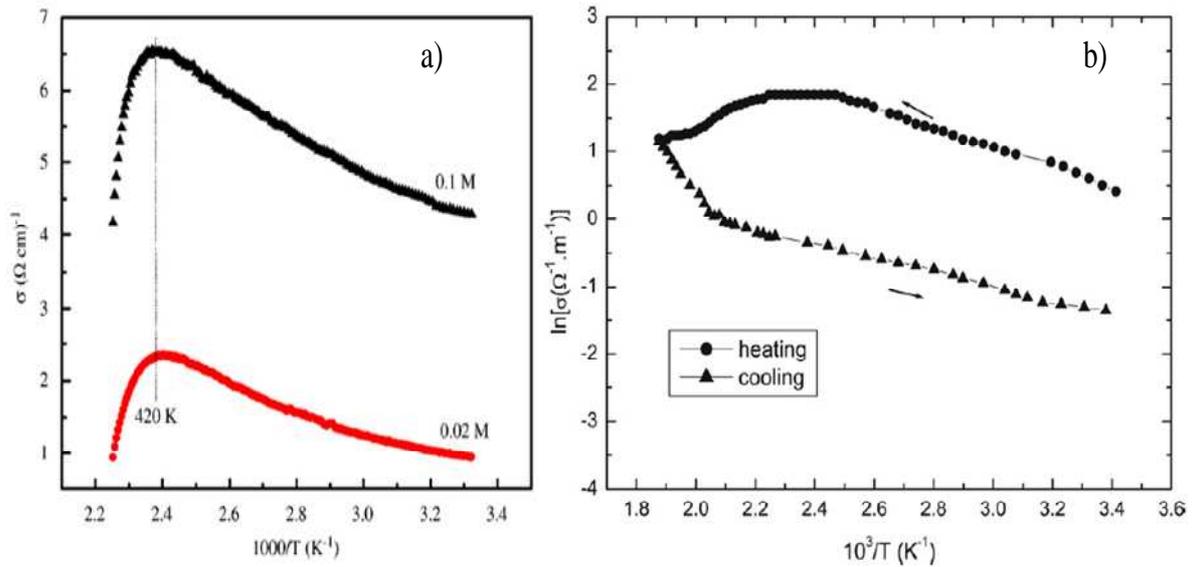


Figure 7: Variation de la conductivité du ZnO non dopé en fonction de l'inverse de la température [11,12].

D'autres auteurs [16, 17] ont observé des transitions semi-conducteur – métal dans les cas du ZnO dopé Ga pour une température supérieure à 170 K (figure 8a) ainsi que pour une température de transition qui varie entre 60 K et 100 K (le comportement de type métallique du ZnO dopé est fonction de la température du dépôt (figure 8b)). La conduction métallique observée a été expliquée par la formation de bandes dégénérées apparaissant dans les semi-conducteurs fortement dopés (semi-conducteurs dégénérés), comme suggéré par Mott [4].

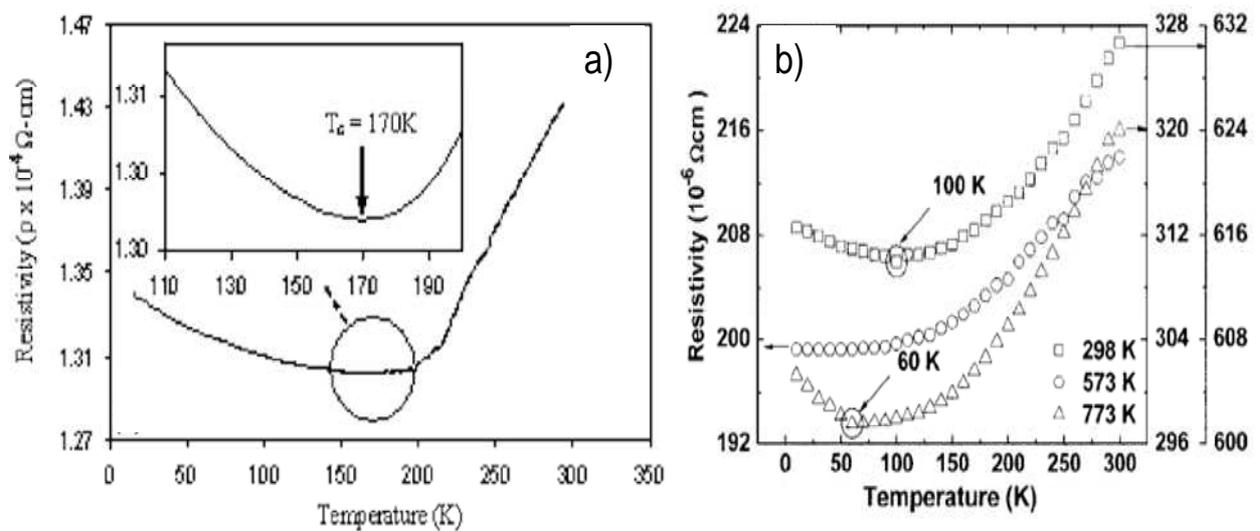


Figure 8 : variation de la résistivité du ZnO dopé Ga en fonction de la température [16,17].

Shao et *al* [18] ont montré la présence d'une transition dans le cas du dopage ZnO:Nb (0,15 % et 0,94 % de concentration de niobium (figure 9)). La température de transition est fonction de la concentration du dopant, elle augmente quand la concentration augmente. Ceci peut être expliqué par le fait que l'augmentation du taux de dopant augmente le désordre.

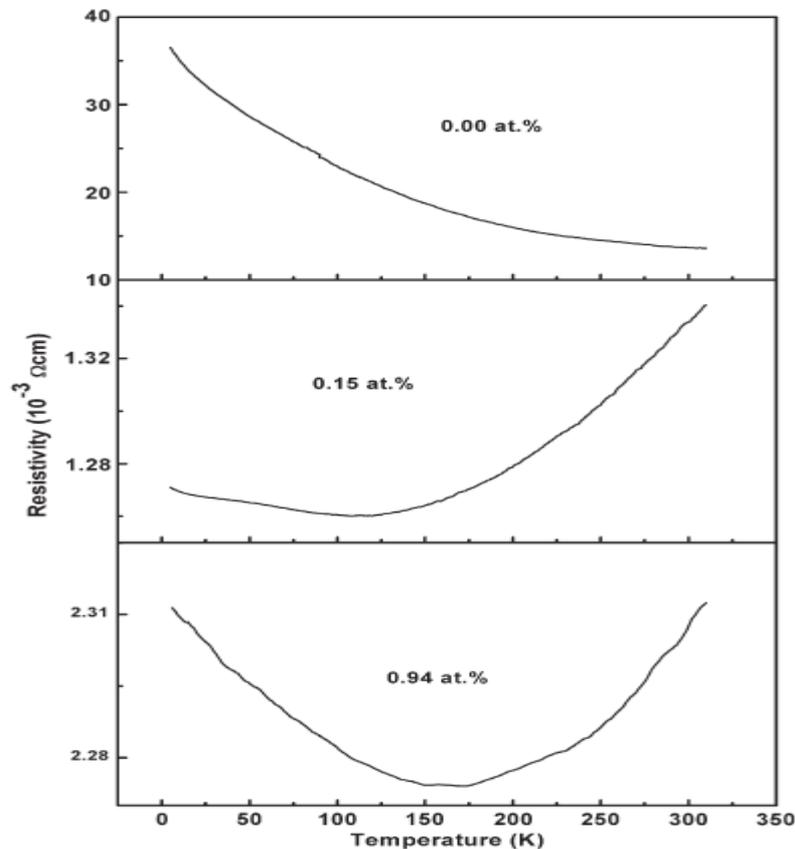


Figure 9 : Variation de la résistivité du ZnO dopé Nb (pour différents taux de dopants) en fonction de la température [18].

## **II. Quelques applications des oxydes transparents et conducteurs (OTCs)**

Les oxydes transparents et conducteurs (OTCs) sont des matériaux prometteurs. La double fonctionnalité des OTCs, conducteur et transparent dans le domaine du visible, a permis d'envisager leur emploi dans de nombreuses applications (écrans plats [19], afficheurs à cristaux liquides [20], dispositifs piézo-électriques [21], miroirs chauffants (Heat mirror films (HMF)) [22], photo-détection [23]...). Les propriétés physiques des OTCs sont fortement liées aux nombreux paramètres de dépôt qui jouent des rôles interdépendants dans

l'optimisation des propriétés des couches. Dans ce paragraphe, nous allons présenter l'intérêt de ces matériaux en particulier pour les capteurs à gaz et les systèmes optoélectroniques.

## II.1. Capteurs à gaz

En présence de certains gaz, les propriétés électriques des OTC peuvent changer. Le gaz considéré s'adsorbe à la surface de la couche mince ou des joints de grains de celle-ci. La molécule adsorbée peut capturer un électron libre. Il en résulte donc une réduction de la conductivité électrique. Le rapport entre les résistivités avant et après la mise en présence du gaz est appelé sensibilité du capteur. Le gaz à détecter ne doit pas nécessairement être adsorbé à la surface du capteur, il peut venir perturber les espèces oxygénées déjà présentes à la surface et perturber indirectement la résistivité. Un exemple de capteur à gaz à base de  $\text{SnO}_2$  est présenté dans la figure 10 pour la détection du monoxyde de carbone CO.

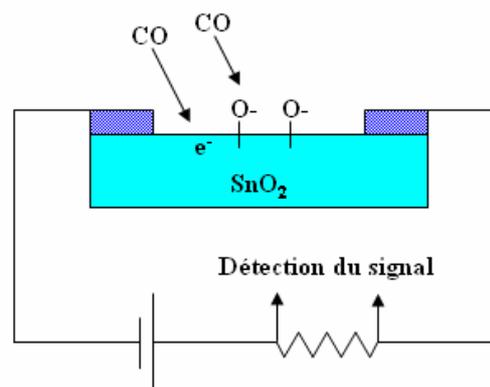


Figure 10 : Exemple de capteur à CO basé sur une couche mince de  $\text{SnO}_2$ .

Des capteurs à éthanol et à humidité ont pu être ainsi réalisés grâce à des couches minces de  $\text{SnO}_2$  et  $\text{ZnO}$  [24]. Des capteurs à  $\text{NO}_2$  ont aussi été réalisés avec du  $\text{ZnO}$  dopé à l'étain [25], dans ce cas le dopage joue un rôle important pour augmenter la sensibilité [26].

## II.2. Systèmes optoélectroniques

Les dispositifs optoélectroniques tels que les diodes électroluminescentes organiques ou inorganiques, les cellules solaires et les phototransistors utilisent les OTCs pour la double fonctionnalité de l'électrode : elle doit être transparente pour laisser passer la lumière et conductrice pour injecter/collecter les charges. Entre autres, avec des couches d'OTCs semi-

conductrices on peut réaliser des jonctions pn de type n-ZnO/p-Ga:N [27] ou encore p-SrCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/n-ZnO [28]. Par ailleurs, de nombreuses recherches sont menées sur le ZnO de type p pour des applications potentielles dans les composants LEDs [29, 30].

### **III. Etat de l'art sur le dopage de l'oxyde de zinc (ZnO)**

Le matériau d'électrode classiquement utilisé pour le photovoltaïque, l'électronique transparente est principalement l'ITO (Indium Tin Oxyde) [31], mais la rareté et le coût de l'Indium constituent un facteur limitant à son emploi. Ainsi d'autres oxydes semi-conducteurs sont potentiellement intéressants en tant qu'électrodes conductrices mais aussi comme matériau actif dans des systèmes photovoltaïques, c'est le cas par exemple du ZnO (Oxyde de Zinc), du TiO<sub>2</sub> (Oxyde de Titane)... qui sont des oxydes optiquement transparents mais classifiés comme des semi-conducteurs à l'état non dopé. Pour le développement futur de ces matériaux en tant qu'électrode conductrice, de nouvelles fonctionnalités peuvent être obtenues par l'utilisation d'oxydes dopés. Par ailleurs, le ZnO est largement utilisé dans différents domaines de l'optoélectronique et de l'électronique (écrans plats [19], afficheurs à cristaux liquides [20], cellules solaires [32], dispositifs piézo-électriques [21]...). Ce type d'applications implique, dans la majorité des cas, la mise en œuvre de ces matériaux sous forme de couche mince.

De nombreuses techniques sont utilisées pour déposer des films minces conducteurs et transparents, telles que : le dépôt par évaporation [33], le dépôt chimique en phase vapeur [34], le Sol Gel [35], l'ablation laser (PLD) [36], la pulvérisation par faisceau d'ions (IBS : Ion Beam Sputtering) [37], la pulvérisation cathodique [38], la pyrolyse en spray [39]. Nous allons focaliser cette étude bibliographique sur le dopage de ZnO obtenu par pyrolyse en spray. Maintes études [39-43] ont été effectuées sur différents paramètres des éléments de dopage ainsi que sur différentes concentrations de ces éléments, elles ont permis d'améliorer le comportement structural, électrique et optique des couches minces.

Les films de ZnO produits à l'aide de la technique de la pyrolyse en spray utilisent généralement des précurseurs à base d'acétate ou de chlorure de zinc [39], dissouts dans un solvant volatile comme le méthanol ou l'éthanol [40, 41]. Les mesures DRX (figure 11) de films de ZnO obtenus avec différents précurseurs pour différentes températures de recuit, montrent que la taille des grains obtenue dans le cas d'un précurseur de chlorure de zinc est supérieure à celle obtenue dans le cas d'un précurseur d'acétate. Dans le cas du ZnO non dopé, la conductivité varie entre  $10^{-3}$  et  $10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  (figure 12a), et dépend fortement du précurseur utilisé.

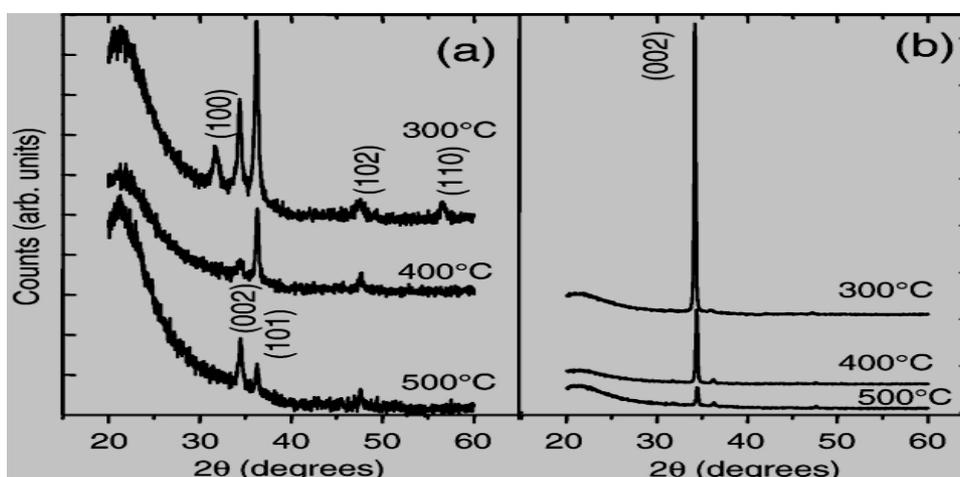


Figure 11 : Images DRX de films ZnO obtenus en utilisant (a) l'acétate de zinc (b) le chlorure de zinc, pour différentes températures de recuit [39].

D'autres travaux [42, 43, 44, 45, 46] dans le cas du ZnO dopé avec de l'aluminium (Al), de l'indium (In), du gallium (Ga) ou de l'étain (Sn), ont montré que la conductivité pouvait atteindre une valeur maximale comprise entre  $10^2$  et  $10^1 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  (figures 12a et b) ; quant à la transmission, elle varie entre 70 % et 95 %. Ces variations ont été observées pour différentes concentrations, épaisseurs et températures de dépôt ou de recuit.

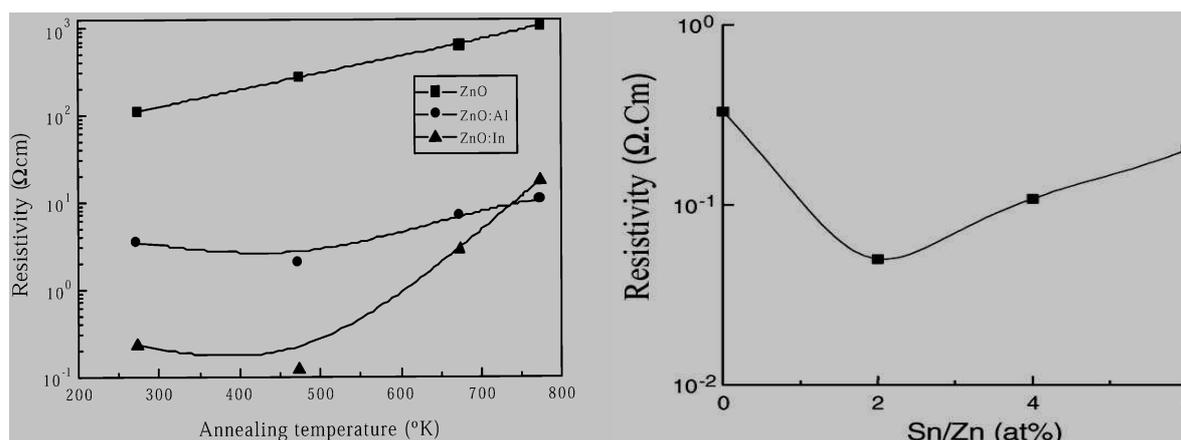


Figure 12 : (a) Variation de la résistivité électrique de films de ZnO non dopé et dopé pour différentes températures de recuit [42], (b) Variation de la résistivité électrique de films de ZnO dopés à l'étain pour différentes concentrations atomiques [46].

Le tableau 1 résume les principales techniques de dépôt et dopants permettant d'obtenir un dopage de type n dans le cas du ZnO, où la résistivité électrique varie selon la technique et le dopant.

Dopant	Méthode de fabrication	Résistivité (Ω.cm)	Référence
<b>ZnO:Ga</b>	SP	~0,2	[47]
	RF Magnetron	$6.10^{-4}$	[48]
	Réactive Plasma	$4.10^{-4}$	[49]
<b>ZnO:Al</b>	Sol Gel	9	[50]
	SP	10	[47]
	Solide State	$10^2$	[51]
	PLD	$6.10^{-4}$	[52]
	Hydrothermal Synthèses	$3.10^4$	[53]
<b>ZnO:Mn</b>	Sol Gel	$2.10^7$	[54]
<b>ZnO:In</b>	SP	0,5	[47]
	Hydrothermal Synthèses	$1,5.10^{-2}$	[55]

Tableau 1 : Valeurs de la résistivité électrique du ZnO dopé permettant d'obtenir une semi-conduction de type n.

Cependant, l'un des challenges du dopage du ZnO est d'obtenir des films de type p. Jusqu'à présent, une seule équipe (Goshahi *et al* [56]) a réussi à obtenir le dopage du ZnO de type p par la technique de pyrolyse en spray en utilisant comme solution l'acétate d'ammonium. Les propriétés électriques pour différentes concentrations d'acétate d'ammonium sont présentées dans le tableau 2, la transmission des films obtenus varie entre 60 % et 80 % dans le domaine du visible.

Sample	$\rho$ ( $\Omega$ -cm)	CC ( $\text{cm}^{-3}$ )	$\mu$ ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	Conductivity type
0.1 ML	7235	$1.8 \times 10^{13}$	46.9	P
0.2 ML	39.8	$1.2 \times 10^{16}$	13.1	P
0.3 ML	4.17	$2.5 \times 10^{17}$	5.99	P
0.4 ML	0.66	$1.5 \times 10^{18}$	6.31	P

*Tableau 2 : Les propriétés électriques du ZnO:N pour différentes concentrations variant de 0,1 ML à 0,4 ML [56].*

Néanmoins d'autres techniques de dépôt de ZnO dopé et co-dopé ont permis d'obtenir une semi-conduction de type p, à savoir la technique ultrasonic spray pyrolysis (USP) [57, 58], la technique molecular beam epitaxy (MBE) [59] et la technique de dépôt par laser pulsé (PL) combiné avec une source de gaz plasma [60, 61]... Le tableau 3 résume les principales techniques de dépôt et dopants permettant d'obtenir un dopage de type p dans le cas du ZnO, où la résistivité électrique est minimale dans le cas du ZnO co-dopé (In-N) élaboré par la technique USP.

<b>Dopant</b>	<b>Méthode de fabrication</b>	<b>Résistivité (<math>\Omega.cm</math>)</b>	<b>Référence</b>
<b>ZnO:GaAs</b>	PLD		[61]
<b>ZnO:N</b>	PLD	0,5	[60]
<b>ZnO:As</b>	Hybrid Beam Deposition	10	[62]
<b>ZnO:N</b>	USP		[58]
<b>ZnO:N</b>	CVD	34	[63]
<b>ZnO:N-Al</b>	USP		[64]
<b>ZnO:N</b>	MBE	40	[59]
<b>ZnO:GaAs</b>	R.F. magnetron Sputtering		[65]
<b>ZnO:N</b>	D.C. magnetron Sputtering	83	[66]
<b>ZnO:P</b>	MOCVD	4,6	[67]
<b>ZnO:N</b>	MOCVD	20	[68]
<b>ZnO:N</b>	MOVPE	0,6	[69]
<b>ZnO:N-In</b>	Ion Beam enhanced	2,4	[70]
<b>ZnO:N-In</b>	USP	$10^{-3}$	[71]

*Tableau 3 : Valeurs de la résistivité électrique du ZnO dopé (ou co-dopé) permettant d'obtenir une semi-conduction de type p.*

#### **IV. Les systèmes conjugués :**

##### **IV.1. Les matériaux organiques conjugués :**

Le caractère conducteur ou semi-conducteur d'un matériau organique est dû à la présence d'un système conjugué, c'est-à-dire à l'alternance de liaisons simples et doubles entre atomes de carbones le long de la chaîne (figure 13). Au sein des matériaux organiques, on peut différencier deux types de matériaux, d'une part, les polymères conducteurs constitués de macromolécules à forte masse molaire, et d'autre part, les matériaux de faible masse moléculaire aussi appelés petites molécules. Les matériaux de forte masse moléculaire

peuvent être obtenus par synthèse ou par transformation de produits naturels. Généralement, les polymères présentent une conduction de type p, le fait d'ajouter ou d'enlever une unité monomère ne modifie pas de façon significative leurs propriétés.

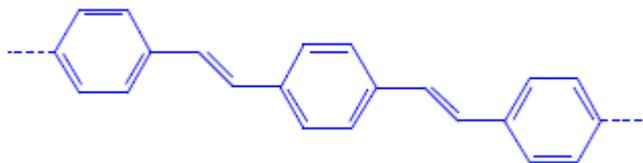


Figure 13 : Exemple de polymère conducteur, le PPV (poly-phényl vinylène).

Les polymères doivent cependant tous posséder un système conjugué, permettant d'absorber dans le visible, de créer des charges, et de les transporter. D'autre part, ces matériaux doivent pouvoir être facilement mis en œuvre par voie humide. Ils peuvent être conditionnés sous de multiples formes, notamment en couches minces, sur tout type de substrat. Les polymères ont souvent une bonne stabilité thermique et ils sont réputés pour leur aptitude à être facilement déposés à la tournette (ou « spin-coating ») sur de grandes surfaces ; en contrepartie, ils nécessitent l'usage de solvants, qui rendent délicate la réalisation de structures multicouches polymères de bonne qualité [72].

Les matériaux de faible masse moléculaire (dérivés de pérylène, phtalocyanines, pentacène, fullerène et ses dérivés... etc.), se comportent aussi comme des semi-conducteurs [73, 74] parfois plus ordonnés que les polymères. Ces molécules peuvent être de type *p* ou *n* selon que les porteurs majoritaires sont des trous ou des électrons. Les petites molécules sont généralement déposées par évaporation sous vide. Il existe deux types de petites molécules, le premier est celui de molécules dites « tout organiques » (TPD, C<sub>60</sub>, pentacène...), ces molécules forment facilement des solides polycristallins pour lesquels la mobilité des charges peut être de l'ordre de  $1\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ , en particulier dans le cas de la molécule de pentacène (figure 14).

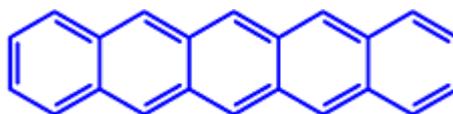


Figure 14 : Unité moléculaire du Pentacène (la molécule est constituée de cinq petits cycles benzéniques : (C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>)).

Le second type de petites molécules est celui de molécules formant des complexes organo-métalliques (« ligands » associés à un atome de métal le plus souvent par liaison ionique) comme par exemple le Beq2 (bis(10-hydroxybenzo[h]quinolate) béryllium) et l'Alq3 (tris(8-hydroxyquinolate) d'Aluminium (figure 15)),... Ces petites molécules ont des mobilités de porteurs de charges beaucoup plus faibles, de l'ordre de  $10^{-6}$  à  $10^{-4}$   $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  en raison de leur faible cristallinité.

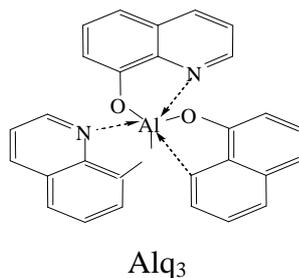


Figure 15 : Structure de la molécule d'Alq<sub>3</sub>.

## **IV.2. Notion de structure de bandes dans les matériaux organiques**

Si une macromolécule est constituée de  $2N$  atomes, on obtient  $N$  niveaux liants et  $N$  niveaux antiliants. Les  $2N$  électrons (électrons  $\pi$  dans l'orbital  $\pi$ ) vont se loger dans les  $N$  orbitales  $\pi$  liantes. Ainsi, les différents niveaux d'énergie des liaisons  $\pi$  liantes et  $\pi$  antiliantes de chaque molécule constituant la macromolécule vont former des niveaux d'énergie propres à la macromolécule. Par ailleurs, comme cela a été démontré [72] dans le cas de macromolécules où la chaîne est de longueur finie, les niveaux d'énergie au sein de la bande HOMO ou LUMO sont discrets mais d'autant plus proches que le nombre d'atomes constituant la molécule est grand. De plus, l'augmentation du nombre de niveaux d'énergie contribue à la diminution du « gap » entre le niveau LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) et HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) de la macromolécule en diminuant l'écart énergétique entre les liaisons  $\pi$  liantes ou  $\pi$  antiliantes de chaque molécule.

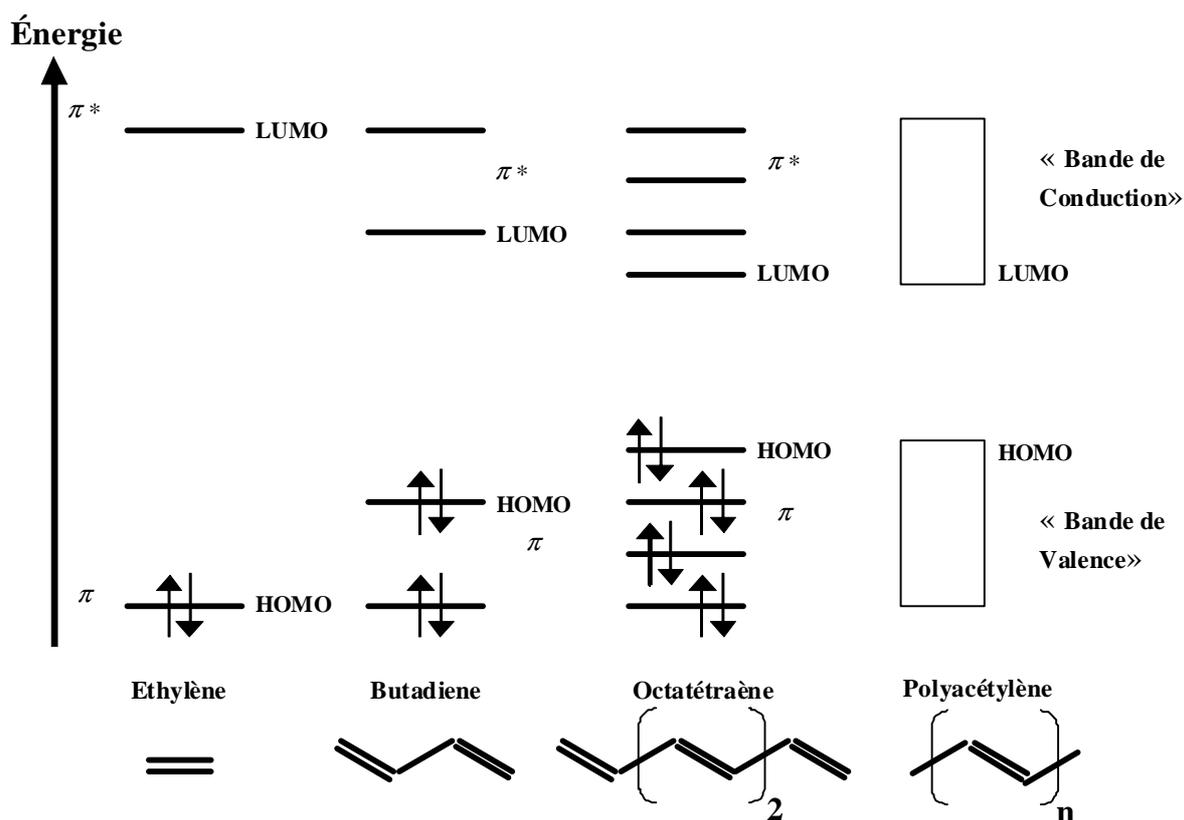


Figure 16 : Diagramme des orbitales moléculaires  $\pi$ . Evolution du diagramme des bandes en fonction de la longueur de la chaîne.

On peut ainsi considérer que dans un matériau organique, chaque molécule est séparée des suivantes par un niveau d'énergie. Ainsi, le chevauchement des niveaux d'énergie LUMO entre eux, d'une part, et les niveaux d'énergie HOMO entre eux, d'autre part (figure 16), sur l'ensemble du squelette de la molécule laisse naître la notion de bande. Tout se passe comme si les porteurs appartenaient à une bande d'énergie et non pas à une seule orbitale moléculaire.

La bande HOMO est la plus haute (en énergie) orbitale moléculaire occupée par les électrons ; c'est en quelque sorte l'équivalent de la bande de valence des semi-conducteurs inorganiques. On peut considérer que la position du plus haut niveau de la HOMO par rapport au niveau du vide correspond à l'énergie nécessaire pour oxyder la molécule (figure 17) ; c'est aussi l'énergie d'ionisation  $I_p$ .

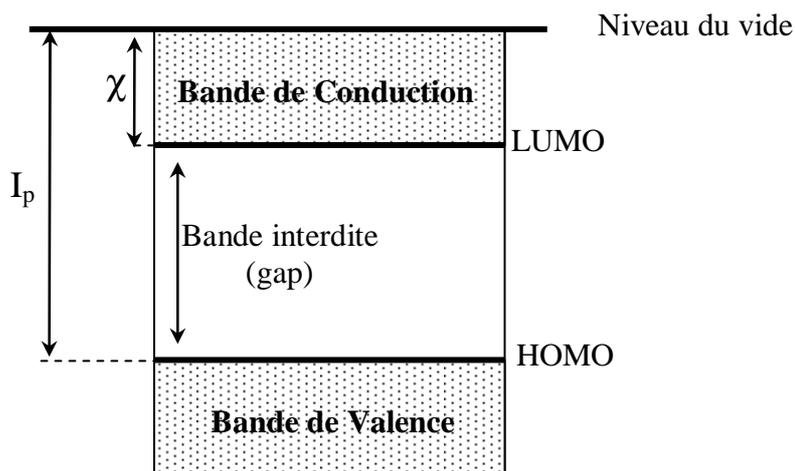


Figure 17 : Représentation énergétique d'une molécule organique.

La bande LUMO est l'orbitale moléculaire la plus basse non occupée par un électron ; c'est l'équivalent de la bande de conduction des semi-conducteurs conventionnels. La position du plus bas niveau de la LUMO par rapport à celui du vide est considérée comme l'énergie nécessaire pour que la molécule accepte un électron ; c'est aussi l'affinité électronique  $\chi$ . La différence d'énergie entre les deux orbitales (HOMO-LUMO) peut servir de mesure de l'excitabilité de la molécule : plus la différence d'énergie est petite, plus la molécule peut être facilement excitée.

### **IV.3. Transport de charges dans les matériaux organiques :**

Le transport de charges est une propriété intrinsèque des couches organiques alors que l'injection des porteurs dépend des propriétés de l'interface couche organique-électrode. La caractérisation des propriétés de transport de charges des matériaux semi-conducteurs organiques, avec notamment la détermination de la mobilité des porteurs, constitue un point clef dans l'étude de ces matériaux et permet d'évaluer leurs potentialités relatives en tant que couches actives des dispositifs optoélectroniques. On retient généralement l'expression de la mobilité dans le cas d'un semi-conducteur non dégénéré [72] sous la forme:

$$\mu = \frac{q \langle \tau \rangle}{m^*} \quad (1)$$

où  $m^*$  est la masse effective et  $\langle \tau \rangle$  est l'intervalle moyen de temps entre deux collisions successives.

De façon plus précise,  $\langle \tau \rangle$  est un paramètre qui dépend de la nature de l'interaction et de la température du réseau. Lorsque les collisions ont lieu dans le réseau (collisions isotropes avec les phonons), la théorie montre que la mobilité des porteurs diminue quand la température augmente. Ce type de comportement a été obtenu dans le cas de matériaux organiques monocristallins [75]. La figure 18 représente la variation de la mobilité en fonction de la température pour différents matériaux; de façon générale, la mobilité décroît avec la température de plusieurs ordres de grandeur. Il est donc raisonnable d'envisager que le transport observé se fasse dans des bandes d'états délocalisés.

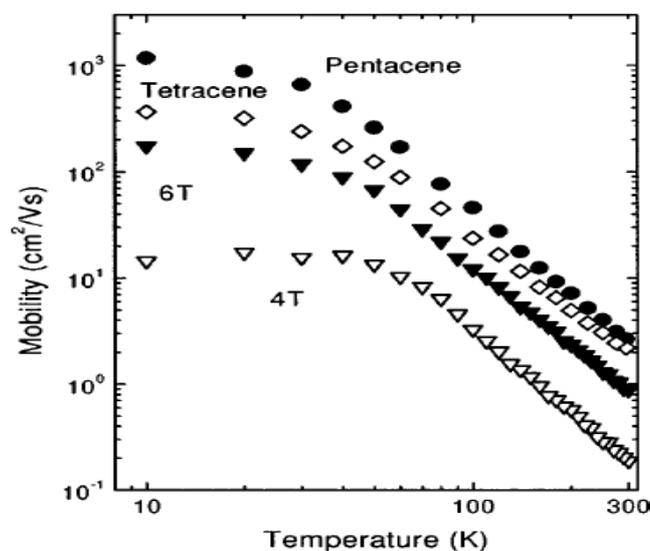


Figure 18 : Variation de la mobilité du pentacène, du tétracène, de l' $\alpha$ -quaterthiophène(4T) et de l' $\alpha$ -sexithiophène(6T) en fonction de la température [75].

Dans le cas des systèmes à bandes permises étroites (cas des petites molécules) dues au faible recouvrement des orbitales intermoléculaires, l'approximation de la masse effective pour l'évolution de la mobilité n'est plus acceptable. Compte-tenu de cet argument, on utilise alors l'expression générale de la mobilité [72] sous la forme :

$$\mu(E) = \frac{q\tau(E)v_x^2}{kT} \quad (2)$$

Où  $\tau$  est le temps de relaxation relatif,  $v_x$  la vitesse de diffusion,  $k$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température.

Si on se place dans l'hypothèse des collisions isotropes, le temps de relaxation est égal à l'intervalle de temps entre deux collisions et on a ainsi  $l = \tau v_x$ . On en déduit que la mobilité :

$$\mu(E) = \frac{q}{kT} \langle \tau v_x^2 \rangle = \frac{ql}{kT} \langle v_x \rangle = \frac{ql^2}{\tau(E)kT} \quad (3)$$

On va considérer maintenant les systèmes avec de nombreux états localisés, où la conduction ne peut avoir lieu que par des sauts thermiquement activés : lors du passage d'un site localisé à un autre, chaque porteur reçoit de l'énergie de la part d'un phonon. La mobilité est alors donnée par la relation suivante :

$$\mu = \mu_0 \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \text{ avec } \mu_0 = \frac{ql^2}{\tau_0 kT} \quad (4)$$

où  $U$  représente la barrière d'énergie qui sépare les états localisés,  $\frac{1}{\tau_0}$  la probabilité de transition entre deux états localisés en l'absence de barrière ( $U = 0$ ) et  $l$  le libre parcours moyen entre deux sauts.

Pour illustrer le comportement thermiquement activé de la mobilité, nous avons présenté sur la figure 19 l'évolution de  $\mu$  en fonction de l'inverse de la température dans le cas du pentacène :  $\mu$  augmente avec la température et dépend de la densité de charges.

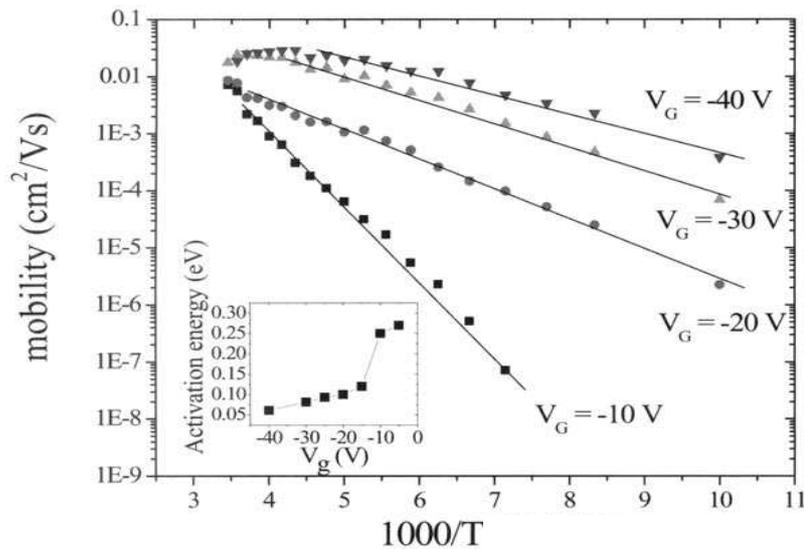


Figure 19 : Variation de la mobilité du pentacène en fonction de l'inverse de la température [76].

Par ailleurs, la conductivité dans les états localisés suit alors la forme de la mobilité thermiquement activée, soit :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{U}{KT}\right) \quad (5)$$

où  $U$  est l'énergie qui sépare soit deux niveaux adjacents dans les queues de bandes d'états localisés (modèle de Mott) [], soit deux pièges adjacents (cas correspondant à un système présentant de nombreux défauts : impuretés, liaison pendantes...), soit  $U$  peut correspondre à un mécanisme de transport par polaron (modèle de Emin) [77].

De plus, pour interpréter les différents mécanismes de transport dans les systèmes organiques, Zabrodskii [78] a donné une formule plus générale pour la résistivité, de la forme :

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^x \quad (6)$$

où  $x = 1/4$  ; dans ce cas la conductivité suit le modèle du saut à distance variable (VRH).  
 où  $x = 1/2$  ; dans ce cas la conductivité suit le modèle de métal granulaire de Sheng [79], ou le modèle de Efros- Shklovskii [80], ou bien le modèle de Zuppiroli [81] (transport par polaron).

**Références Bibliographiques :**

- 
- [1] N. F. Mott, *Can. J. Phys.* 34, 1356 (1956).
- [2] N. F. Mott, *Philosophical Magazine* 6, 287 (1961).
- [3] N. F. Mott, *Advances in Physics* 16, 49 (1967).
- [4] N. F. Mott, *Proceedings of the Physical Society. Section A* 62, 416 (1949).
- [5] André Moliton, *Physique des matériaux*, 2004.
- [6] J. Hubbard, *Royal Society of London Proceedings Series A* 276, 238 (1963).
- [7] J. Hubbard, *Royal Society of London Proceedings*, (1964).
- [8] L. Baldassarre, A. Perucchi, E. Arcangeletti, D. Nicoletti, D. Di Castro, P. Postorino, V.A. Sidorov and S. Lupi. "Electrodynamics near the Metal-to-Insulator Transition in V3O5". February 6, 2008).
- [9] P. Limelette, A. Georges, D. Jerome, P. Wzietek, P. Metcalf, and J. M. Honig, *Science* 302, 89 (2003).
- [10] H. KuWamoto, J.M. Honig. *Physical review B*, 22 (1980), 2626.
- [11] Nese Kavasoglu, A. Sertap Kavasoglu. Metal–semiconductor transition in undoped ZnO films deposited by spray Pyrolysis. *Physica B* 403 (2008) 2807–2810.
- [12] G.G. Rusu, Mihaela Girtan, M. Rusu, Preparation and characterization of ZnO thin films prepared by thermal oxidation of evaporated Zn thin films, *Superlattices and Microstructures* 42 (2007) 116–122.
- [13] T. Prasada Rao, M.C. Santhoshkumar, Effect of thickness on structural, optical and electrical properties of nanostructured ZnO thin films by spray Pyrolysis, *Applied Surface Science* 255 (2009) 4579–4584.
- [14] Clara GRYGIEL, « Etude multi-échelle de la transition métal-isolant de films minces du composé V2O3 ». DOCTORAT de l'UNIVERSITÉ de CAEN, 2006.
- [15] Julius Feinleib, David Alder and Willian Paul. "Semiconductor-To-Metal Transition in V2O3". *Physical Revieww*, volume 155, Number 3 (1967).
- [16] V. Bhosle, A. Tiwari, and J. Narayan, Metallic conductivity and metal-semiconductor transition in Ga-doped ZnO. *APPLIED PHYSICS LETTERS* 88, 032106 \_2006.
- [17] Byung Du Ahn, Sang Hoon Oh, and Hyun Jae Kima, Myung Hwa Jung, Young Gun Ko, Low temperature conduction and scattering behavior of Ga-doped ZnO, *APPLIED PHYSICS LETTERS* 91, (2007) 252109.

- [18] Jingzhen Shao, Weiwei Dong, Da Li, Ruhua Tao, Zanhong Deng, Tao Wang, Gang Meng, Shu Zhou, Xiaodong Fang, Metal-semiconductor transition in Nb-doped ZnO thin films prepared by pulsed laser deposition, *Thin Solid Films* 518 (2010) 5288–5291.
- [19] F. Kadi Allah, L. Cattin, M. Morsli, A. Khelil, N. Langlois, J. C. Bernede. *J Mater Sci: Mater Electron* DOI 10.1007/s10854-009-9890-7.
- [20] Darmawan Hidayat, Takashi Ogi, Ferry Iskandar, Kikuo Okuyama. *Materials Science and Engineering B* 151 (2008) 231–237.
- [21] J.G.E. Gardeniers, Z.M. Rittersma, G.J. Burger, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 7844.
- [22] C. Jie, G. Xin-shi., Single-layer heat mirror films and an improved method for evaluation of its optical and radiative properties in infrared, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 1998, 55, p. 323-329.
- [23] Alessandro Manuelli, Influences of Printing Techniques on the Electrical Performances of Conjugated Polymers for Organic Transistors, *thèse Chemnitz*, 30, 11, 2006.
- [24] I. Stambolova, K. Konstantinov, Lanthanum doped SnO<sub>2</sub> and ZnO thin films sensitive to ethanol and humidity, *Materials Chemistry and Physics*, 2000, 63, p. 104-108.
- [25] S.T. Shishiyanu, Sensing characteristics of tin-doped ZnO thin films as NO<sub>2</sub> gas sensor, *Sensors and Actuators B*, 2005, 107, p. 379-386.
- [26] C. Xu, J. Tamaki, N. Miura, and N. Yamazoe, Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO<sub>2</sub>-based elements, *Sensors and Actuators: B. Chemical*, 1991, 3(2), p. 147-155.
- [27] 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.
- [28] 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-SrCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/n-ZnO, *Applied Physics Letters*, 2000, 77(4), p. 475-477.
- [29] 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).
- [30] 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.
- [31] C. Yang, S. Lee, S. Chen, T. Lin. The effect of annealing treatment on microstructure and properties of indium tin oxides films. *Materials Science and Eng, B* 129 (2006) 154–160.
- [32] J.B. Yoo, A.L. Fahrenbruch, R.H. Bube, *J. Appl. Phys.* 68 (1990) 4694.

- [33] G. Gordillo and C. Calderón, 'Properties of ZnO Thin Films Prepared by Reactive Evaporation', *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 69, N°3, pp. 251 – 260, 2001.
- [34] B. Sang, Y. Nagoya, K. Kushiya, O. Yamase, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 75 (2003) 179.
- [35] Hammad, T. Moussa. "Electrical and Optical Properties of Multiplayer Sol Gel ZnO Coatings". *International journal of Modern Physics B*, Volume 20, Issue 23, pp. 3357-3364 (2006).
- [36] M. Kumar, R.M. Mehra, A. Wakahara, M. Ishida, A. Yoshida, *Journal of Applied Physics* 93 (2003) 3837.
- [37] M. Ruth, J. Tuttle, J. Goral, R. Noufi, *J. Crystal Growth* 96 (1989) 363.
- [38] W.J. Jeong, S.K. Kim and G.C. Park, 'Preparation and Characteristic of ZnO Thin Film With High and Low Resistivity for an Application of Solar Cell', *Thin Solid Films*, Vol. 506 – 507, pp. 180 – 183, 2006.
- [39] R. Romero, D. Leinen, E.A. Dalchiale, J.R. Ramos-Barrado and F. Martin, "The Effects of Zinc Acetate and Zinc Chloride Precursors on The Preferred Crystalline Orientation of ZnO and Al-doped ZnO Thin Films Obtained by Spray Pyrolysis". *Thin Solid Films*, Vol. 515, N°4, pp. 1942-1949, 2006.
- [40] B.J. Lokhande, P.S. Patil, M.D. Uplane. *Materials Letters* 57 (2002) 573– 579.
- [41] H. Gomez, M. de la L. Olvera. *Materials Science and Engineering B* 134 (2006) 20–26.
- [42] P. Nunes, E. Fortunato, R. Martins. "Influence of the post-treatment on the properties of ZnO thin films". *Thin Solid Films* 383 (2001), 277\_280.
- [43] H. Mondragon-Suarez, A. Maldonado, M. de la L. Olvera, A. Reyes, R. Castanedo-Perez, G. Torres-Delgado, R. Asomoza. "ZnO:Al thin films obtained by chemical spray : effect of the al concentration". *Appl. Surf. Sci.* 193 (2002) 52-59.
- [44] V. Bhosle, A. Tiwari and J. Narayan, *Metallic conductivity and metal-semiconductor transition in Ga-doped ZnO*, *APPLIED PHYSICS LETTERS* 88, 2006.
- [45] BENNY JOSEPH, P K MANOJ and V K VAIDYAN. *Studies on preparation and characterization of indium doped zinc oxide films by chemical spray deposition*. *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 28, No. 5, August 2005, pp. 487–493.
- [46] A. Bougrine, M. Addoua, A. Kachouane, J.C. Bérnède, M. Morsli. "Effect of tin incorporation on physicochemical properties of ZnO films prepared by spray pyrolysis". *Materials Chemistry and Physics* 91 (2005) 247–252.
- [47] P. Nunes, E. Fortunato, P. Vilarinho, R. Martinsa *International Journal of Inorganic Materials* 3 (2001) 1211–1213.

- [48] Jun Kwan Kim, Sun Jin Yun, Jae Min Lee, Jung Wook Lim, *Current Applied Physics* 10 (2010) S451–S454.
- [49] T. Yamada, T. Nebiki, S. Kishimoto, H. Makino, K. Awai, T. Narusawa, T. Yamamoto, *Superlattices and Microstructures* 42 (2007) 68–73.
- [50] M. Sahal, B. Hartiti, B. Mari, A. Ridah, M. Mollar, *SCIENCE* 02(3) (2006) 245 – 254.
- [51] Cuifeng Wana, Hairen Tana, Shengming Jin, Huaming Yanga, Motang Tang, Jing He, *Materials Science and Engineering B*, 150 (2008) 203–207.
- [52] R.K. Shukla, Anchal Srivastava, Atul Srivastava, K.C. Dubey, *Journal of Crystal Growth* 294 (2006) 427–431.
- [53] Suping Huang, Qi Xiao, Hao Zhou, Dan Wang, Wenjuan Jiang, *Journal of Alloys and Compounds* 486 (2009) L24–L26
- [54] Jing Wang, Wen Chen, Minrui Wang, *Journal of Alloys and Compounds* 449 (2008) 44–47.
- [55] Buguo Wang, M.J. Callahan, Chunchuan Xue, L.O. Bouthillette, N.C. Giles, D.F. Bliss, *Journal of Crystal Growth* 304 (2007) 73–79.
- [56] S. Golshahi, S.M. Rozati, R. Martins, E. Fortunato. “P-type ZnO thin film deposited by spray pyrolysis technique: The effect of solution concentration”. *Thin Solid Films* (2009).
- [57] B. Ergin, E. Ketenci, F. Atay. Characterization of ZnO films obtained by ultrasonic spray Pyrolysis technique. *International Journal of hydrogen energy* (2008), 1–6.
- [58] Jun-Liang Zhao, Xiao-Min, Ji-Ming Bian, Wei-Dong Yu, Can-Yun Zhang. Growth of nitrogen-doped p-type ZnO films by spray Pyrolysis and their electrical and optical properties, *Journal of Crystal Growth* 280 (2005) 495–501.
- [59] D.C. Look, D.C. Reynolds, C. W. Litton, R. L. Jones, D. B. Eason and G. Cantwell, *Appl. Phys. Lett.* 81 1830, 2002.
- [60] M. Joseph, H. Tabata, H. Saeki, K. Ueda, T. Kawai. Fabrication of the low-resistive p-type ZnO by codoping method. *Physica B* 302–303 (2001) 140–148.
- [61] Y.R. Ryu, S. Zhu, J.D. Budai, H.R. Chandrasekhar, P.F. Miceli, H.W. White, *J. Appl. Phys.* 88 (2000) 201.
- [62] Y. R. Ryu, T. S. Lee and H. W. White, Properties of arsenic-doped p-type ZnO grown by hybrid beam deposition, *Appl. Phys.* 83, 2003.
- [63] Minegishi K, Koiwai Y and Kikuchi K 1997 *Japan. J. Appl. Phys.* 36 L1453.
- [64] C. Zhang, X. Li, J. Bian, W. Yu, X. Gao. Structural and electrical properties of nitrogen and aluminium codoped p-type ZnO films. *Solid State Communications* 132 (2004) 75–78.

- [65] D.K. Hwang, K.H. Bang, M.C. Jeong, J.M. Myoung. *Journal of Crystal Growth* 254 (2003) 449–455.
- [66] C. Wang, Z. Ji, K. Liu, Y. Xiang and Z. Ye, *J. Cryst. Growth* 259-279, 2003.
- [67] Zhizhen YE, Jingrui WANG, Yazhen WU, Xincui ZHOU, Fugang CHEN, Weizhong XU, Yan MIAO, Jingyun HUANG, Jianguo LU, Liping ZHU, Binghui ZHAO, Growth of phosphorus-doped p-type ZnO thin films by MOCVD, *Optoelectron. China* 2008, 1(1–2): 147–150.
- [68] X. Li, Y. Yan, T.A. Gessert, C.L. Perkins, D. Young, C. DeHart, M. Young and T. Coutts. *Vac. Sci. Technol. A* 21, 1342, 2003.
- [69] J.F. Rommeluere, L. Svob, F. Jomard, J. Mimila-Arroyo, A. Lusson, V. Sallet and Y. Marfaing, *Appl. Phys. Lett.* 83, (2003) 287.
- [70] Ningyi Yuan, Jinhua Li, Lining Fan, Xiuqin Wang, Yi Zhou, Structure, electrical and optical properties of N–In codoped ZnO thin films prepared by ion-beam enhanced deposition method, *Journal of Crystal Growth* 290 (2006) 156–160.
- [71] J. M. Bian, X. M. Li, X. D. Gao, W. D. Yu, and L. D. Chen. Deposition and electrical properties of N–In codoped p-type ZnO films by USP. *Appl Physc lett*, 2004.
- [72] A.Moliton, *Optoélectronique moléculaire et polymère : des concepts aux composants*, Springer, Paris, (2003).
- [73] L. Sicot, C. Fiorini, A. Lorin, P. Raimond, C. Sentein, J-M. Nunzi, Improvement of the photovoltaic properties of polythiophene-based cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 63, (2000) 49.
- [74] J.Y. Kim, A.J. Bard, Organic donor/acceptor heterojunction photovoltaic devices based on zinc phthalocyanine and a liquid crystalline perylene diimide, *Chem. Phys. Lett.* 383, (2004), 11-15.
- [75] J. H. Schon and B. Batlogg «Trapping in organic field-effect transistor», *J. Appl. Phys.* 89, 1, (2001).
- [76] J. G. Park, R. Vasic, J. S. Brooks, J. E. Anthony, “Field-Effect Transistors Made by Functionalized Pentacene with Logic Gate Applications” *Journal of Low Temperature Physics*,142(2006) 314.
- [77] D. Emin in *Electronic Structure Properties of Amorphous Semiconductors*, Ed. Le Comber and N. F. Mott (Academic Press, New York, 1973).
- [78] A. G. Zabrodskii, K.N. Zinov’eva, *Sov. Phys. JETP*, 59, 1984, 425.
- [79] P. Sheng, *Phys. Rev. B*, 21, 1980, 2180.
- [80] A.L. Efros, B.I. Shklovskii, *J. Phys. C*, 8, 1975, L49.
- [81] L. Zuppiroli, S. Paschen, M.N. Bussac, *Synth. Met.*, 69, 1995, 621.



---

---

## **Chapitre II**

---

---

**Propriétés remarquables dans les oxydes  
transparents et conducteurs**



## **I. Introduction :**

Dans ce chapitre, nous présentons les propriétés structurale, morphologique, optique, électrique, thermoélectrique et de transport des couches minces d'oxydes transparents et conducteurs (OTCs). Ce travail s'inscrit dans la continuité des travaux réalisés au laboratoire par Wassim Rammal [1] et complétés par Aumeur El Amrani [2]. Ces travaux sur les OTCs ont pour origine la réalisation d'électrodes transparentes pour composants optoélectroniques plastiques (OLEDs, cellules photovoltaïques, phototransistors...). Le matériau d'électrode classiquement utilisé pour ces applications est l'ITO (oxyde d'indium et d'étain), d'autres oxydes métalliques sont potentiellement intéressants comme par exemple le ZnO (oxyde de Zinc) et le TiO<sub>2</sub> (oxyde de titane) dont la rareté et le coût constituent un facteur moins limitant à leur emploi que l'ITO. Les oxydes ZnO et TiO<sub>2</sub> font actuellement l'objet de nombreuses études portant pour la plupart sur l'amélioration des procédés de dépôt pour obtenir des couches minces présentant de bonnes propriétés physico-chimique, mécanique...

Une première partie est consacrée à la description des techniques de caractérisations utilisées et aux méthodes de dépôt mises en œuvre pour élaborer des couches fines d'ITO et de ZnO avec les conditions expérimentales. La seconde partie traite les variations thermiques des propriétés de transport de l'ITO obtenu par pulvérisation par faisceau d'ions (IBS), en fonction de l'épaisseur. Lors de cette étude, on mettra en évidence des propriétés originales comme l'existence d'une transition métal/semi-conducteur dans l'ITO à haute température (autour de 400 K) [3]. Enfin, dans une dernière partie, nous présentons, d'une part, les propriétés physiques du ZnO obtenu par IBS et pyrolyse en spray, et d'autre part, les transitions (passage d'un état semi-conducteur à un comportement de type « métallique ») dans le cas du ZnO en fonction de l'épaisseur et de la technique de dépôt utilisée. Les propriétés électriques et de transport de l'ITO et du ZnO sont étudiées à l'aide de mesures de conductivité et du pouvoir thermoélectrique à température ambiante et en fonction de la température, sous vide et à la pression atmosphérique ; les résultats sont fortement corrélés à la structure du matériau semi-conducteur (ou conducteur).

## II. Généralités sur les OTCs étudiés :

### II.1. Oxyde de Zinc : ZnO

Le ZnO, présente une structure hexagonale de type wurzite (figure 1) [4], avec une orientation cristallographique imposée par des paramètres de dépôt, telles que la vitesse de dépôt et la température du substrat. Les méthodes de dépôt des couches de ZnO par pulvérisation ont généralement l'orientation de l'axe-c, qui correspond au plan de densité d'empilement maximum ; cela est d'autant plus vrai que la température du substrat est supérieure à 100 °C [5].

Le ZnO est un semi-conducteur de type n à large bande interdite, autour de 3,3 eV [6] ; de plus, il possède une énergie de liaison excitonique de l'ordre de 60 meV, ce qui en fait un bon candidat pour des dispositifs émissifs. D'autres secteurs d'intérêt du ZnO se sont accrus ces dernières années dans des domaines d'applications comme les transducteurs piézoélectriques [7], les détecteurs à gaz [8] et les électrodes transparentes [9].

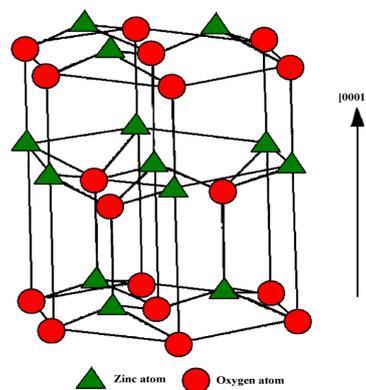


Figure 1 : Structure d'un mono-cristal de ZnO.

### II.2. Oxyde d'indium et d'étain : ITO

L'ITO, fait partie des oxydes transparents et conducteurs les plus utilisés comme anode transparente dans des dispositifs optoélectroniques organiques, en raison de sa faible résistivité (de l'ordre de  $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ) et de sa forte transmission dans le visible et l'infrarouge (en moyenne autour de 85 %). En fait, il s'agit d'un oxyde d'indium ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ), dopé par quelques pourcentages atomiques en étain (Sn) qui vont se substituer aux atomes d'indium

dans le cristal (ce qui va donner un électron libre supplémentaire par atome substitué). La figure 2, représente la structure cristalline de l'oxyde d'indium.

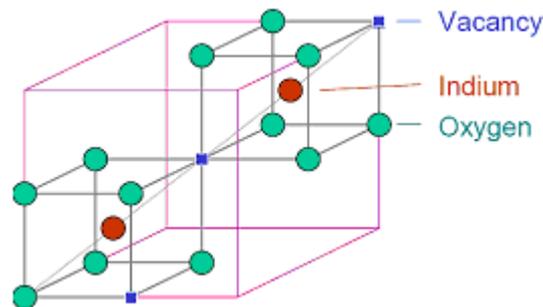


Figure 2 : Oxyde d'indium, structure cubique de type bixbyite [10].

La conductivité de cet oxyde est liée à la présence des atomes d'étain dans la maille cristalline mais aussi à la formation de lacunes d'oxygène qui agissent comme des donneurs de deux électrons (les ions  $O^{2-}$  occupent de manière ordonnée les  $\frac{3}{4}$  des interstices tétraédriques d'un système cubique centré formé par les nœuds  $In^{3+}$ ). Par conséquent, le contrôle de la quantité d'oxygène est important pour conduire à des films d'ITO ayant la bonne composition stœchiométrique.

L'ITO est un semi-conducteur de type n fortement dégénéré à bande interdite directe (gap direct) variant entre 3,3 et 4,3 eV selon les auteurs [11]. Dans le cas où l'ITO est dégénéré, le niveau de Fermi est situé à l'intérieur de la bande de conduction, son comportement est alors quasi métallique. Deux causes sont à l'origine de cette dégénérescence : les lacunes d'oxygène et l'étain en substitution.

### **III. Techniques expérimentales :**

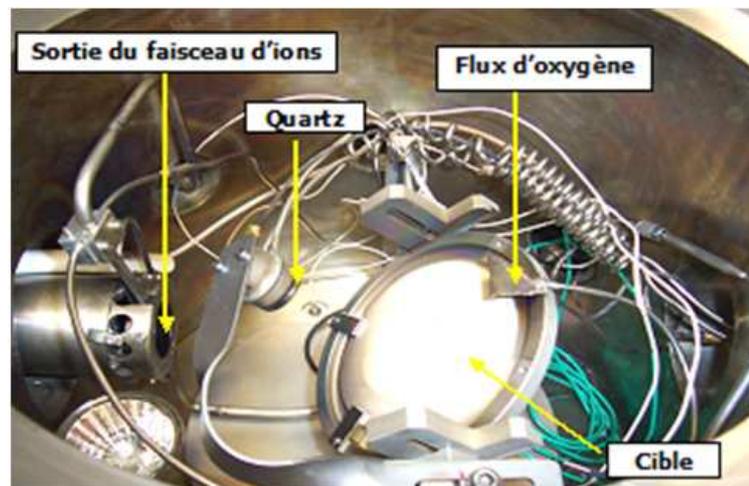
#### **III.1. Elaboration des couches minces d'OTCs :**

De nombreuses techniques sont utilisées pour déposer des couches d'OTC, telles que le dépôt par évaporation à faisceau d'électrons [12], le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [13, 14], l'ablation laser (PLD) [15], l'évaporation réactive assistée par plasma [16, 17], la pulvérisation magnétron [18], le sol-gel [19, 20], la pulvérisation à double faisceau

d'ions (DIBS) [21]... En ce qui nous concerne, nous avons opté pour deux techniques dans la préparation des couches minces à base d'ITO et de ZnO : la technique de pulvérisation par faisceau d'ions (IBS) [1, 22] et la technique par pyrolyse en spray [23, 24]. Les couches minces d'ITO et de ZnO ont été élaborées en utilisant différents paramètres et déposées sur substrat de verre.

### **III.1.1. Principe de la technologie IBS pour le dépôt d'OTCs :**

La technique IBS (figure 3) consiste à pulvériser une cible par un faisceau d'ions et à récupérer les atomes éjectés sur un substrat ; elle permet de bien contrôler et de quantifier de façon indépendante les paramètres de faisceau (énergie des ions, densité de courant des ions et nature des ions incidents). De plus, comme le montre la figure 4, on peut ajuster, d'une part, l'angle d'incidence des ions sur la cible pour optimiser le taux de pulvérisation (ou la vitesse de dépôt maximale) et, d'autre part, la distance entre la cible et le substrat, ainsi que l'orientation de ce dernier afin d'obtenir un dépôt uniforme sur la plus grande surface possible. Ces diverses possibilités permettent une exploration très large des paramètres de faisceau et de géométrie pour mener à bien des expériences délicates, avec plus de souplesse qu'une autre technique de dépôt ne le permettrait.



*Figure 3 : Photo de notre appareillage de pulvérisation par faisceau d'ions : technologie IBS.*

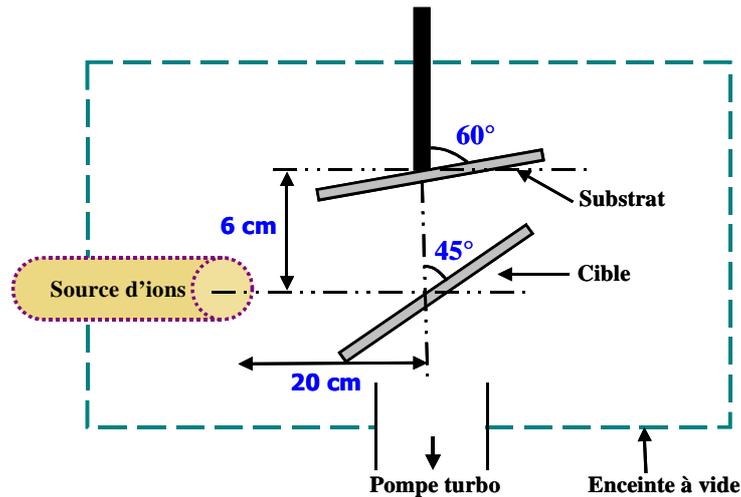


Figure 4 : Géométrie de différents éléments de l'enceinte.

De façon pratique, les cibles d'ITO ( $\text{In}_2\text{O}_3$  : 95 % en poids et  $\text{SnO}_2$  : 5 % en poids) ou de ZnO sont bombardées par un faisceau d'ion d'Argon accéléré à 6keV, avec une densité de courant de l'ordre du  $\text{mA}/\text{cm}^2$  ; ces paramètres de faisceau nous imposent une vitesse de dépôt de l'ordre du nanomètre par minute. Il est souvent nécessaire d'ajouter un flux gazeux d'oxygène dans la direction du substrat pour compenser la perte d'oxygène de la cible pendant la pulvérisation ; ceci, comme nous allons voir par la suite, a pour effet d'augmenter la transmission optique des couches obtenues tout en diminuant la vitesse de dépôt qui est déjà très faible à l'origine. Il faut noter que la pression d'oxygène doit rester modérée pour ne pas obtenir des couches très oxydées, ce qui entraînerait une trop forte augmentation de la résistivité et corrélativement une hausse de la transmission. Par ailleurs, un faible taux d'oxydation nous donnerait des couches ayant une forte absorption avec une faible résistivité, d'où la recherche d'un compromis afin d'obtenir des films présentant simultanément de bonnes propriétés de transparence et de conduction. Dans le cas des dépôts d'ITO obtenus à température ambiante et assisté par un flux d'oxygène de  $1\text{cm}^3/\text{min}$ , il a été possible de produire au laboratoire des films (d'une épaisseur de 150 nm) avec une transmission de 85 % et une résistivité de  $1,3 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  [22].

### III.1.2. Principe de la technique de pyrolyse en spray:

La technique de pyrolyse en spray a été mise en œuvre au laboratoire dans le cadre de cette étude ; c'est une technique moins onéreuse et plus souple que l'IBS pour obtenir des films à propriétés adaptables aux grandes surfaces. De plus, cette méthode peut être aussi bien employée pour les dépôts de films denses que poreux en fonction de l'application visée.

Le principe de la technique consiste en la pulvérisation d'une solution de précurseurs chimiques à la surface d'un substrat chaud. L'équipement de pyrolyse en spray se compose typiquement d'un système de vaporisation de la solution précurseur (atomiseur) comme montré sur la figure 5 et d'un dispositif permettant de chauffer le substrat (figure 6). Plusieurs auteurs [25-31] ont montré que la qualité des dépôts est fortement influencée par le type de vaporisation, la nature du gaz porteur utilisé et par la stabilité de la température.



Figure 5 : L'atomiseur utilisé (Métal et Verre).

De nombreux précurseurs peuvent être utilisés pour les dépôts d'oxyde de zinc (ZnO) ; les couches minces de ZnO peuvent être préparées à partir de poudres de nitrate de zinc ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ) [26], ou de chlorure de zinc ( $\text{ZnCl}_2$ ) [27], ou d'acétylacétonate de zinc ( $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ ) [28] ou encore d'acétate de zinc ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) [29], dissoutes dans un solvant volatil comme le méthanol ou l'éthanol [30]. Par ailleurs, les couches de ZnO obtenues par pyrolyse en spray peuvent être facilement dopées par une grande variété d'éléments, en ajoutant un précurseur supplémentaire lors du dépôt. Les dopants typiques utilisés pour améliorer les propriétés physiques des films de ZnO appartiennent au groupe des éléments III (B, Al, In, Ga), de la table périodique. Pour obtenir un dopage p du ZnO, qui est un challenge important et une des clefs du développement des composants à base de ZnO, on

peut utiliser les éléments du groupe I ou V (tableau I). Il semblerait que l'approche azote soit la plus prometteuse comme l'atteste S. Golshahi et al [31]. Le dopage du ZnO déposé par pyrolyse en spray fera l'objet d'une étude complète dans le chapitre III.

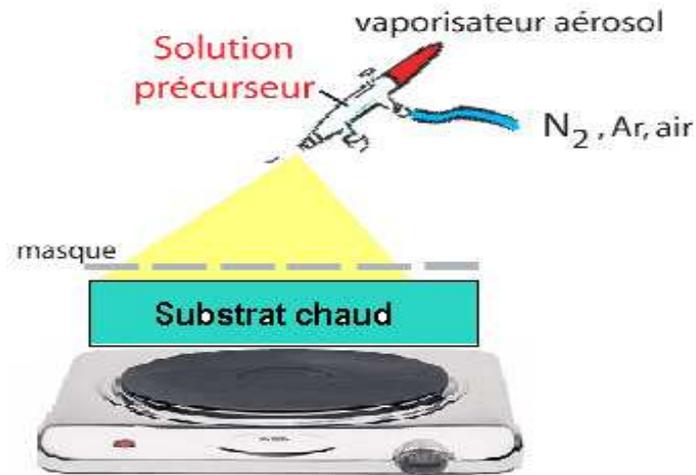


Figure 6 : Principe de pyrolyse en spray.

Dopant	Propriétés	Groupe
Li	Ferroélectrique	I
Mg	Ferroélectrique	II
Mn, Fe, Co, Ni, Cr	Semi-conducteurs magnétiques	
Al, In, Ga	Conduction de type n	III
N, P, As	Conduction de type p	V
H, Li, Na, K, Ag	Conduction de type p	I

Tableau 1: Les différents dopants du ZnO [32].

Les principales étapes dans la réalisation des couches de ZnO sur substrat de verre sont les suivantes :

- Le nettoyage des substrats dans un bain à ultrason (acétone pendant 10 mn, eau désionisée pendant 5 mn et pour finir isopropanol pendant 10 mn).
- Le mélange d'un précurseur tel que l'acétate de zinc dans 25 ml de méthanol et 5 ml d'eau désionisée (par exemple).

- L'agitation de la solution pendant 5 mn à 10 mn afin de dissoudre la poudre d'acétate de zinc.
- L'insertion de la solution dans l'atomiseur (métal ou verre) par micropipette.
- L'atomisation de la solution sur les substrats à une distance de 15 à 20 cm à l'aide d'un gaz vecteur qui est de l'azote (figure 7). Le dépôt s'effectue par phases de mouvements de montée et de descente sur la largeur du substrat entre lesquels une pause de 10 secondes est effectuée, jusqu'à obtenir l'épaisseur souhaitée du film.



Figure 7 : L'atomiseur relié à la bouteille du gaz vecteur.

## **III.2. Caractérisation des couches minces**

### **III.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)**

Pour les caractérisations structurales, nous avons utilisé la méthode de diffraction des rayons X, c'est une technique de caractérisation non destructive des couches minces qui permet d'avoir des informations à la fois sur les déformations, la taille et la forme des cristaux. Cette technique d'analyse repose sur l'interaction élastique d'un faisceau monochromatique de photons X avec la matière cristallisée ou amorphe et permet la détermination des distances inter-atomiques des plans de diffraction dans les réseaux cristallins. Autrement dit, la diffraction résultante aboutit à l'obtention d'un diffractogramme et permet la détermination des distances réticulaires des plans de diffraction. La relation entre la longueur d'onde du faisceau incident ( $\lambda$ ), le paramètre réticulaire repéré par les indices de Miller ( $d_{hkl}$ ) et l'angle de diffraction ( $\theta$ ) est définie par la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (1)$$

Où  $n$  est un entier naturel représentant l'ordre de diffraction.

Les mesures de DRX sont effectuées à l'aide d'un diffractomètre de Bruker D5000 équipé d'un monochromateur ( $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ ) ; les spectres de diffraction sont traités à l'aide d'un programme DIFFRAC-Plus.

### **III.2.2. Microscopie à force atomique (AFM)**

L'AFM est une technique d'analyse de surface basée sur l'interaction à très courte portée entre une pointe et l'échantillon. Le principe repose sur la mesure des forces d'interactions entre une pointe et la surface à analyser. La pointe est fixée à l'extrémité d'un levier flexible et doit être la plus fine possible (figure 8).

Il existe en fait trois modes d'utilisation de l'AFM : le mode contact, le mode non-contact, et enfin le mode contact intermittent.

- Le mode contact consiste à utiliser les forces répulsives : la pointe appuie sur la surface, elle est donc repoussée du fait du principe de Pauli, et le levier est dévié. La rétroaction s'effectue sur la mesure directe de la déviation.
- Le mode non-contact utilise, lui, les forces attractives. Difficile à gérer, il est très peu utilisé en pratique, parce que ces forces sont faibles, et nécessitent un environnement à faible bruit.
- Le mode contact intermittent, consiste à faire vibrer le levier à sa fréquence propre de résonance (typiquement de l'ordre de la centaine de kHz), avec une certaine amplitude. Quand la pointe interagit avec la surface (essentiellement de façon répulsive), l'amplitude décroît (parce que la fréquence de résonance change). La rétroaction se fait alors sur l'amplitude d'oscillation du levier.

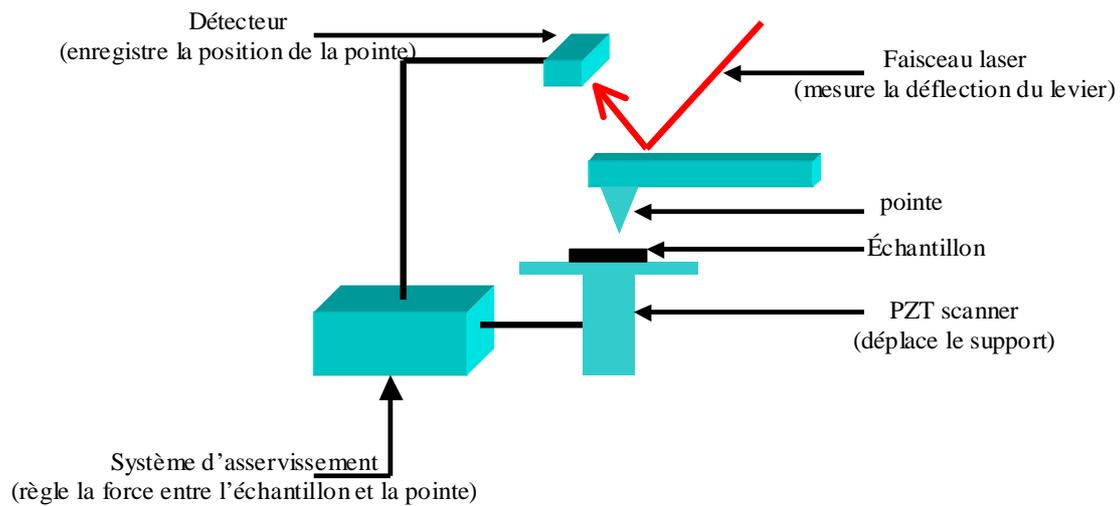


Figure 8 : Mode de fonctionnement de l'AFM.

### III.2.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) (figure 9) est une technique d'analyse, pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide. Le microscope électronique à balayage que nous utilisons est un Philips xl 30.

Le fonctionnement du microscope est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons irradient la surface de l'échantillon, pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction". Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents.

Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet.

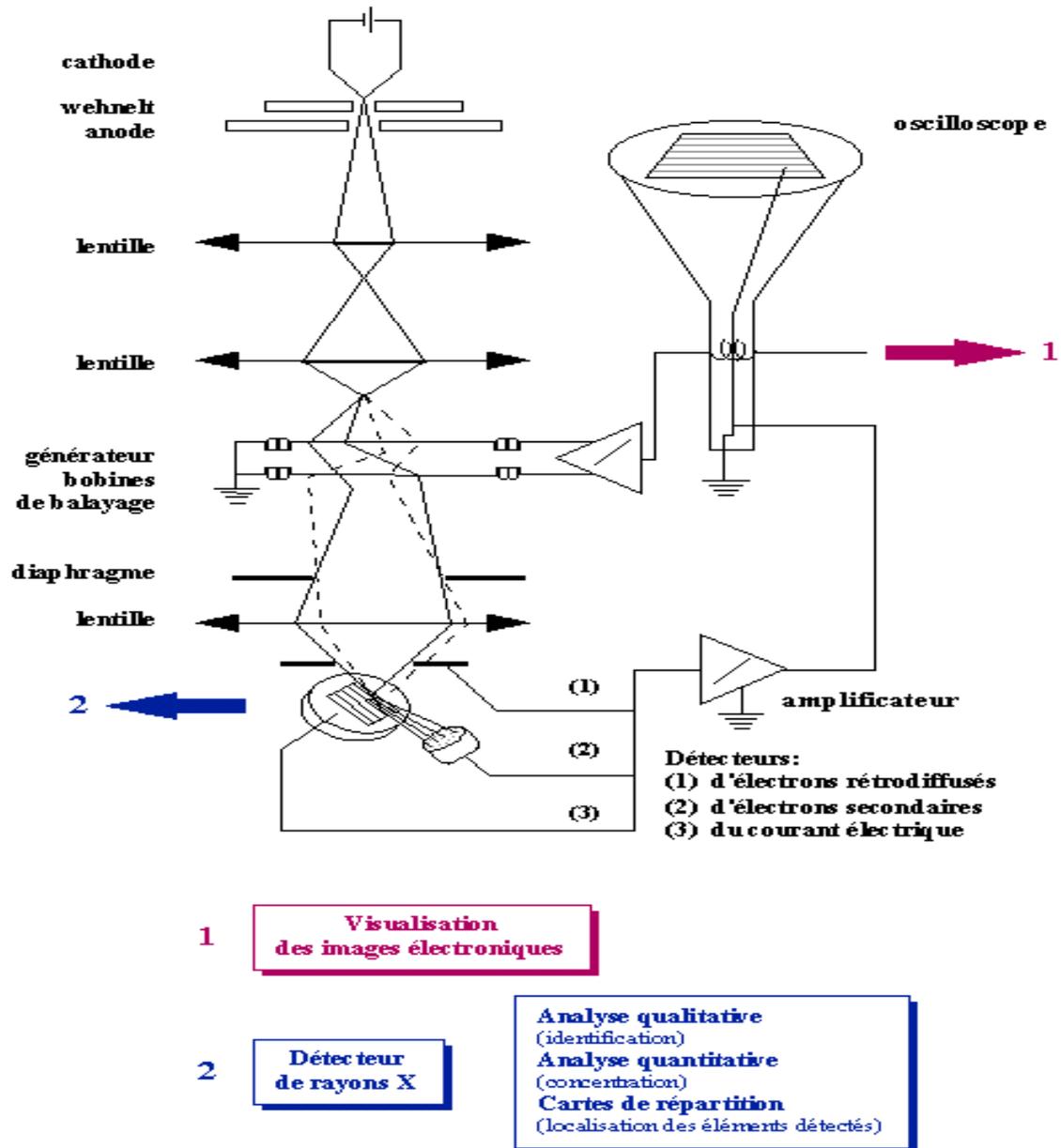
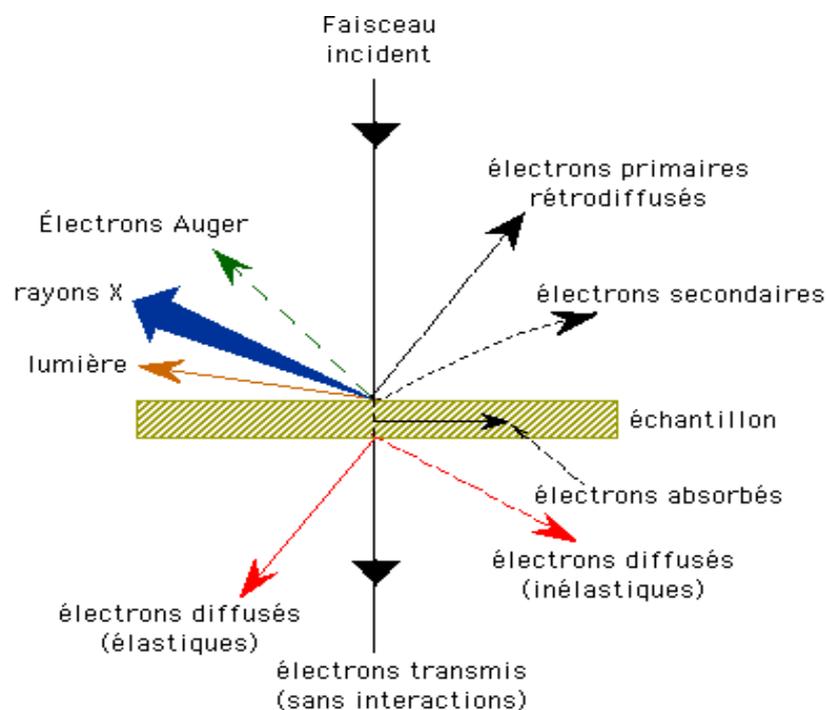


Figure 9 : Schéma d'un microscope électronique à balayage [33].

L'interaction électron-matière donne naissance à divers signaux qui traduisent des informations sur l'objet dont ils sont issus; entre autre, les électrons secondaires du faisceau primaire sont faiblement énergétiques (50 eV) et donnent de ce fait des renseignements quantitatifs de la surface de l'échantillon. Le microscope électronique à balayage (MEB) renseigne aussi sur la morphologie du précipité et des cristaux. En effet, on peut balayer l'échantillon par une sonde électronique qui émet des informations de diverses formes qui sont transformées en signal électronique. Il y a donc une correspondance ponctuelle entre un point

de l'objet et un point de l'image sur l'écran à un moment donné. L'image est retransmise point par point et ne devient complète qu'après une période de balayage.

La figure ci-dessous illustre l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possible à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi. Le microscope Philips possède 3 détecteurs : un détecteur d'électrons secondaires, un détecteur d'électrons rétrodiffusés et un détecteur de photons "X". Les émissions non détectées se dissipent en chaleur dans les parois de la chambre de l'échantillon ou sont mises à la terre.



En ce qui concerne la préparation de l'échantillon pour les observations en MEB, l'échantillon doit être introduit dans la chambre objet du microscope et fixé sur un support adéquat. Dans le cas d'une observation topographique d'un échantillon massif, la méthode la plus courante est celle collée sur un porte-échantillon à l'aide d'une laque conductrice (laque à l'argent ou au carbone) ou éventuellement d'un ruban adhésif double face. L'échantillon peut également être pris dans un étau, solution indispensable dans le cas d'échantillons de faible épaisseur observés sur la tranche.

**III.2.4. Transmission optique :**

La transmission optique des couches minces est déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre UV – visible - proche IR (SAFAS 200 DES) à double faisceau couvrant la gamme de longueurs d'ondes 170 nm à 1010 nm avec une résolution de 1nm. Ainsi, nous avons mesuré la transmission optique T en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  ou en fonction du nombre d'ondes.

Dans le cas de films transparents aux longueurs d'ondes considérées, on néglige le coefficient de réflexion, et le coefficient d'absorption est donné par la relation [34] :

$$\alpha = \frac{\ln(1/T)}{d} \quad (2)$$

où T représente le rapport de l'énergie transmise à l'énergie incidente. Ainsi, à partir de la mesure de la transmission, on peut déterminer le coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde.

Par ailleurs, pour calculer le gap optique, nous avons utilisé la relation de Tauc [35] :

$$\alpha h\nu \propto (h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

Où  $h\nu$  est l'énergie du photon et  $E_g$  le gap optique. Le tracé de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie des photons nous permet de déterminer  $E_g$  : il suffit de tracer la pente dans la région du pic d'absorption et l'intersection de cette dernière avec l'axe des abscisses ( $\alpha h\nu = 0$ ) donne directement la valeur du gap optique du matériau.

**III.2.5. Mesure de la conductivité électrique :**

Pour mesurer la conductivité électrique, nous avons utilisé la méthode de 4 pointes de Valdès (figure 10), le courant est injecté par une source de courant Keithley 220 et la tension est mesurée à l'aide d'un électromètre Keithley 617. Pour effectuer les mesures en fonction de la température, l'échantillon est placé à l'intérieur d'une enceinte maintenue sous vide primaire afin d'éviter que l'échantillon soit recouvert de givre lors de son refroidissement à l'aide d'une queue en cuivre trempée dans l'azote liquide. Le chauffage de l'échantillon est assuré par un thermocoax blindé enroulé autour de la tige en cuivre. On peut ainsi balayer une large gamme de températures, comprises entre 170 K et 430 K. La mesure de la température

de l'échantillon est assurée par un thermocouple chromel-alumel relié à un multimètre scanner Keithley system DMM (K199) et placé le plus près possible du porte-échantillon.

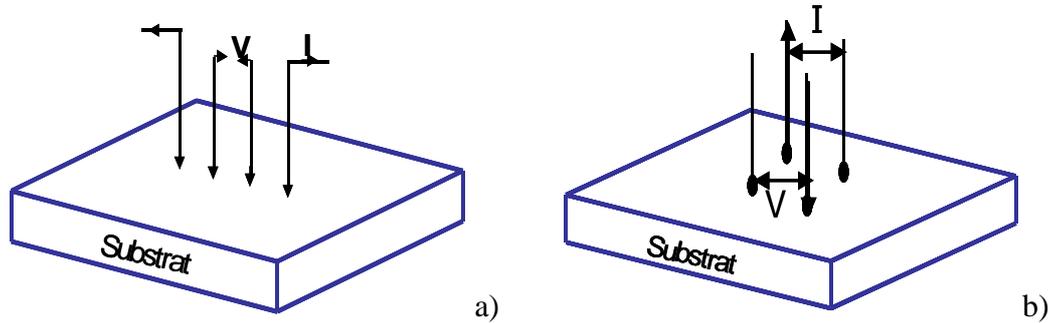


Figure 10 : Méthodes des quatre pointes de Valdès :  
a) en ligne et b) en carré.

Pour les films étudiés, nous avons utilisé respectivement les relations dans le cas des pointes alignées et des pointes en carré [36] :

$$\sigma = \frac{0.22}{e} \frac{I}{V} \quad (4) \quad \text{et} \quad \sigma = \frac{0.11}{e} \frac{I}{V} \quad (5)$$

où  $e$  est l'épaisseur de la couche conductrice exprimée en cm,  $V$  la tension en volts et  $I$  l'intensité en ampères; la conductivité électrique ( $\sigma$ ) est exprimée en  $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

### III.2.6. Mesure du pouvoir thermoélectrique (ou coefficient Seebeck (S)) :

Le dispositif de la mesure du coefficient Seebeck ( $S$ ) que nous avons utilisé, a été réalisé et mis au point au laboratoire (figure 11) [37]. Le calcul du coefficient Seebeck (exprimé en  $\mu\text{V}/\text{K}$ ) est obtenu à partir de la relation suivante :

$$S = -\frac{\Delta V}{\Delta T} = -\frac{\Delta V_1 - \Delta V_0}{\Delta T_1 - \Delta T_0} \quad (6)$$

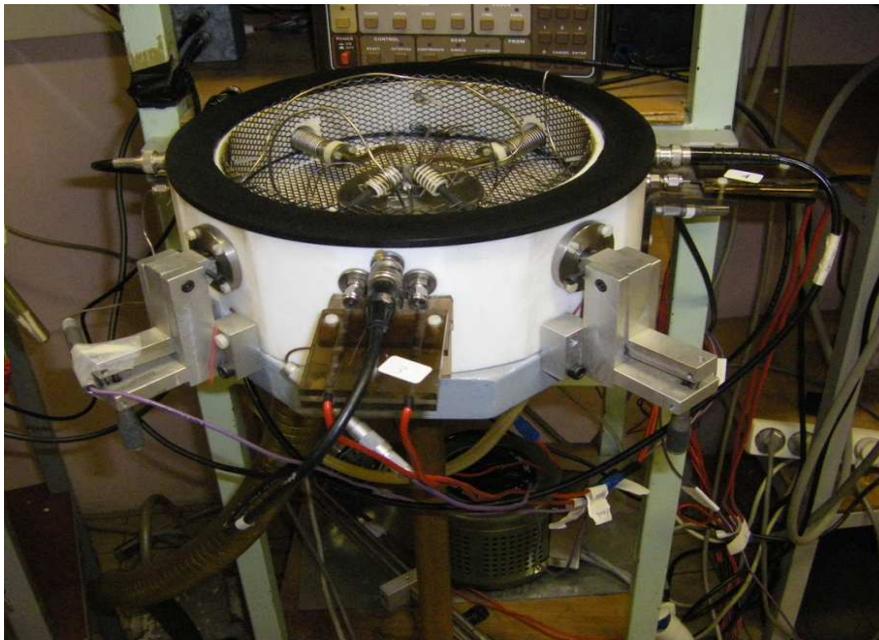
où  $\Delta V_0$  est la mesure de la tension d'offset lorsque la différence de température  $\Delta T_0$  entre les deux contacts pointes sur l'échantillon est inférieure à  $2^\circ\text{C}$  et  $\Delta V_1$  est la mesure de la différence de potentiel entre pointes lorsque la différence de température  $\Delta T_1$  est de l'ordre de  $9^\circ\text{C}$ .

L'évolution du coefficient thermoélectrique étant proportionnelle à l'écart de température entre pointes, le programme d'automatisation effectue deux mesures pour tenir compte des tensions d'offset :

- Mesure de  $\Delta V_0 = V_{\text{pointe chaude}} - V_{\text{pointe froide}}$  à  $\Delta T_0 < 2 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- Mesure de  $\Delta V_1 = V_{\text{pointe chaude}} - V_{\text{pointe froide}}$  à  $\Delta T_1 \approx 9 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Bien que cette mesure soit quelque peu critiquable, notamment par l'utilisation d'un gradient thermique élevé, l'utilisation d'un gradient thermique plus faible ne produirait qu'une faible variation de la tension.

Le chauffage des deux pointes, servant à la mesure de la différence de potentiel, est effectué par des thermocoax blindés, isolés électriquement de celle-ci par une pièce en nitrure de bore, afin d'éviter des perturbations. La mesure de la température entre les pointes est réalisée à l'aide de thermocouples introduits chacun dans un petit bloc en nitrure de bore fixé au plus près de l'extrémité de chaque pointe.



*Figure 11: Dispositif de mesure du coefficient Seebeck et de la conductivité électrique par les méthodes des 4 pointes en carré.*

### **III.3. Appareillage et automatisation du banc de mesure à l'aide de LabVIEW :**

Pour effectuer la mesure de la conductivité électrique et du coefficient Seebeck en fonction de la température, nous avons utilisé un banc de caractérisation composé de :

- Un alternostat pour chauffer l'échantillon.
- Une source de courant pour créer un gradient de température au niveau des pointes (froide et chaude).
- Un multimètre Keithley de type 220 pour injecter le courant dans le cas de la mesure de la conductivité électrique.
- Un électromètre Keithley de type 617 pour mesurer, d'une part, la tension dans le cas de la mesure de la conductivité électrique et, d'autre part, la différence de potentiel entre pointes dans le cas de la mesure du coefficient Seebeck.
- Un multimètre scanner Keithley de type 199 pour déterminer la température de l'échantillon et le gradient de température entre pointes pour la mesure du coefficient Seebeck.
- Un multimètre scanner Keithley de type 705 pour contrôler tous les appareils d'interface IEEE.

Le banc de caractérisation est relié à un ordinateur via une interface IEEE (figure 12).

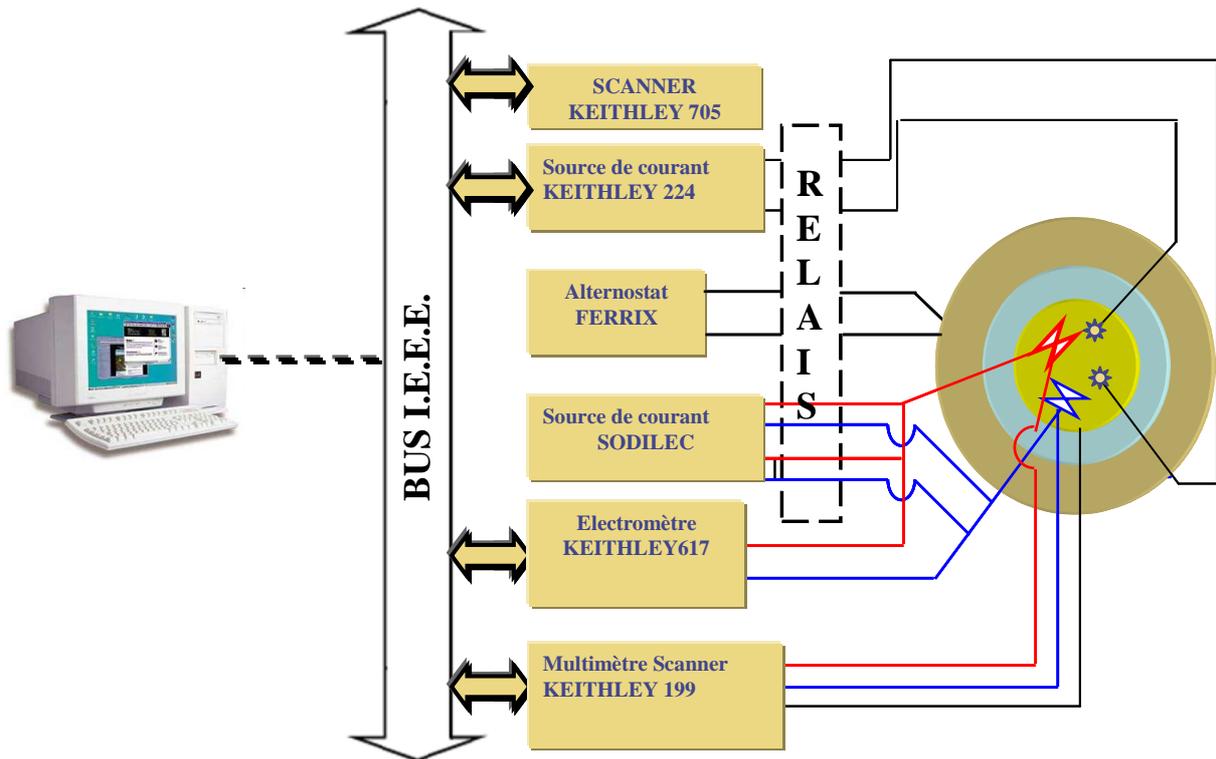


Figure 12 : Automatisation du banc de mesure.

Pour piloter le banc de caractérisation, nous avons réalisé deux programmes informatiques permettant le contrôle d'un ensemble d'appareils Keithley relié à un ordinateur. Nous avons choisi le logiciel LabVIEW (Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench) qui est bien adapté à la mesure, au test, à l'instrumentation et à l'automatisation pour la programmation de :

- La mesure de la conductivité en fonction de la température : Il s'agit de relever pour un courant injecté entre deux pointes, la variation de tension engendrée entre les deux autres pointes pour chaque température de l'échantillon  $T_x$ , puis de calculer la valeur de la conductivité  $\sigma$  et ensuite d'enregistrer les caractéristiques  $\sigma(T)$ ,  $\ln \sigma = f(1/T)$ ... et les paramètres associés pour chaque température dans un fichier texte (Nom.txt).
- La mesure du pouvoir thermoélectrique en fonction de la température : Il s'agit de relever pour deux gradients de température ( $2\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $9\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) réalisés entre deux pointes, les variations de tension engendrées respectivement entre ces deux mêmes pointes pour chaque température de l'échantillon  $T_x$ , puis de calculer la valeur du pouvoir

thermoélectrique et ensuite d'enregistrer les caractéristiques  $S(T)$ ,  $S = f(1/T)$ ... et les paramètres associés pour chaque température dans un fichier texte (Nom.txt).

Ces programmes de mesures permettent en temps réel de suivre l'évolution des courbes de la conductivité électrique et du coefficient Seebeck en fonction de la température. De plus, les données recueillies sont sauvegardées pour permettre un traitement informatique ultérieur.

## **IV. Propriétés physiques des films d'ITO obtenus par IBS:**

### **IV.1. Résumé des travaux effectués au laboratoire sur l'ITO [1, 2]:**

Les travaux sur les films d'ITO ont débuté au laboratoire en 2005 au cours de la thèse de W. RAMMAL [1]; ce premier paragraphe rappelle les principaux résultats obtenus auxquels s'ajoutent de plus récents. Les différentes études ont permis de montrer de fortes corrélations entre la vitesse de dépôt, le flux d'oxygène et la température du substrat pendant la croissance du film, qui ont une influence directe sur la structure cristalline, et par conséquent, sur les propriétés électrique et optique des couches déposées. Sous flux gazeux et avec une température de substrat supérieure à 100 °C, la morphologie de la surface de l'ITO est considérablement modifiée, elle fait apparaître principalement une diminution de la dimension des grains (avec une chute de la rugosité de 36nm à 1nm), une destruction de la microstructure colonnaire de la couche, une densité plus élevée (donc des couches moins poreuses) et une orientation cristalline améliorée avec le pic (222) beaucoup plus intense. Finalement, le meilleur compromis pour obtenir une faible résistivité ( $\sim 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ), une forte transmission dans la visible ( $\sim 85\%$ ) et une faible rugosité ( $\sim 1 \text{ nm}$ ), a été atteint avec un débit d'oxygène de  $1 \text{ cm}^3/\text{min}$  et une température de substrat de 130 °C.

Dans ce paragraphe, nous allons donner les propriétés les plus générales sur les couches d'ITO thermiquement activées (130 °C) et assistées par un flux d'oxygène ( $1 \text{ cm}^3/\text{min}$ ). Le tableau 2 résume les principales caractéristiques de films d'ITO obtenus par IBS pour différentes épaisseurs. Ces résultats montrent que la conductivité électrique comme la transmission sont sensiblement indépendantes de l'épaisseur du film.

Épaisseur d'ITO (nm)	Conductivité électrique (S/cm)	Résistance carrée ( $\Omega/\square$ )	Transmission moyenne (%)	Indice de réfraction à 550 nm
100	830	120,5	85	2,1
150	950	70,2	83	2,1
200	1000	50	80	2,1

Tableau 2 : Propriétés électrique et optique pour différentes épaisseurs de films d'ITO.

A partir de la connaissance du coefficient d'absorption et suivant le tracé de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie des photons  $h\nu$  (figure 13), nous avons déterminé le gap optique de ces couches. Le gap optique diminue avec l'épaisseur de l'ITO ; il passe de 3,9 eV pour une épaisseur de 100 nm à 3,79 eV pour 200 nm. Ce comportement est couramment observé [12, 38] : plus le film croît, plus la densité de dislocations augmente et cet effet se traduit par une distorsion de la structure cubique d' $\text{In}_2\text{O}_3$  provoquée par l'augmentation du nombre de défauts insaturés dans le film. En outre, le rétrécissement du gap optique peut être dû à l'incorporation de plus d'impuretés (oxygène, carbone...) et de défauts dans la couche pour des films épais [39, 40]; ceci a pour conséquence d'augmenter la densité des états dans les queues de la bande de conduction. De plus, nous n'observons pas de différence notable sur la mesure de l'indice de réfraction pour les différentes épaisseurs d'ITO considérées.

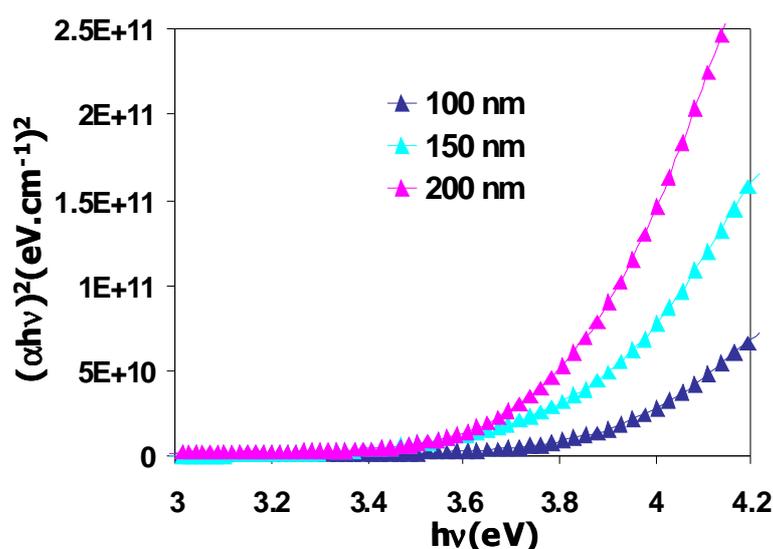


Figure 13 : Tracé de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie des photons pour différentes épaisseurs d'ITO sur verre.

Par ailleurs, nous avons représenté (figure 14) les images DRX de films d'ITO (150 nm) préparés à différentes températures de dépôt. A température ambiante, l'ITO n'a pas de phase cristalline, il est amorphe. Pour des températures de dépôt supérieures à 100 °C, il apparaît une orientation préférentielle matérialisée par un pic de diffraction à 30,56° correspondant à la réflexion du plan (222), qui est caractéristique de la structure polycristalline bixbyite de l'oxyde d'indium ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ). En augmentant la température de dépôt aucune autre phase n'est détectée tels que les plans (211), (400) et (440) caractéristiques de la structure cubique d' $\text{In}_2\text{O}_3$ . Une autre méthode pour cristalliser les couches est de recuire après déposition ; généralement l'ITO amorphe cristallise rapidement dès que la température de recuit excède 150 °C [41], cette température serait liée au point de fusion de l'indium qui est autour de 156 °C.

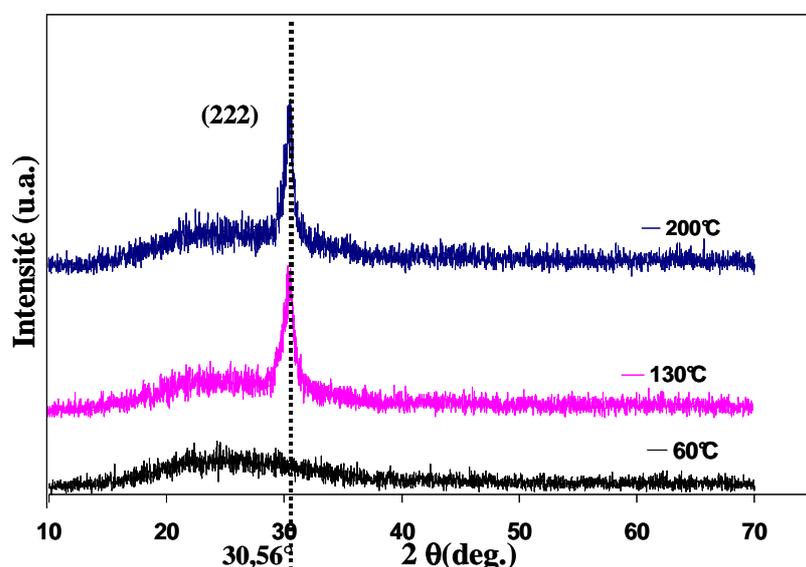


Figure 14 : Images DRX de films d'ITO déposés pour différentes températures de substrat avec un flux d'oxygène de  $1 \text{ cm}^3/\text{min}$ .

Au regard du précédent travail, de nombreux points restent à discuter et comme nous l'avons décrit précédemment, les effets non-stœchiométriques modifient fortement les propriétés. L'objectif des paragraphes suivants est d'étudier, d'une part, l'effet des recuits sur les propriétés structurale, optique et électrique des films d'ITO préparés par IBS et, d'autre part, l'évolution de la conductivité et du pouvoir thermoélectrique en fonction de la température.

## **IV.2. Effet de la température de recuit sur les propriétés de films d'ITO d'épaisseur 150 nm :**

Le traitement thermique des couches d'ITO d'épaisseur 150 nm, élaborées par la technique IBS, est effectué à l'air ambiant pendant une heure. Sur la figure 15, nous avons représenté les images DRX de films d'ITO d'épaisseur 150 nm pour différentes températures de recuit ; le film d'ITO est amorphe à température ambiante et devient polycristallin après recuit. Une température de recuit de 120 °C fait apparaître deux pics caractéristiques des films d'ITO correspondant à la réflexion du plan (222) et du plan (400). De plus, le rapport de l'intensité des pics (222) et (400) augmente avec la température de recuit, et parallèlement de nouvelles orientations apparaissent, identifiées par les plans (440) et (662). Ces plans sont caractéristiques de la structure de l'ITO. Il ressort de ces résultats que la croissance de la couche semble principalement s'effectuer dans la direction (222).

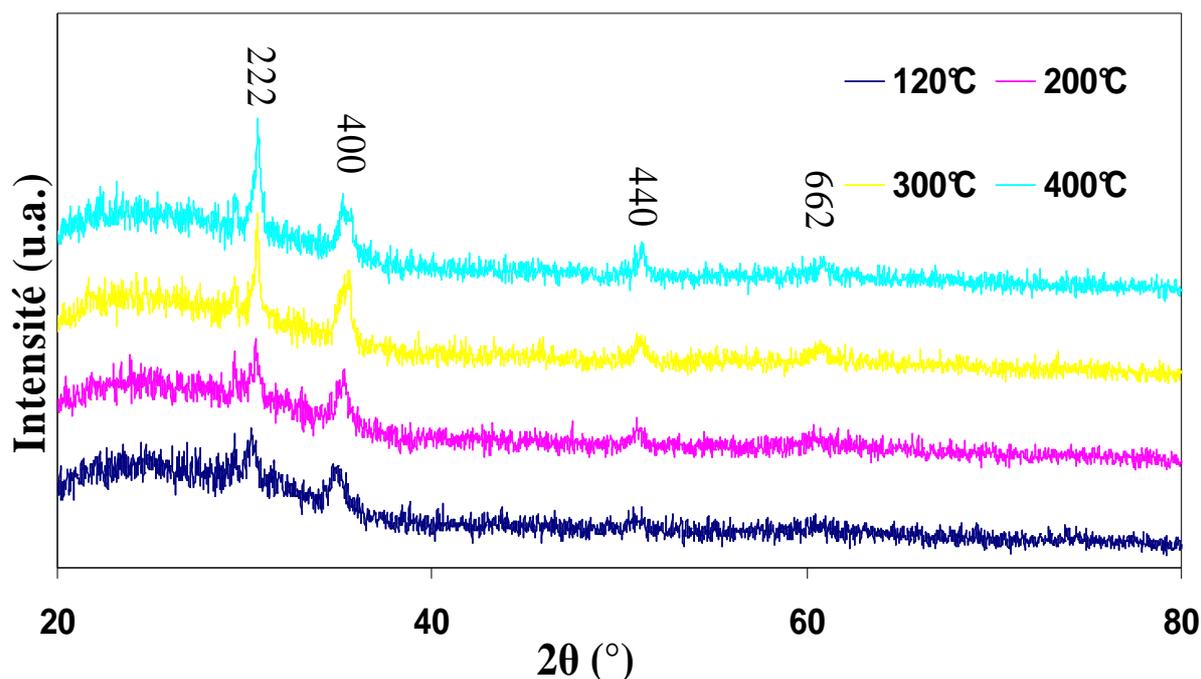


Figure 15: Images DRX de films d'ITO (150 nm) pour différentes températures de recuit.

En ce qui concerne la transmission des films d'ITO pour les différentes températures de recuit (figure 16), elle est en moyenne de l'ordre de 80 % entre 450 nm et 900 nm et l'on peut juste noter une légère diminution à partir d'une température de recuit de 300°C. Sur la figure 17, nous avons représenté la variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie des photons

pour déterminer le gap optique aux différentes températures de recuit. Nous notons à nouveau une légère diminution du gap optique à partir d'une température de recuit voisine de 200 °C-300 °C; il passe de 3,82 eV (à température ambiante) à 3,78 eV pour 200 °C et 300 °C. Ce décalage du gap optique a déjà été observé par d'autres auteurs [42], il est lié à une variation de la concentration des porteurs et/ou de la mobilité qui aura une incidence sur la variation de la conductivité.

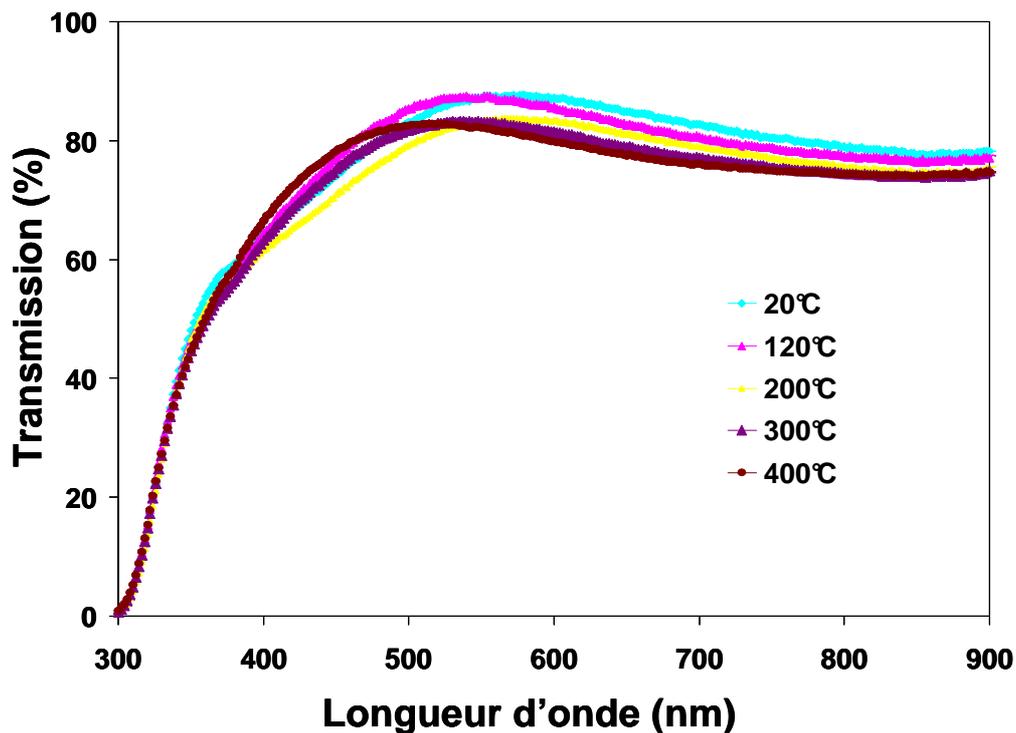


Figure 16 : Transmission optique de l'ITO pour différentes températures de recuit (de 120 °C à 400 °C).

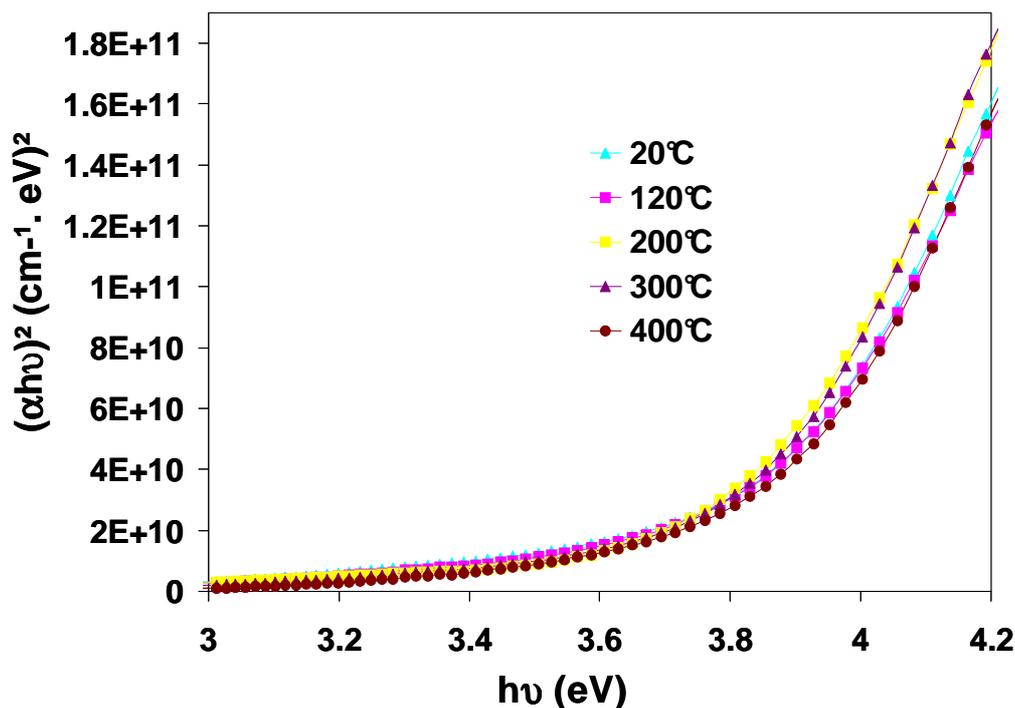


Figure 17 :  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie des photons pour différentes températures de recuit (de 120 °C à 400 °C).

Sur la figure 18, nous avons représenté les variations de la conductivité électrique en fonction de la température de recuit. Précédemment, nous avons observé qu'une augmentation de la température de recuit entraînait une amélioration de la cristallinité des couches d'ITO. On pouvait espérer une même évolution de la conductivité électrique en augmentant la température de recuit. On note qu'une augmentation de la température n'a pas amélioré la conductivité, mais au contraire la conductivité passe par un minimum autour de 300 °C. Cette chute de la conductivité est en accord avec le décalage du gap optique à partir d'une température de 200 °C. La conductivité d'une couche peut être modifiée par des changements structuraux qui peuvent provenir de la diminution de la taille des grains [43, 44], ce qui augmente en général la résistivité. Ces changements physiques peuvent accélérer la diffusion d'impuretés ionisées (donneurs d'électrons) et aux joints de grains et entraîner une diminution de la concentration en porteurs [45].

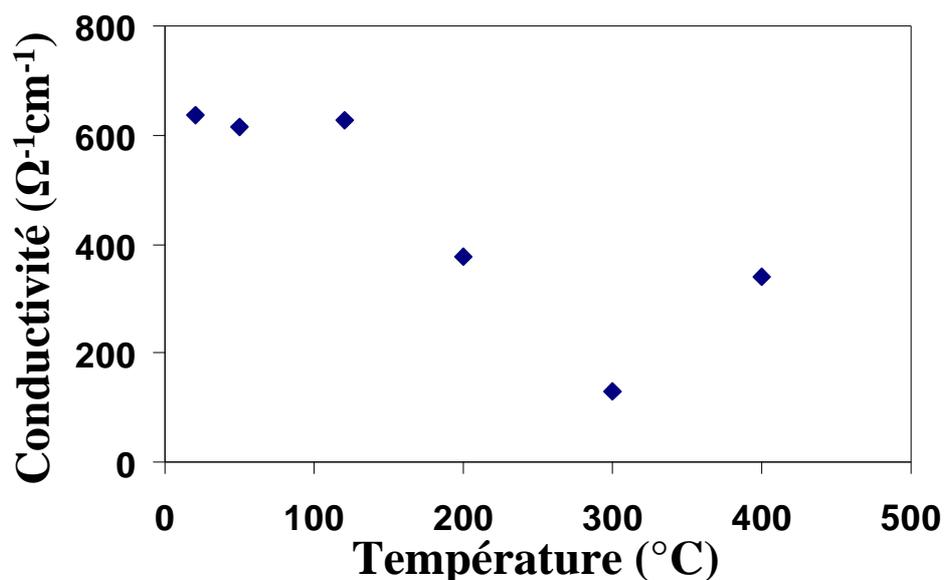


Figure 18 : Variation de la conductivité électrique de films minces d'ITO (150 nm) en fonction de la température de recuit.

La mesure du pouvoir thermoélectrique de l'ITO (figure 19) confirme les modifications structurales enregistrées précédemment. Un recuit thermique à partir de 200 °C augmente le coefficient Seebeck (en valeur absolue) jusqu'à atteindre une valeur maximale de 40  $\mu\text{V/K}$  à 300 °C, cependant le coefficient reste négatif ; ce qui justifie bien que l'ITO est toujours un conducteur (ou semi-conducteur) de type n.

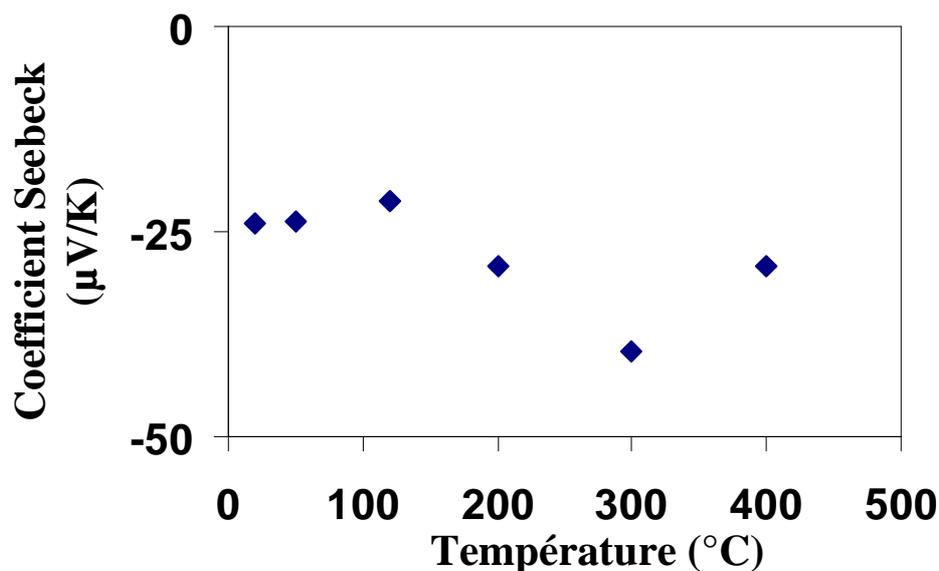


Figure 19 : Variation du coefficient Seebeck de films minces d'ITO (150 nm) en fonction de la température de recuit.

Le recuit des échantillons d'ITO sous air n'a pas permis d'améliorer la conductivité. Au-delà d'une température de recuit de 120 °C (393 K), on note un début d'oxydation de la couche qui s'amplifie rapidement dès que la température augmente. A 300 °C, la conductivité de l'ITO a chuté d'un facteur 4 ; cette diminution est due au piégeage des électrons libres par adsorption de l'oxygène. Nos travaux mettent en évidence une baisse de la conductivité avec un recuit sous air, alors qu'un recuit sous vide favorise la désorption de l'oxygène à la surface de l'oxyde de zinc [46, 47].

Dans ce paragraphe, nous avons montré que l'ITO adsorbe facilement l'oxygène pour une faible température de recuit à l'air ; par conséquent, ce traitement est à proscrire pour améliorer les propriétés des couches. C'est pourquoi nous avons entrepris dans le paragraphe suivant l'étude de la conductivité et du pouvoir thermoélectrique en fonction de la température dans une enceinte sous vide primaire (de l'ordre  $10^{-1}$  mbar).

### **IV.3. Existence d'une transition Métal/Semi-Conducteur dans l'ITO** **[3].**

Des études de conductivité électrique et de pouvoir thermoélectrique en fonction de la température de l'échantillon ont permis de mettre en évidence différents types de conduction dépendant de la composition stoechiométrique et de la cristallinité des couches d'ITO. Ainsi, nous avons préparé une série d'échantillons d'OTCs obtenus par différentes techniques de dépôt où les conditions thermiques de préparation des échantillons influent sur la structure (amorphe ou polycristalline). Nous avons entrepris des mesures de conductivité électrique entre 170 K et 450 K sous vide primaire (de l'ordre  $10^{-1}$  mbar), et validé ces données par des mesures de pouvoir thermoélectrique sur le même domaine de température.

Comme le montre la figure 20, l'ITO amorphe est caractérisé par trois régimes selon le domaine de température :

- Aux basses températures (pour  $T \leq 350$  K), la conductivité électrique diminue lorsque la température augmente, ce qui est caractéristique d'un comportement métallique

$$\left(\frac{d\sigma}{dT} < 0\right).$$

- Pour  $350 \text{ K} \leq T \leq 410 \text{ K}$ , la conductivité électrique augmente légèrement avec les températures croissantes. Cette inversion du sens de la variation thermique de la conductivité électrique ( $\frac{d\sigma}{dT} > 0$ ) est bien connu dans les systèmes métalliques fortement désordonnés. Dans les systèmes comportant une faible localisation (le libre parcours moyen étant supérieur à la distance interatomique), les travaux de Mott et Kaveh [48] montrent pour des milieux non-cristallins, que lorsque la température augmente, le libre parcours moyen inélastique diminue et a pour conséquence d'augmenter la conductivité électrique.
- Aux plus hautes températures ( $T > 410 \text{ K}$ ), une deuxième phase existe, donnée par une transition abrupte de la conductivité électrique (diminution de la conductivité électrique d'un facteur 10). Des transitions ont été observées dans une multitude de systèmes en fonction de paramètres physiques comme la température, la pression [49] ou le champ magnétique [50] comme nous l'avons indiqué dans le chapitre I. On admet ici que des espèces gazeuses sans les avoir identifiées sont adsorbées à la surface de l'ITO et affectent ses propriétés électriques par différents processus physico-chimiques [51]. L'ITO peut s'apparenter au dioxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) qui est l'un des oxydes métalliques les plus utilisés dans le domaine de la détection de gaz toxiques [52, 53]. Les espèces chimiques de la phase gazeuse (oxygène, vapeur d'eau...) au voisinage de la surface de l'ITO vont réduire les lacunes d'oxygène et, par conséquent, la concentration des porteurs et ainsi entraîner une chute de la conductivité électrique. Ce processus est réversible comme le montre la figure 20b, avec un important phénomène d'hystérésis (décalage en température d'environ  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  entre le chauffage et le refroidissement de l'échantillon). Ce phénomène d'adsorption de l'oxygène a été rencontré précédemment lors d'un recuit thermique de l'ITO à l'air pour une température supérieure à  $393 \text{ K}$ . Nous pensons qu'un traitement sous vide permettrait d'améliorer la conductivité comme de nombreux auteurs [46, 47] l'ont observé, mais il s'avère qu'il n'en est rien puisque la température de transition d'un état métallique à un état semi-conducteur se situe au voisinage de  $410 \text{ K}$ , ce qui voudrait dire que la composition du gaz résiduel dans l'enceinte sous vide est très oxydante.

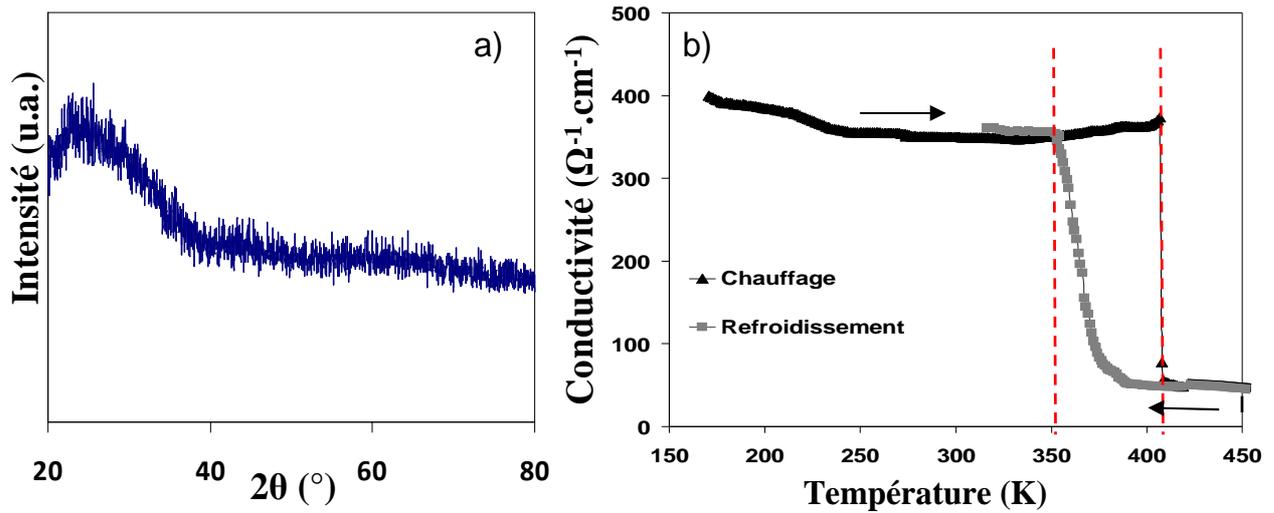


Figure 20 : (a) Image DRX d'un film mince d'ITO amorphe (150 nm) et (b) variation de la conductivité électrique en fonction de la température, d'un film mince d'ITO amorphe (150 nm).

Par ailleurs, la mesure du coefficient Seebeck (figure 21a) confirme cette zone de transition à haute température, le pouvoir thermoélectrique augmente fortement en amplitude tout en restant négatif. De telles observations ont déjà été obtenues [54, 55] dans le cas de l'oxyde de zinc dopé à l'erbium et du dioxyde d'étain.

Sur la figure 21b, nous avons représenté la courbe du coefficient Seebeck en fonction de la température dans la gamme de 160 K – 350 K ; le coefficient Seebeck ( $S$ ) varie linéairement avec la température et demeure de faible amplitude, cette variation thermique est caractéristique des semi-conducteurs dégénérés (comportement métallique) et suit la loi donnée par la formule générale pour des électrons délocalisés [56]:

$$S = + \frac{\pi^2 k_B^2}{3q} T \left( \frac{\partial \ln \sigma(E)}{\partial E} \right)_{E=E_F} \quad (7)$$

avec  $\sigma(E) \propto N(E)$  pour un métal au voisinage du niveau de Fermi et  $\frac{\partial \ln \sigma(E)}{\partial E} < 0$ . De plus,

si nous supposons que  $\sigma(E)$  varie peu au voisinage du niveau de Fermi, le développement de calcul conduit à la relation simplifiée pour le pouvoir thermoélectrique [Erreur ! Signet non défini.] :

$$S = - \frac{\pi^2 k_B^2}{3qE_F} T \quad (8)$$

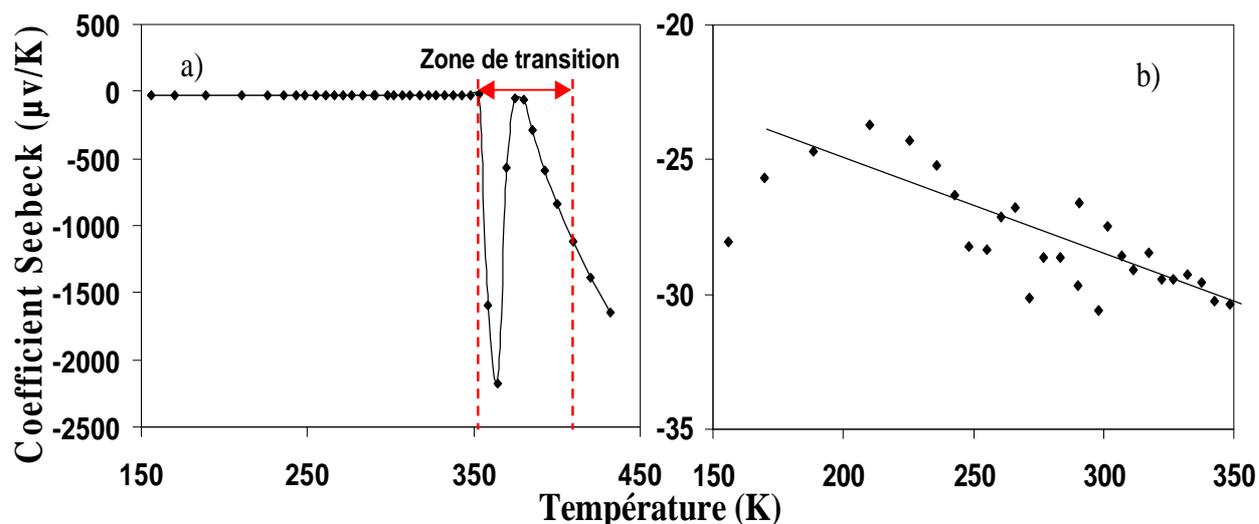


Figure 21 : (a) Variation du coefficient Seebeck d'un film mince d'ITO amorphe (150 nm) en fonction de la température et (b) Zoom sur le domaine de températures 150 K – 350 K.

Il est bien connu [57] que la microstructure des couches (taille des grains, rugosité, porosité...) joue un rôle important sur les propriétés électriques des oxydes métalliques. Plusieurs auteurs [58, 59] s'accordent sur le fait que des matériaux constitués de cristallites de petites dimensions sont plus sensibles à l'adsorption des gaz. Ainsi, nous avons étudié les propriétés de transport de couche d'ITO ayant subi un recuit à 300 °C (pendant une heure) après dépôt. Précédemment, nous avons montré qu'à cette température de recuit, la conductivité des films d'ITO diminuait malgré l'obtention de couches plus cristallines. De plus, les images AFM de la surface de l'ITO ont permis de montrer qu'une température de recuit après dépôt favorisait la formation de gros grains présentant une structure colonnaire avec des joints de grains trop peu denses pour conférer à la couche de bonnes propriétés (figure 22). Nous notons également une forte rugosité, de l'ordre de 40 nm.

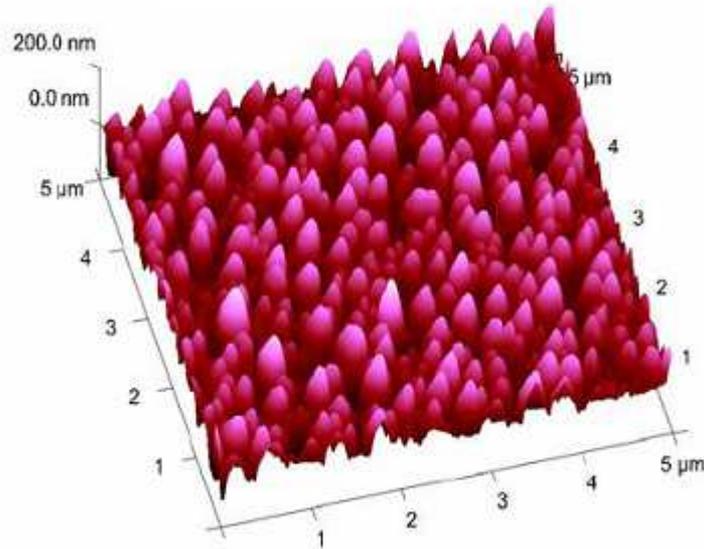


Figure 22 : Image AFM 3D de la surface de l'ITO obtenue après recuit à 300 °C (pendant une heure).

Sur la figure 23, nous avons représenté les variations de la conductivité électrique d'un film mince d'ITO (recuit à 300 °C) en fonction de la température. A nouveau, nous obtenons trois régimes de comportement selon le domaine de températures dans le cas de films d'ITO polycristallins. Pour des températures inférieures à 350 K, la conductivité électrique augmente légèrement, ce qui est caractéristique d'un semi-conducteur dégénéré et en accord avec la faible valeur absolue du coefficient Seebeck qui est négatif et diminue légèrement lorsque la température augmente comme dans le cas précédent (figure 21b). La mesure du coefficient Seebeck est moins sensible que la mesure de la conductivité électrique aux effets de joints de grain; la valeur du coefficient Seebeck n'est pas affectée par la modification de la structure de l'ITO (amorphe à polycristallin). Aux plus hautes températures, nous observons également pour un ITO polycristallin une transition autour de 410 K, qui engendre à la fois une diminution de la conductivité électrique et une variation importante du coefficient Seebeck. Le passage de l'état haut à l'état bas pour la conductivité électrique est moins abrupt que dans le cas précédent ; le caractère polycristallin de ces couches d'ITO avec une rugosité de surface importante (associée à des gros grains) semble être un facteur moins sensible à l'adsorption de l'oxygène. Ce premier résultat est en accord avec d'autres travaux [60] montrant une sensibilité d'autant plus importante en présence du monoxyde de carbone ou de l'hydrogène, que la taille des grains est petite dans le cas de couches polycristallines de SnO<sub>2</sub>. Par ailleurs, il a été montré [61, 62] que l'amélioration des propriétés électriques du SnO<sub>2</sub> par

l'incorporation de petits grains de métaux permettait, d'une part, d'améliorer la sensibilité des capteurs, et d'autre part, de diminuer sa température de fonctionnement.

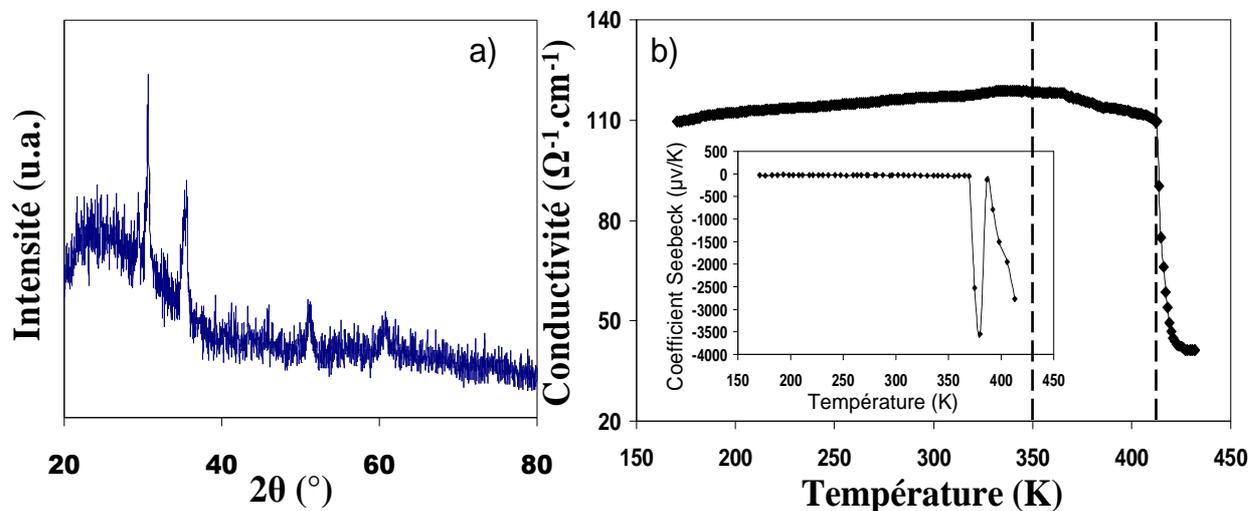


Figure 23 : (a) Image DRX (structure polycristalline) d'un film mince d'ITO (d'une épaisseur de 150 nm et recuit à 300  $^{\circ}\text{C}$ ) et (b) variation de la conductivité électrique d'un film mince d'ITO (d'une épaisseur de 150 nm et recuit à 300  $^{\circ}\text{C}$ ) en fonction de la température ; à l'intérieur de la figure, nous avons représenté les variations du coefficient Seebeck en fonction de la température.

Ainsi, dans le cadre de notre étude, nous avons caractérisé un ITO "commercial" (de chez Vision Teck System Ltd) présentant des propriétés de conduction améliorées par rapport à notre ITO obtenu par IBS ; la conductivité électrique à température ambiante est multipliée d'un facteur 10. Sur la figure 24b, nous avons représenté l'évolution de la conductivité électrique et du coefficient Seebeck en fonction de la température. Ces courbes montrent le caractère métallique de l'ITO "commercial" sur tout le domaine de températures étudié. Comme précédemment, nous obtenons plusieurs régimes dans l'évolution des courbes. Un premier ( $T < 350$  K) qui est caractérisé par une faible diminution de la conductivité électrique suivi par un changement de pente où la conductivité électrique continue de chuter jusqu'à une température voisine de 410 K. Ensuite, pour  $T > 410$  K, on a un dernier régime qui est matérialisé par une chute de la conductivité électrique de façon importante (un ordre de grandeur) ; cette variation se traduit par un changement du degré d'oxydation des films d'ITO.

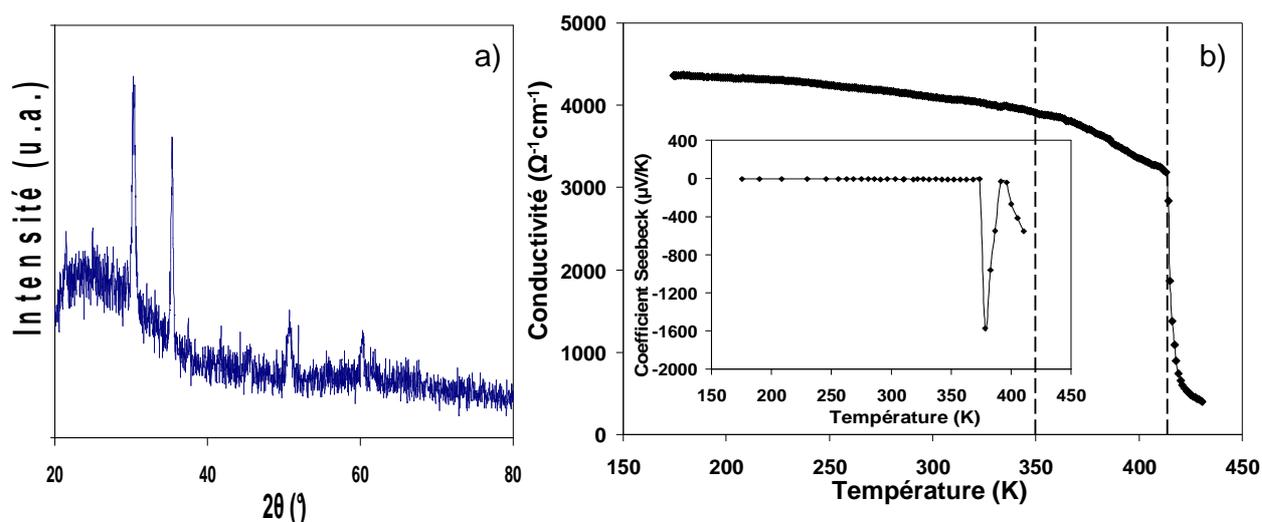


Figure 24 : (a) Image DRX (structure polycristalline) d'un film mince d'ITO "commercial" (150 nm) et (b) variation de la conductivité électrique d'un film mince d'ITO "commercial" (150 nm) en fonction de la température ; à l'intérieur de la figure, nous avons représenté les variations du coefficient Seebeck en fonction de la température.

Ces études permettent de montrer que la transition observée au dessus de 350 K dans les films minces d'ITO est indépendante des conditions de dépôt et de la technique utilisée. L'ITO présente en effet des propriétés originales aussi bien pour des couches minces amorphes que polycristallines. Aujourd'hui, il est bien connu que les bonnes propriétés de transport de l'ITO sont liées à la présence de quelques pourcents d'atomes d'étain qui se substituent aux atomes d'indium (pour donner un électron libre supplémentaire par atome substitué), mais également à la formation de lacunes d'oxygène qui agissent comme des donneurs d'électrons (les ions  $O^{2-}$  occupent de manière ordonnée les  $\frac{3}{4}$  des interstices tétraédriques d'un système cubique centré formé par les nœuds  $In^{3+}$ ). Ainsi, des espèces chimiques de la phase gazeuse (oxygène, vapeur d'eau...) au voisinage de l'ITO peuvent modifier la concentration en lacunes d'oxygène, et donc sa conductivité électrique : le remplissage d'une vacance d'oxygène capture deux électrons libres et provoque une augmentation de la résistivité. De façon globale, on peut admettre que l'équilibre entre la phase gazeuse de l'oxygène et le recouvrement de la surface de l'ITO s'effectue lentement, et après dissociation à la surface, l'oxygène diffuse d'autant plus rapidement dans le réseau que la structure de l'ITO est amorphe. Des investigations supplémentaires seraient nécessaires pour une meilleure interprétation des propriétés et, en particulier, sur l'influence de la taille des grains.

Pour vérifier l'existence de la transition à l'air ambiante, nous avons testé un échantillon dans la gamme de températures 285 K – 420 K (figure 25). Dans cet intervalle de températures, l'évolution de la conductivité électrique de l'ITO "commercial" suit un comportement identique à celui enregistré sur la figure 24 dans le cas d'un ITO "commercial" testé sous vide primaire ( $\sim 10^{-1}$  mbar). Néanmoins, sous pression atmosphérique, on note des mécanismes de réaction de surface beaucoup plus lents avec un déplacement de la température de transition vers les basses températures autour de 385 K. De plus, on obtient une réponse réversible avec un important décalage en température d'environ  $100^\circ\text{C}$  entre le chauffage et le long refroidissement de l'échantillon. Il semblerait que l'abandon par l'ITO du gaz adsorbé s'effectue de façon plus rapide lors d'un refroidissement sous vide (figure 20b : décalage en température de  $50^\circ\text{C}$ ).

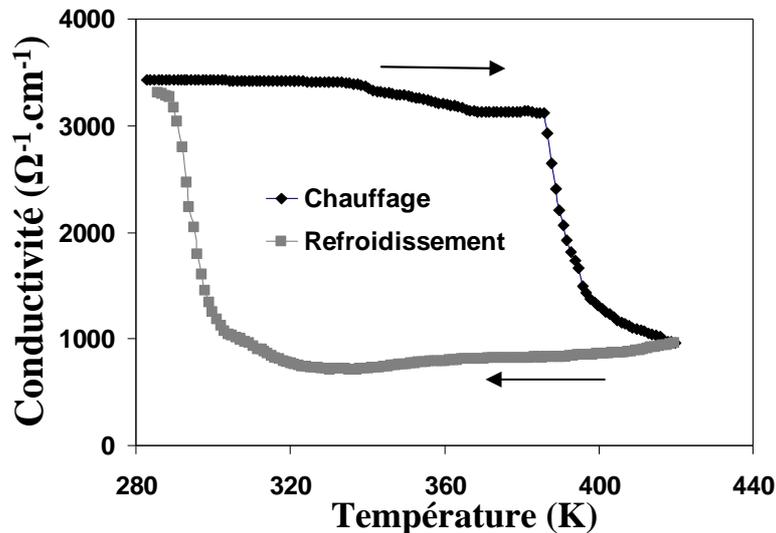


Figure 25 : Variation de la conductivité électrique d'un film mince d'ITO "commercial" (150 nm) en fonction de la température.

Pour terminer, nous avons étudié le dioxyde d'étain dopé au fluor (FTO ou  $\text{SnO}_2:\text{F}$ ) en couche mince d'épaisseur 28 nm (de chez Vision Teck System Ltd). Cet échantillon a été envisagé pour ses excellentes propriétés de conduction et sa faible oxydation de surface. Nous avons donc représenté sur la figure 26b la variation de la conductivité électrique en fonction de la température et sous vide ; cette courbe montre un comportement purement métallique avec un coefficient  $\frac{d\sigma}{dT}$  négatif sur tout le domaine de températures étudié : la conductivité électrique décroît légèrement avec les températures croissantes. Par ailleurs, le

coefficient Seebeck (figure 26b) ne présente pas de zone de transition au dessus d'une température de 350 K, contrairement à ce que nous avons observé précédemment pour les autres oxydes métalliques ; S varie linéairement en fonction de la température, ce qui est bien caractéristique des semi-conducteurs fortement dégénérés.

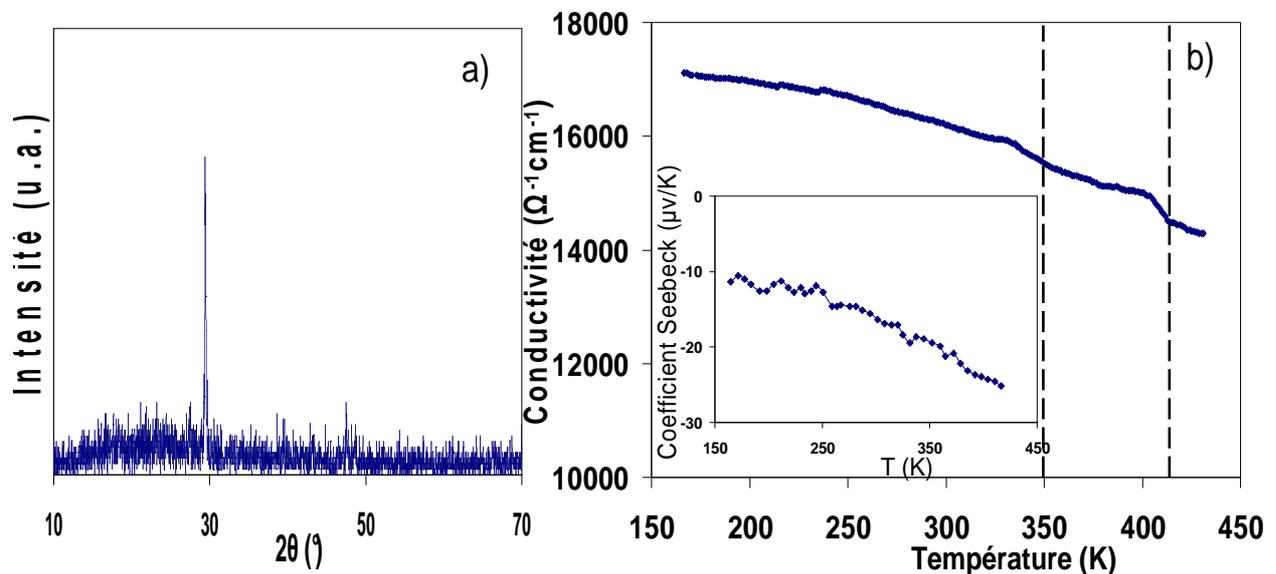


Figure 26 : (a) Image DRX d'un film mince de FTO et (b) variation de la conductivité électrique d'un film mince de FTO (28 nm) en fonction de la température ; à l'intérieur de la figure, nous avons représenté les variations du coefficient Seebeck en fonction de la température.

Cette étude permet, d'une part, de vérifier que pour des mêmes conditions expérimentales de mesures et en présence de certaines gaz, les propriétés électriques des oxydes métalliques peuvent changer, et d'autre part, de valider l'existence de la transition observée pour la première fois à notre connaissance dans des films d'ITO.

## V. Propriétés particulières du ZnO non dopé

Comme nous l'avons déjà mentionné dans le chapitre I, Kavasoglu et al [63] ont montré pour la première fois une transition d'un état semi-conducteur à un comportement de type « métallique » à une température de 420 K dans le cas de films de ZnO non dopés d'une épaisseur de 140 nm, obtenus par pyrolyse en spray. Ici, nous nous proposons d'étudier des films de ZnO de différentes épaisseurs et les couches minces seront réalisées à partir de deux techniques de dépôt.

### V.1. Résumé des propriétés physiques du ZnO obtenus par IBS [2]:

Nous avons élaboré par IBS des films de ZnO avec des épaisseurs comprises entre 20 nm et 240 nm. La conductivité électrique pour l'ensemble des films obtenus est du même ordre de grandeur, de 5 à 20  $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  à température ambiante.

En ce qui concerne la transmission des films de ZnO, elle est en moyenne supérieure à 85 % dans le visible et sensiblement indépendante de l'épaisseur. Par contre, le gap optique augmente avec l'épaisseur du ZnO (figure 27) : il passe de 3,16 eV pour 20 nm à 3,37 eV pour un film de 240 nm d'épaisseur. Des résultats similaires ont été obtenus pour des films de ZnO déposés par la technique sol-gel [64, 65]. Dans les semi-conducteurs à large gap, le gap peut augmenter ou diminuer avec la variation de la concentration de porteurs [66]. Ainsi, le décalage de la bande de gap vers les hautes énergies est lié à l'augmentation de la concentration des porteurs selon un effet de Burstein-Moss (B.M.) [67, 68]. La théorie de B.M. décrit la dépendance de l'élargissement du gap avec la concentration des porteurs selon l'équation :

$$\Delta E_g^{BM} = \left( \frac{\hbar^2}{2m^*e} \right) (3\pi^2 N)^{\frac{2}{3}} \quad (9)$$

où N est la concentration des porteurs.

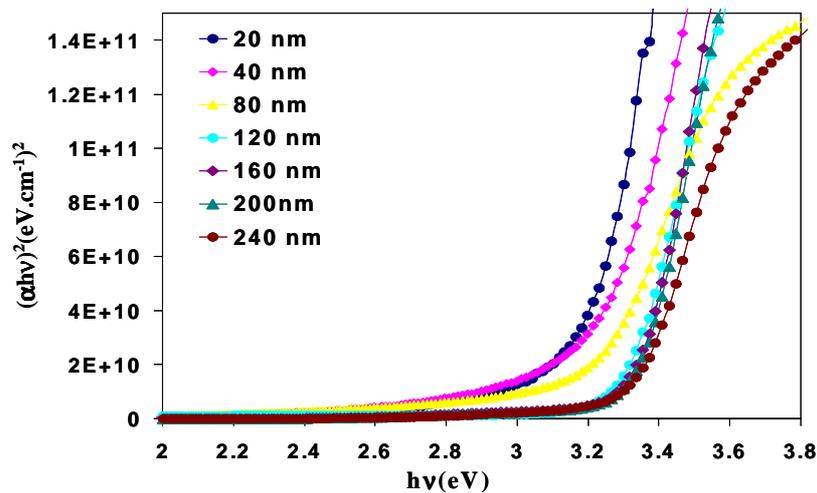


Figure 27 : Tracé de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie des photons pour différentes épaisseurs de ZnO sur verre.

Par ailleurs, l'analyse DRX de films de ZnO obtenus à température ambiante, montre des structures amorphes quelque soit l'épaisseur. Par contre, pour des températures de dépôts supérieures à 100 °C (figure 28), il apparaît un seul pic de diffraction correspondant à la réflexion du plan (002) à  $2\theta = 34,7^\circ$  et parallèlement on a une chute importante de la conductivité électrique d'un facteur  $10^4$ . Ce phénomène est généralement observé dans des couches monocristallines de ZnO obtenues pour des températures de substrat supérieures à 100 °C.

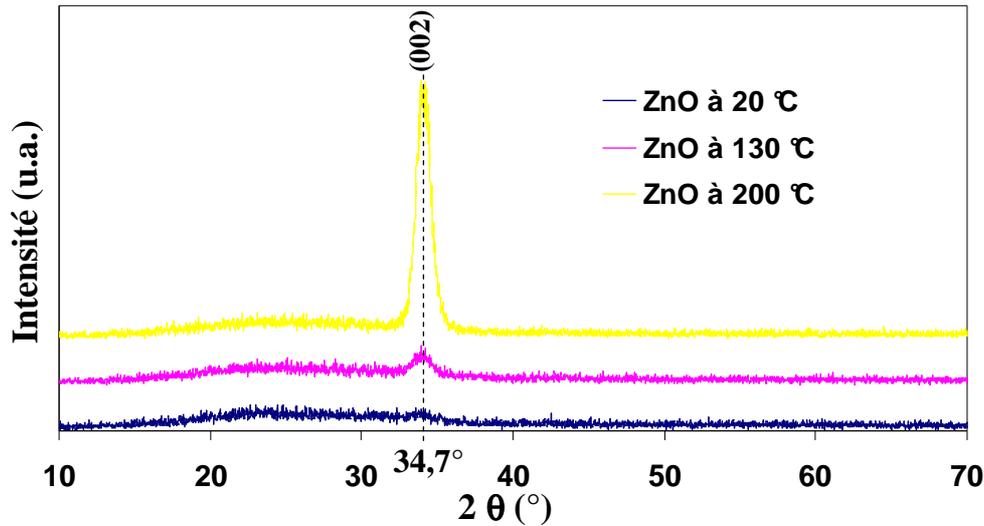


Figure 28 : Images DRX de films de ZnO déposés sur verre pour différentes températures de substrat.

De façon identique, une température de recuit sur des films de ZnO d'une épaisseur moyenne de 80 nm provoque une forte diminution de la conductivité électrique à partir de 200 °C comme observée sur la figure 29.

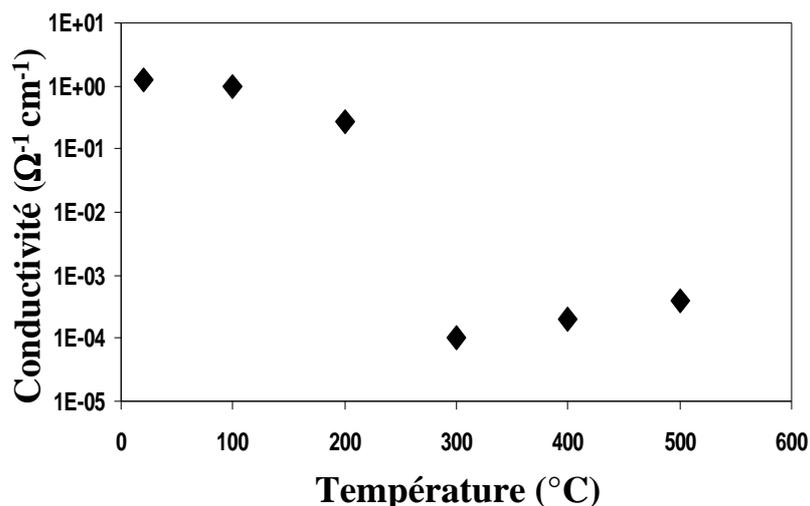


Figure 29 : Variation de la conductivité électrique du ZnO en fonction de la température de recuit (épaisseur du ZnO : 80 nm).

Dans le tableau 3, nous avons reporté les propriétés électriques et optiques pour trois épaisseurs de ZnO (20, 80 et 120 nm) où le gap optique a varié de façon significative. Pour l'étude des phénomènes de transport, nous nous limiterons à ces trois épaisseurs de ZnO.

Épaisseur du ZnO (nm)	Conductivité électrique (Ω <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	Transmission (%) à 550 nm	Gap optique (eV)
20	0,3	90	3,16
80	0,15	88	3,22
120	50	85	3,30

Tableau 3 : Valeurs de la conductivité électrique, de la transmission et du gap optique pour différentes épaisseurs de films de ZnO déposés sur verre à température ambiante.

## V.2. Propriétés de transport du ZnO obtenu par IBS :

Dans les semi-conducteurs classiques amorphes, le désordre est relativement faible ; généralement, il apparaît une coexistence des états délocalisés de la bande de conduction (ou de la bande de valence) avec des états localisés situés aux frontières des bandes de valences et de conduction : on obtient ainsi des queues de bande dans lesquelles les niveaux sont localisés. L'existence de défauts supplémentaires ajoute des niveaux localisés au voisinage du

niveau de Fermi, qui peuvent générer deux bandes associées à la répulsion électronique (bandes de Hubbard) : modèle de Mott et Davis [69]. Pour considérer la contribution de tous ces états énergétiques, des études de conductivité électrique et de pouvoir thermoélectrique du ZnO en fonction de la température de l'échantillon seront présentées et analysées pour les différents mécanismes. La gamme de températures pour l'étude des phénomènes de transport varie entre 170 K et 430 K. Tous les films de ZnO ont été obtenus par IBS à température ambiante, ils ont donc une structure amorphe, comme nous l'avons vu précédemment.

Sur la figure 30, nous avons représenté les variations de la conductivité électrique en fonction de la température pour un film de ZnO d'épaisseur 20 nm :

- Aux basses températures (pour  $T \leq 300$  K), la conductivité électrique suit un comportement quasi-linéaire avec la température. Dans ce régime, le mécanisme de conduction est non-thermiquement activé ; près de la transition, la conductivité apparaît comme sensiblement indépendante de la température.
- Pour  $T \geq 300$  K, la conductivité électrique décroît de façon monotone avec la température ; cette variation avec un coefficient  $\frac{d\sigma}{dT}$  négatif pourrait s'apparenter à un comportement de type « métallique » mais il n'en est rien. Des auteurs [63] ont déjà observé un tel phénomène dans le ZnO non dopé comme nous l'avons indiqué dans le chapitre I. La présence de ce pic observé à proximité de la température ambiante est due à des sites d'adsorption laissés vacants qui vont être occupés par de l'oxygène : lorsque le ZnO est chauffé jusqu'à 100 °C les molécules d'oxygène sont adsorbées à la surface pour former des espèces ioniques et d'autant plus que la température est élevée, ce qui diminue en revanche la conductivité électrique du ZnO.

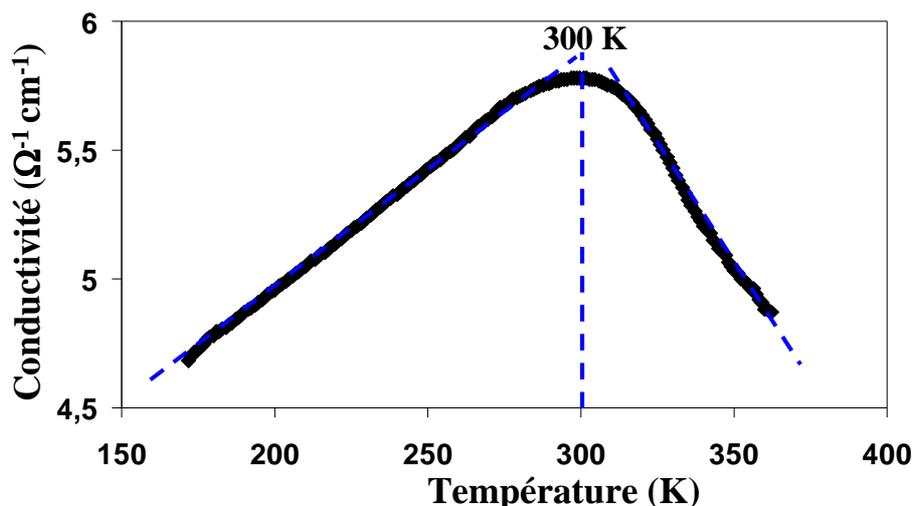


Figure 30 : Variation de la conductivité électrique du ZnO d'épaisseur 20 nm en fonction de la température.

Nous avons représenté sur la figure 31, l'évolution de la conductivité électrique en fonction de la température pour différentes épaisseurs de ZnO (20, 80 et 120 nm). Si l'on corrèle ces mesures avec la variation du gap optique en fonction de l'épaisseur de ZnO, nous avons vu précédemment que le gap optique augmente avec l'épaisseur, par conséquent, la concentration des porteurs de charges augmente avec l'épaisseur du film de ZnO.

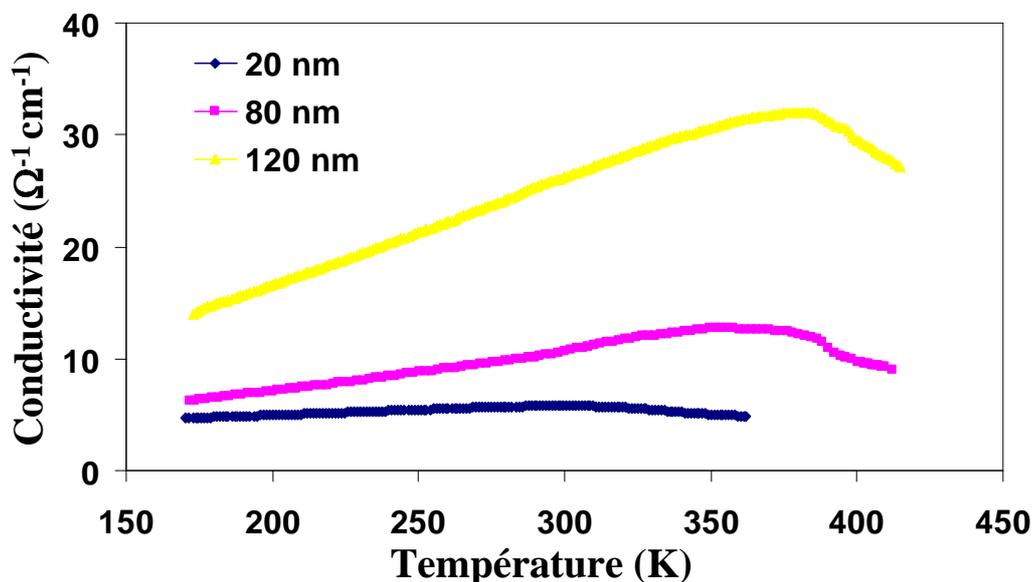


Figure 31 : Variation de la conductivité électrique des films minces de ZnO en fonction de la température pour différentes épaisseurs (20 nm, 80 nm et 120 nm).

L'étude de la conductivité électrique du ZnO en fonction de la température (figure 31) paramétrée en épaisseur, montre une faible augmentation de la conductivité électrique avant d'atteindre un régime de saturation matérialisé par un palier (où la conductivité électrique est indépendante de la température) d'autant plus important que le film est mince. Il est bien connu [70] que les propriétés de semi-conduction/conduction du ZnO non dopé sont liées à des défauts riches en zinc tels que le zinc interstitiel, aux lacunes d'oxygène et à l'hydrogène qui agissent comme des donneurs peu profonds. Au-delà de ce régime correspondant à une concentration critique de donneurs, la conductivité électrique varie de façon identique pour l'ensemble des films de ZnO avec un coefficient  $\frac{d\sigma}{dT}$  négatif. Ce changement de pente intervient à des températures d'autant plus faibles que le film est mince (300 K à 20 nm, 350 K à 80 nm et 385 K à 120 nm), ce qui veut dire que plus les films sont minces, plus l'oxydation de la couche de ZnO s'amorce rapidement avec la température. Pour expliquer le comportement de la conductivité en fonction de l'épaisseur, de nombreux phénomènes physiques sont à prendre en compte ; d'une part, quand la température augmente, la concentration des porteurs augmente en raison de la forte solubilité de zinc dans les interstices et, d'autre part, les mécanismes d'adsorption de l'oxygène et de diffusion de l'oxygène et des porteurs dans le ZnO (diffusions aux joints de grains, par des impuretés neutres ou chargées et par les phonons) pour des températures supérieures à 300 K ne peuvent pas être négligés et donc la concentration des porteurs devrait diminuer.

La figure 32 montre la variation de la conductivité électrique en fonction de l'inverse de la température. Pour le domaine des basses températures ( $T < 285$  K), nous obtenons un comportement non-thermiquement activé pour les trois épaisseurs de ZnO et d'autant plus que le film est mince. Pour une température supérieure à 285 K, nous obtenons un faible changement de pente avec des valeurs d'énergie d'activation extrêmement faibles (de l'ordre de  $10^{-2}$  eV), ce qui permet de supposer que les phénomènes de conduction sont associés à des mécanismes de saut.

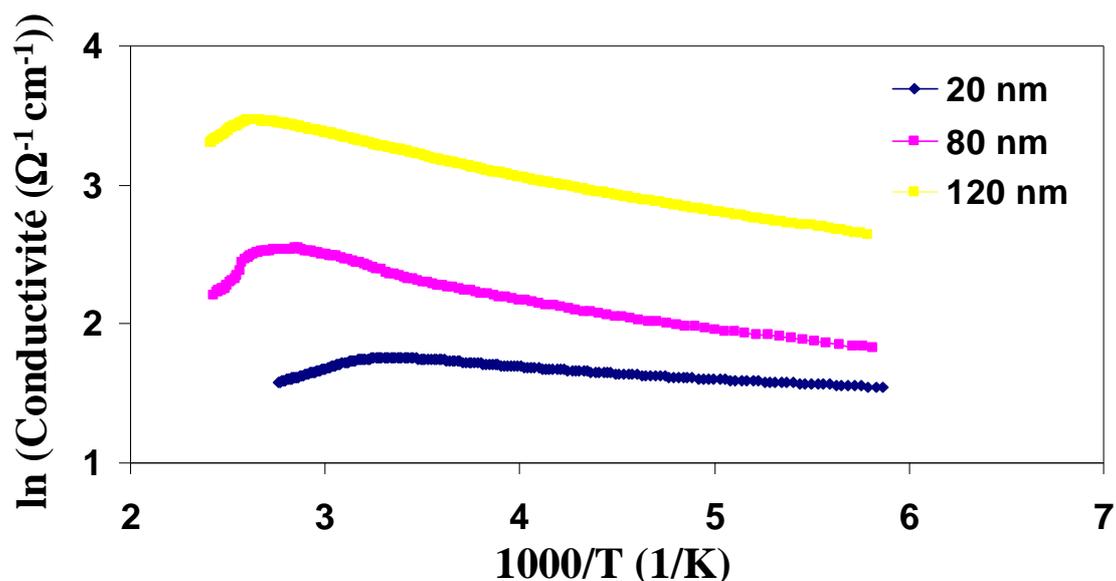


Figure 32 : Variation du Ln de la conductivité électrique des films minces de ZnO en fonction de l'inverse de la température pour différentes épaisseurs (20 nm, 80 nm et 120 nm).

Sur la figure 33, nous avons représenté l'évolution du pouvoir thermoélectrique ( $S$ ) en fonction de la température qui est une mesure complémentaire à celle de la conductivité électrique. Pour tous les films de ZnO,  $S$  demeure négatif et grand en amplitude (de l'ordre de  $-200$  à  $-400$   $\mu\text{V/K}$ ), ce qui est caractéristique d'un semi-conducteur de type n non-dégénéré. Cependant, les zones de transitions qui ont été mises en évidence expérimentalement avec l'étude de la conductivité électrique en fonction de la température, n'apparaissent pas avec la mesure du coefficient Seebeck. Sur un large domaine de températures, le pouvoir thermoélectrique peut être considéré comme constant (ou faiblement croissant en valeur absolue avec la température), ce qui est caractéristique d'un semi-conducteur à large gap avec peu d'états localisés.

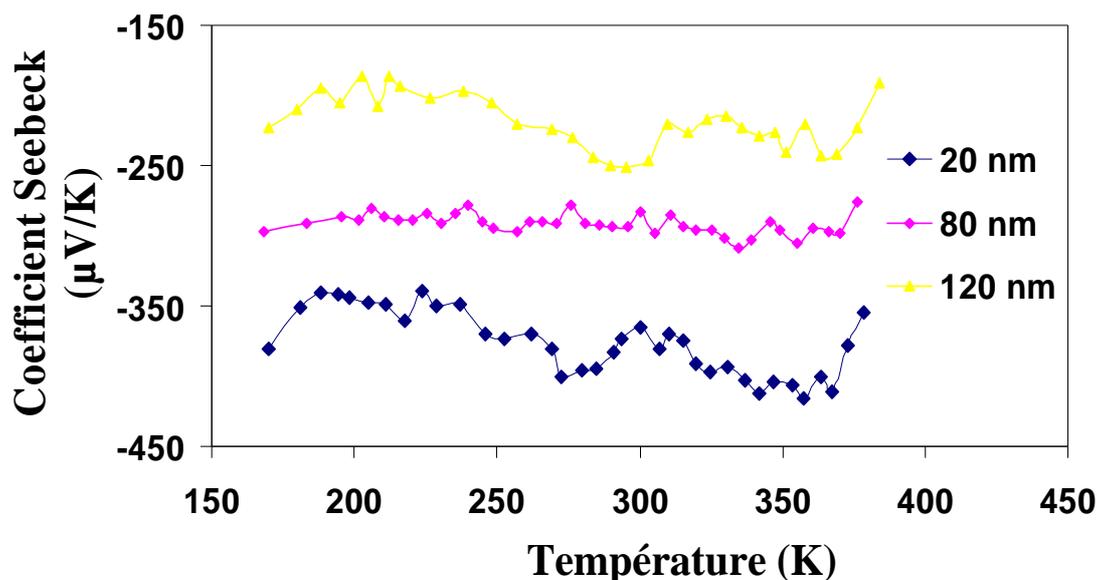


Figure 33 : Variation du coefficient Seebeck des films minces de ZnO en fonction de la température pour différentes épaisseurs (20 nm, 80 nm et 120 nm).

Nous avons admis dans ce paragraphe que des espèces gazeuses étaient adsorbées à la surface du ZnO et qu'elles affectaient les propriétés électriques par différents changements physiques. Ces changements dépendent des mécanismes d'interaction du ZnO avec la phase gazeuse. Ainsi les lacunes d'oxygène au voisinage de la surface du ZnO vont capter l'oxygène de la phase gazeuse et modifier en conséquence les porteurs libres, et donc la conductivité électrique du matériau. Nous avons montré que cette adsorption s'effectuait lentement avec la température. Pour que l'oxygène pénètre sous la forme monoatomique dans le réseau, il faut qu'il se dissocie pour former des ions et ceci nécessite une température critique de l'échantillon comme nous l'avons observé dans le cas du ZnO obtenu par IBS. Parallèlement, en chauffant l'échantillon, on peut envisager le départ des différentes espèces du réseau qui libèrent des électrons et vont contribuer à l'augmentation de la conductivité électrique. L'équilibre thermodynamique entre l'oxygène gazeux (diminution de la conductivité) et les ions du réseau du ZnO se traduit par un palier de température plus ou moins important où la conductivité électrique présente un maximum avant de décroître à plus haute température.

Dans le paragraphe suivant, nous nous proposons de valider les propriétés particulières notamment liées à la transition observée dans le cas du ZnO par une autre technique, la pyrolyse en spray.

### **V.3. Propriétés physiques du ZnO obtenu par pyrolyse en spray:**

Les couches minces de ZnO non dopées ont été déposées par la technique de pyrolyse en spray sur un substrat de verre. La solution de pulvérisation a été préparée à partir d'un mélange de 2,4 g de poudre d'acétate de zinc dihydraté ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) de chez Aldrich Sigma) dans différents volumes de méthanol (avec ou sans eau désionisée).

Dans une étude préliminaire, nous avons préparé plusieurs échantillons pour différentes concentrations de zinc (de 40 mg/ml à 120 mg/ml) dans deux types de solution (méthanol et éthanol) et à différentes températures de dépôt (entre 300 °C et 500 °C) ; deux atomiseurs (en verre ou en métal) ont été utilisés. Après une exploration très large des paramètres de dépôt, nous avons résumé, dans le tableau 4, les principaux résultats de mesure de conductivité électrique présentant un intérêt pour la suite de l'étude. La série d'échantillons de 1 à 6 montre une conductivité de 1 à 2 ordres de grandeur plus élevés dans le cas d'un atomiseur en verre et pour une température de dépôt de 500°C. Ensuite, en conservant ces deux paramètres et en faisant varier la quantité de méthanol ajoutée à de l'eau désionisée pour un volume totale de 30 ml (échantillons de 7 à 10), on obtient une valeur de conductivité optimale de l'ordre de  $10^{-1} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  pour l'échantillon numéro 7. Pour cette étude, l'épaisseur de tous les films a été fixée à 100 nm (à plus ou moins 10 nm).

Numéro échantillon	Atomiseur	Concentration de zinc	Quantité de solvant	Temp. de dépôt	Conductivité électrique ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )
1	Verre	80 mg/ml	30 ml méthanol	300°C	$\sigma = 1,9 \cdot 10^{-3}$
2	Verre	80 mg/ml	30 ml méthanol	400°C	$\sigma = 2,2 \cdot 10^{-3}$
3	Verre	80 mg/ml	30 ml méthanol	500°C	$\sigma = 2,8 \cdot 10^{-2}$
4	Métal	80 mg/ml	30 ml méthanol	300°C	$\sigma = 1,9 \cdot 10^{-4}$
5	Métal	80 mg/ml	30 ml méthanol	400°C	$\sigma = 1,2 \cdot 10^{-4}$
6	Métal	80 mg/ml	30 ml méthanol	500°C	$\sigma = 2,2 \cdot 10^{-4}$
7	<b>Verre</b>	<b>80 mg/ml</b>	<b>25 ml méthanol + 5 ml eau désionisée</b>	<b>500°C</b>	<b><math>\sigma = 8,2 \cdot 10^{-2}</math></b>
8	Verre	80 mg/ml	20 ml méthanol + 10 ml eau désionisée	500°C	$\sigma = 1,5 \cdot 10^{-2}$
9	Verre	80 mg/ml	15 ml méthanol + 15 ml eau désionisée	500°C	$\sigma = 1,1 \cdot 10^{-3}$
10	Verre	80 mg/ml	10 ml méthanol + 20 ml eau désionisée	500°C	$\sigma = 2,3 \cdot 10^{-3}$

Tableau 4 : Mesure de la conductivité électrique pour différentes conditions de dépôt.

### V.3.1. Propriétés structurales et morphologiques :

Pour cette étude, nous avons utilisé les conditions de dépôt définies précédemment avec l'échantillon numéro 7 du tableau 4 et nous avons réalisé des couches de ZnO de différentes épaisseurs (20 nm, 60 nm, 80 nm, 120 nm et 160 nm).

L'analyse DRX de films de ZnO non dopés pour différentes épaisseurs est représentée sur la figure 34. Ces spectres DRX montrent que dès 80 nm, la couche de ZnO s'oriente de façon préférentielle selon une direction perpendiculaire aux plans cristallographiques (002) avec un pic de diffraction à  $2\theta = 34,56^\circ$  et d'autant plus intense que le film est épais. De plus la largeur à mi-hauteur des pics est d'autant plus importante que le film est mince, ce qui

suppose que les films les plus minces se composent de plus petits grains orientés selon deux directions de croissance (002) et (101). Puis, en fonction de l'épaisseur des couches de ZnO, seuls les grains orientés selon l'orientation cristallographique de l'axe c perpendiculaire au plan (002), arrivent à croître pour former des grains plus gros (cas d'une épaisseur de 160 nm).

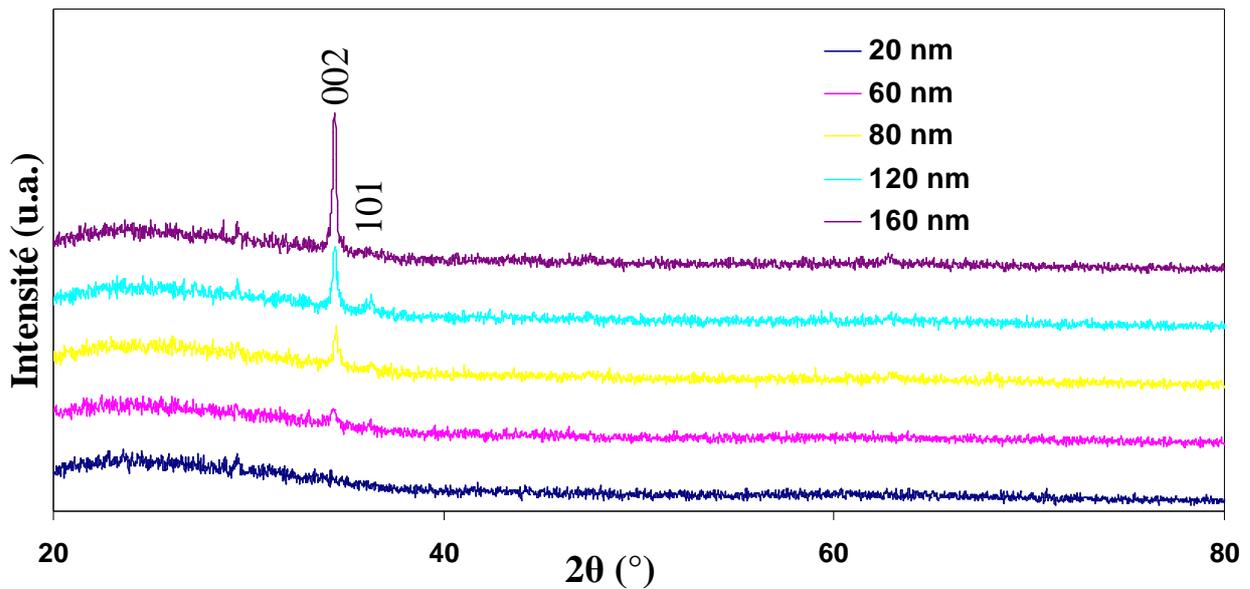


Figure 34: Images DRX des films de ZnO non dopés déposés sur verre pour différentes épaisseurs.

Les micrographies de la surface des couches minces de ZnO polycristallin (de 80 nm à 160 nm, obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB), sont présentées sur la figure 35. Les microstructures permettent de visualiser la formation de la couche de ZnO et sa croissance. Il apparaît de façon assez nette que la structure du ZnO en début de croissance est composée de grains de très petites dimensions. Sur la figure 35a (épaisseur de ZnO de 80 nm), on peut penser que la diffusion des atomes n'est pas suffisante en raison de nombreux espaces libres, ce qui conduit en générale à une micro-structure colonnaire. Pour une épaisseur plus importante de la couche de ZnO (figure 35b), on obtient une forêt dense de petits grains avec peu d'espaces libres, ce qui confère à la couche de bonnes propriétés. Par contre pour des films encore plus épais (figure 35c), le processus de croissance est dominé par la formation de gros grains séparés par des zones suffisamment denses. Cette étude est en parfait accord avec l'analyse DRX précédente.

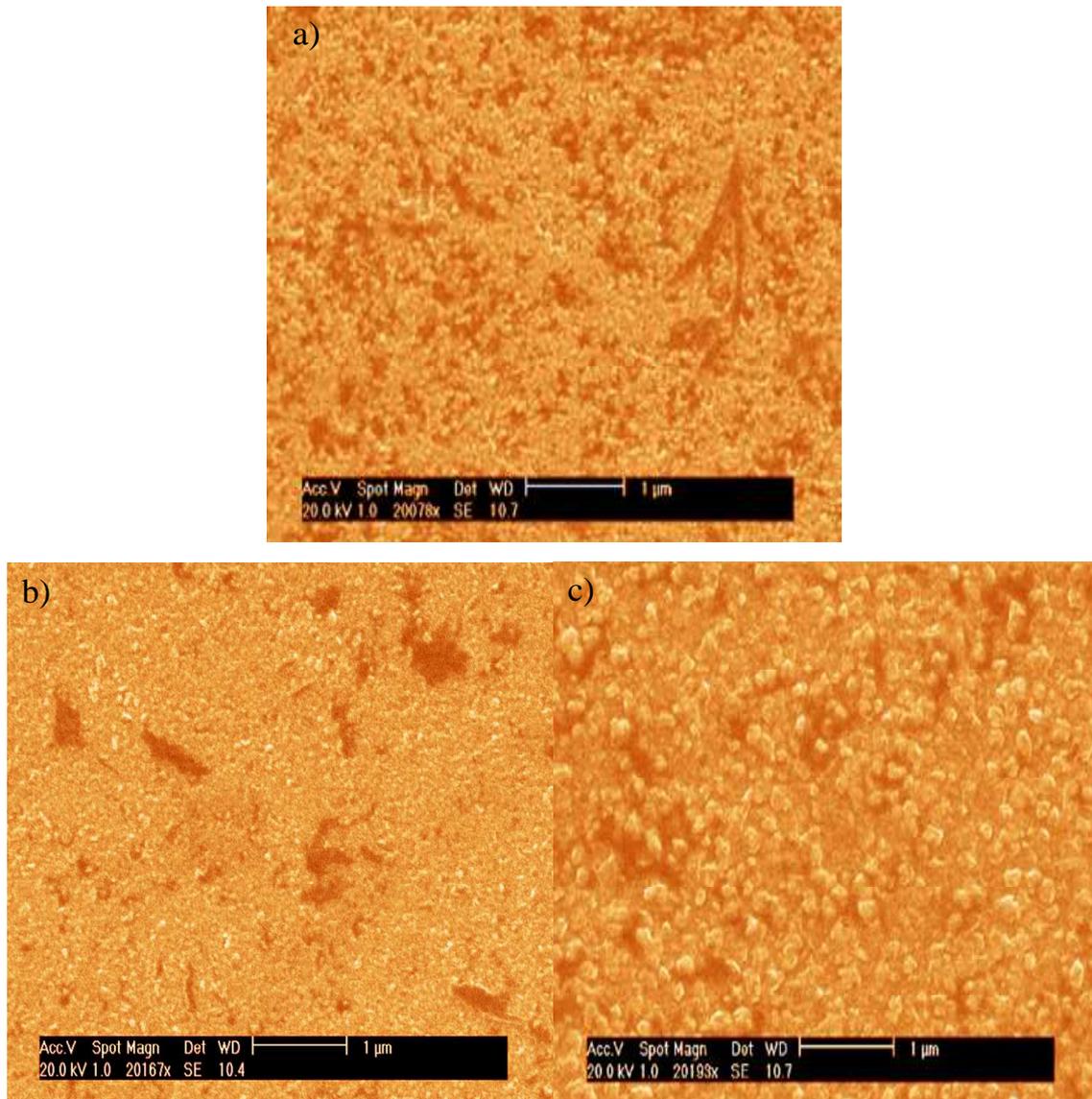


Figure 35 : Micrographies MEB de la surface de couches de ZnO déposées sur verre pour différentes épaisseurs : a) 80 nm, b) 120 nm et c) 160 nm.

### V.3.2. Propriétés optiques :

Nous avons représenté sur la figure 36a les spectres de transmission des films de ZnO non dopés pour différentes épaisseurs. Nous notons une transmission moyenne dans le visible de l'ordre de 85 % pour l'ensemble des films, avec une forte absorption optique pour les longueurs d'ondes inférieures à 380 nm qui diminue lorsque l'épaisseur des films diminue [71], ceci indique l'aptitude des films épais de ZnO à absorber les longueurs d'ondes UV [72, 73].

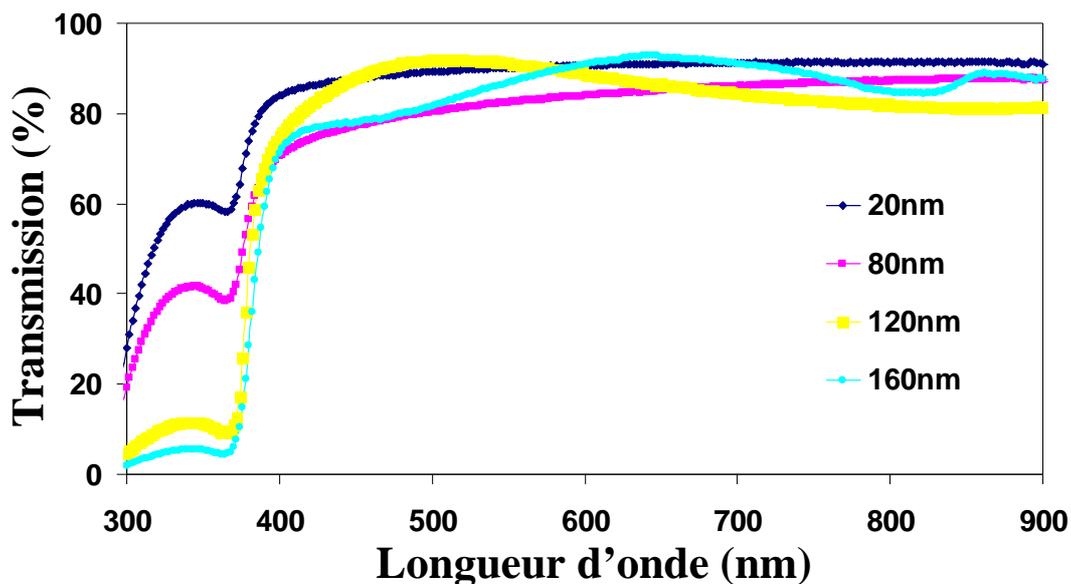


Figure 36a : Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde pour différentes épaisseurs de couches de ZnO.

A partir de la connaissance du coefficient d'absorption  $\alpha$  et du tracé  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie des photons, nous avons déterminé le gap optique  $E_g$  du ZnO (figure 36b).  $E_g$  augmente avec l'épaisseur du ZnO : il passe de 3,15 eV pour un film d'épaisseur 20 nm à 3,26 eV pour un film de 160 nm d'épaisseur, le même comportement a été observé précédemment dans le cas de films de ZnO obtenus par IBS.

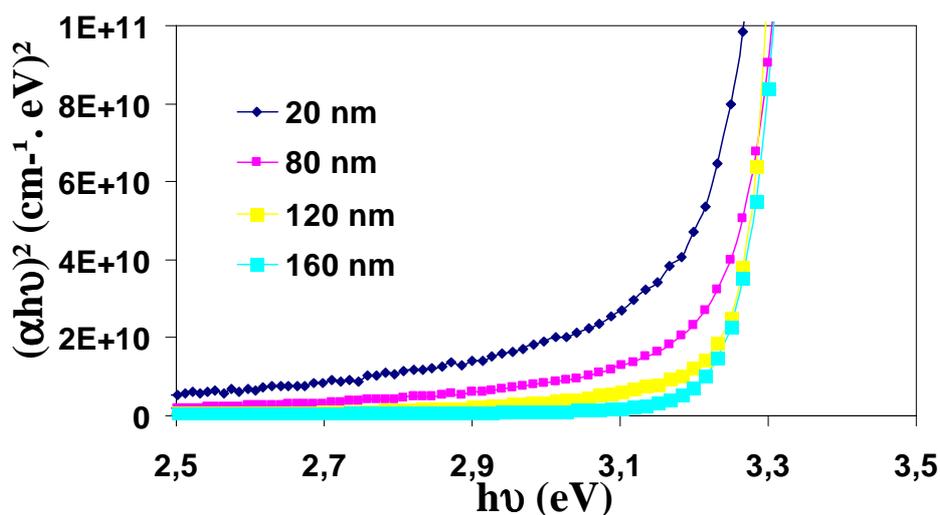


Figure 36b : Tracé de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie des photons pour différentes épaisseurs de ZnO sur verre.

### V.3.3. Propriétés électriques et de transport :

Sur la figure 37a, nous avons représenté les variations de la conductivité électrique pour différentes épaisseurs de couches de ZnO. Comme nous pouvons le remarquer, la conductivité électrique augmente faiblement avec l'épaisseur du film.

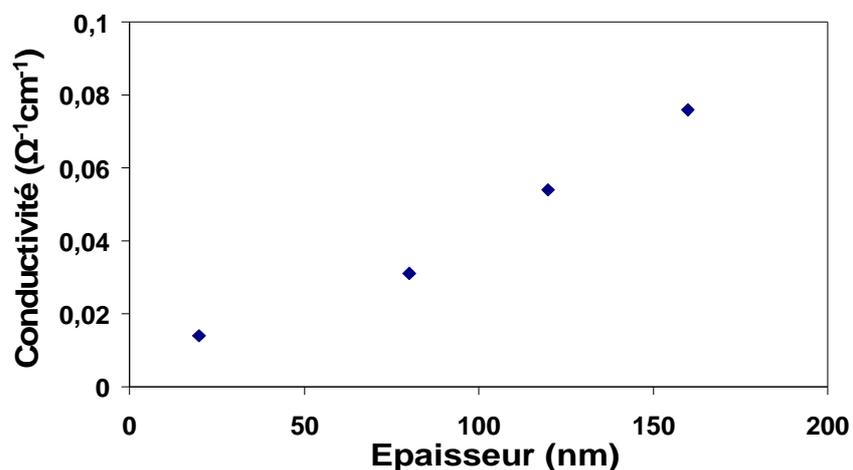


Figure 37a : Conductivité électrique du ZnO en fonction de l'épaisseur.

Cette faible variation de la conductivité électrique est confirmée par la mesure du pouvoir thermoélectrique (S) qui devient sensiblement indépendante de l'épaisseur à partir d'une valeur de 80 nm. Les valeurs de S sont négatives pour l'ensemble des films, ce qui est caractéristique d'un semi-conducteur de type n (les porteurs libres sont des électrons dans le cas du ZnO).

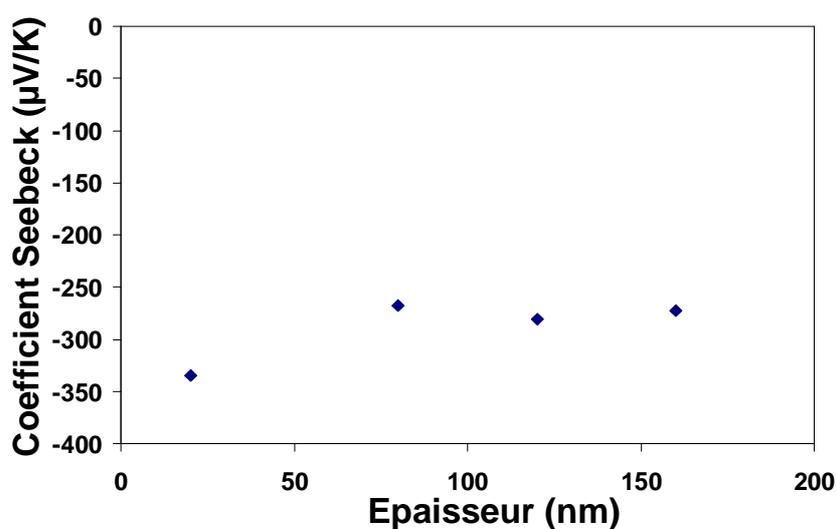


Figure 37b : Coefficient Seebeck du ZnO en fonction de l'épaisseur.

Ici, nous nous sommes attachés à présenter les phénomènes de transport dans des films de ZnO non dopés : la conductivité électrique et le pouvoir thermoélectrique seront déterminés en fonction de la température entre 170 K et 430 K, pour différentes épaisseurs de ZnO.

De manière identique à l'étude des mécanismes de transport du ZnO obtenu par IBS, nous allons présenter les propriétés électroniques du ZnO obtenu par pyrolyse en spray en détaillant les phénomènes de transport pour un film de ZnO d'une épaisseur de 20 nm et en généralisant pour des épaisseurs plus importantes.

Sur la figure 38, nous avons représenté les variations de la conductivité électrique et du pouvoir thermoélectrique en fonction de la température, pour un film de ZnO d'épaisseur 20 nm. L'allure des courbes de conductivité électrique et de pouvoir thermoélectrique est caractérisée par trois régimes selon le domaine de températures :

- Aux basses températures (pour  $T \leq 235$  K), la conductivité électrique augmente linéairement avec la température alors que dans le même temps, le pouvoir thermoélectrique diminue en amplitude tout en restant négatif. Ce type de comportement peut se rapporter à un mécanisme de conduction associé aux déplacements des porteurs dans les états localisés (avec une énergie d'activation  $\Delta E$ ). A partir des représentations du pouvoir thermoélectrique et du logarithme népérien de la conductivité électrique en fonction de l'inverse de la température (figures 39b et 39a), nous avons déterminé l'énergie d'activation de la région I où les lois de variations de la conductivité électrique et du pouvoir thermoélectrique sont données par les relations générales [70] :

$$\sigma \propto \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (10) \quad \text{et} \quad S \propto -\frac{\Delta E}{qT} \quad (11)$$

Le calcul à partir des courbes de la figure 39, nous a permis de déterminer l'énergie d'activation dans la région I qui est de l'ordre de 0,1 eV dans les deux cas. Ce résultat permet de valider les variations de la conductivité électrique et du pouvoir thermoélectrique qui font apparaître des mécanismes qui sont liés aux mêmes états pour un domaine de température identique. Pour des températures supérieures, on note à la fois une brusque variation de la conductivité électrique autour de 0°C et un changement de

pende dans la représentation du pouvoir thermoélectrique en fonction de la température qui correspond à une zone de transition avec passage à des états localisés proche de la bande de conduction.

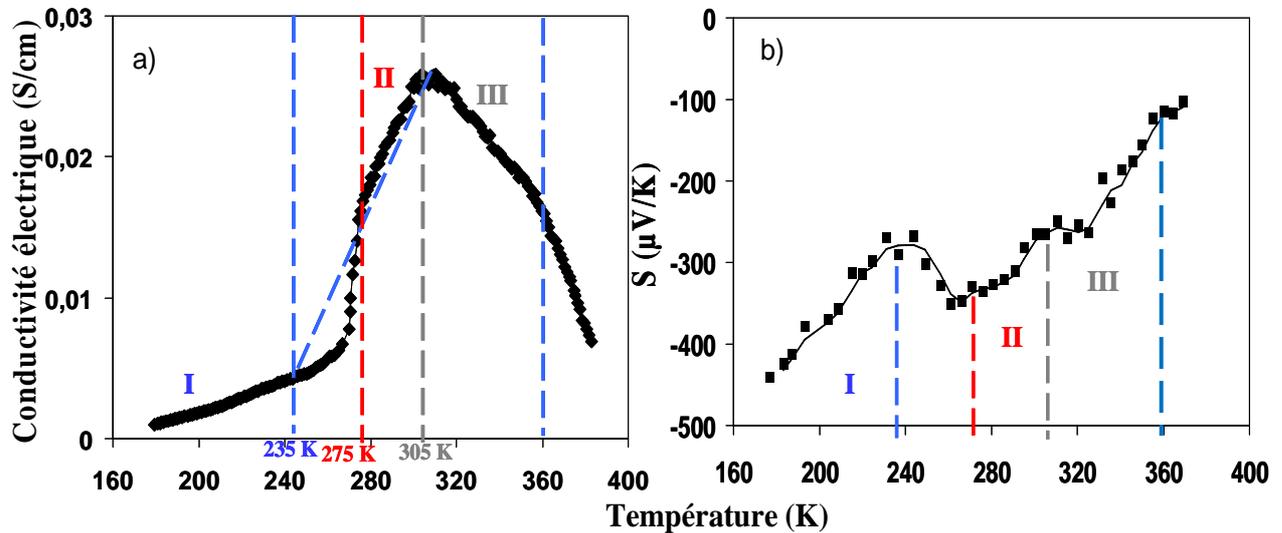


Figure 38 : Variation de la conductivité électrique (a) et du pouvoir thermoélectrique (b) en fonction de la température pour un film de ZnO d'épaisseur 20 nm.

- Aux températures intermédiaires ( $275 \text{ K} \leq T \leq 305 \text{ K}$ ), la région II correspond toujours à un régime thermiquement activé où l'on note un changement de pente (par rapport à la région I) aussi bien dans la représentation de la conductivité électrique et du pouvoir thermoélectrique en fonction de l'inverse de la température. Ce comportement peut être lié à des états localisés proche de la bande de conduction, avec une énergie d'activation autour de 0,2 eV.
- Pour  $T \geq 305 \text{ K}$ , nous obtenons à nouveau une transition (région III) qui correspond à une chute de la conductivité avec l'augmentation de la température. Nous avons observé précédemment un tel comportement dans le cas d'un film de ZnO (20 nm) obtenu par IBS et de structure amorphe. Comme nous l'avons déjà expliqué, cette transition est liée à des phénomènes d'adsorption avec une température de transition qui dépend de l'épaisseur de la couche, de la structure (amorphe ou polycristalline), de la dimension des grains, de la densité, des défauts...

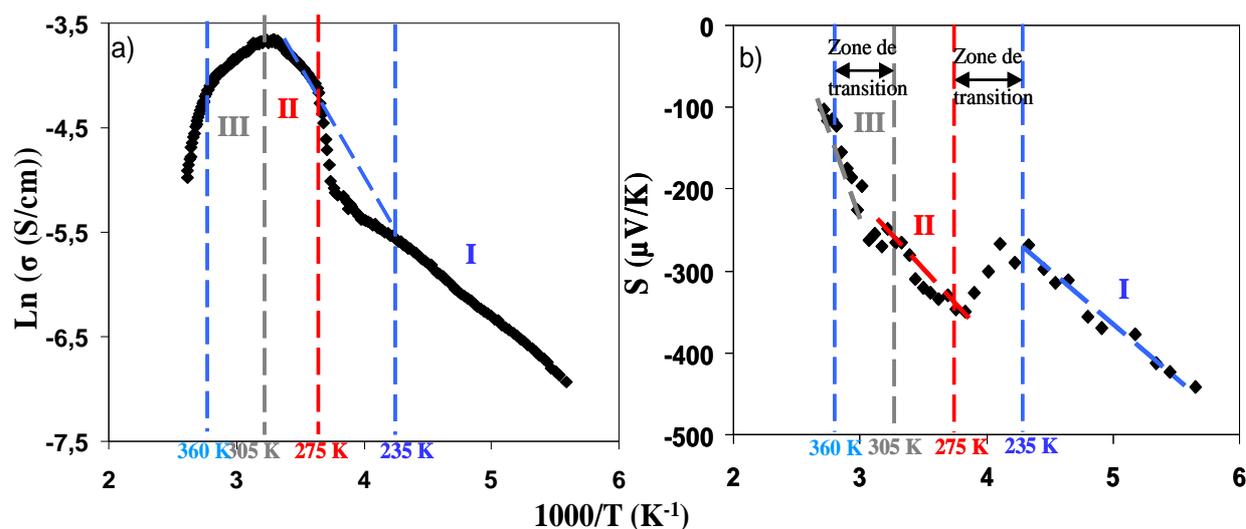


Figure 39 : Variation de la conductivité électrique (a) et du pouvoir thermoélectrique (b) en fonction de l'inverse de la température pour un film de ZnO d'épaisseur 20 nm.

Maintenant, nous allons nous intéresser à l'effet de l'épaisseur du ZnO sur les propriétés thermoélectriques. Sur la figure 40, la variation thermique de la conductivité met en évidence des domaines de températures où la surface du ZnO est plus sensible à l'oxygène. Pour les films les plus épais, la conductivité électrique présente un maximum autour de 380 K, soit une augmentation de 80 K par rapport au film le plus mince (20 nm). Ce comportement de la conductivité électrique en fonction de l'épaisseur du ZnO montre à nouveau que l'oxydation de la couche est apparue à une température d'autant plus basse que le film est mince; les conditions pour lesquelles l'oxygène s'adsorbe plus rapidement peuvent dépendre de nombreux paramètres (dimension des grains, orientation, densité, diffusion de surface, température, milieu ambiant...). De tels résultats semblent assez généraux avec le ZnO : en effet, avec la technologie de dépôt IBS, nous avons pu vérifier un comportement semblable (figure 31), ce qui signifie que l'observation de la transition dans le ZnO n'est pas liée aux procédés d'élaboration de dépôt du matériau.

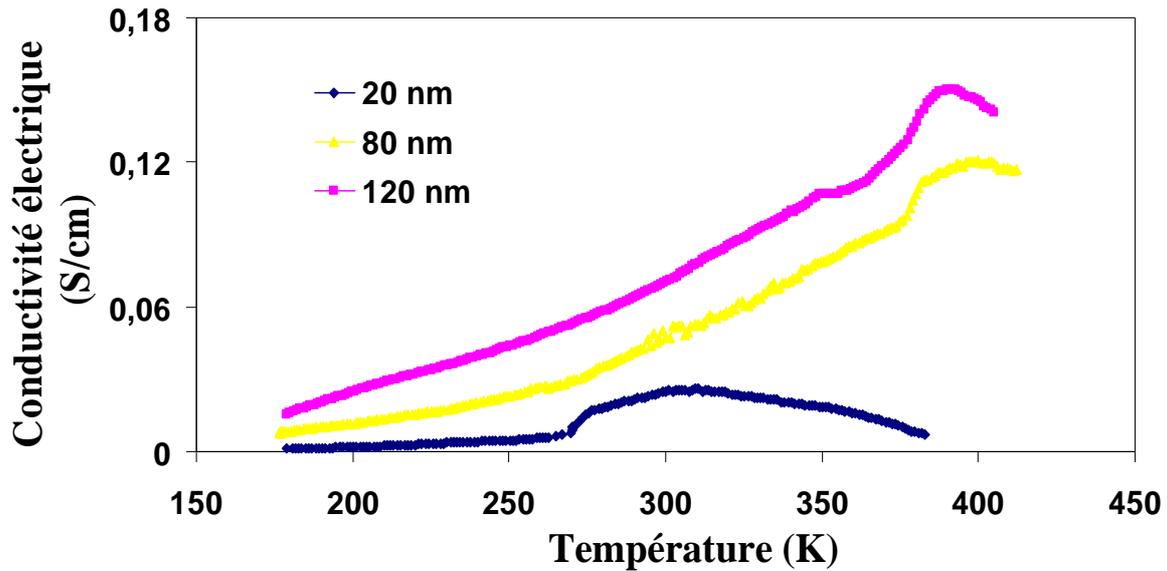


Figure 40 : Variation de la conductivité électrique des films minces de ZnO en fonction de la température pour différentes épaisseurs (20 nm, 80 nm et 120 nm).

Nous avons également représenté le pouvoir thermoélectrique de ces films en fonction de la température (figure 41), il demeure élevé ( $\sim 300 \mu\text{V/K}$ ) et négatif sur tout le domaine de températures étudié. On peut également noter que le pouvoir thermoélectrique est sensiblement constant (sur un large domaine de températures) pour les épaisseurs les plus élevées, ce qui est caractéristique d'un semi-conducteur (ou isolant) avec peu d'états localisés [75].

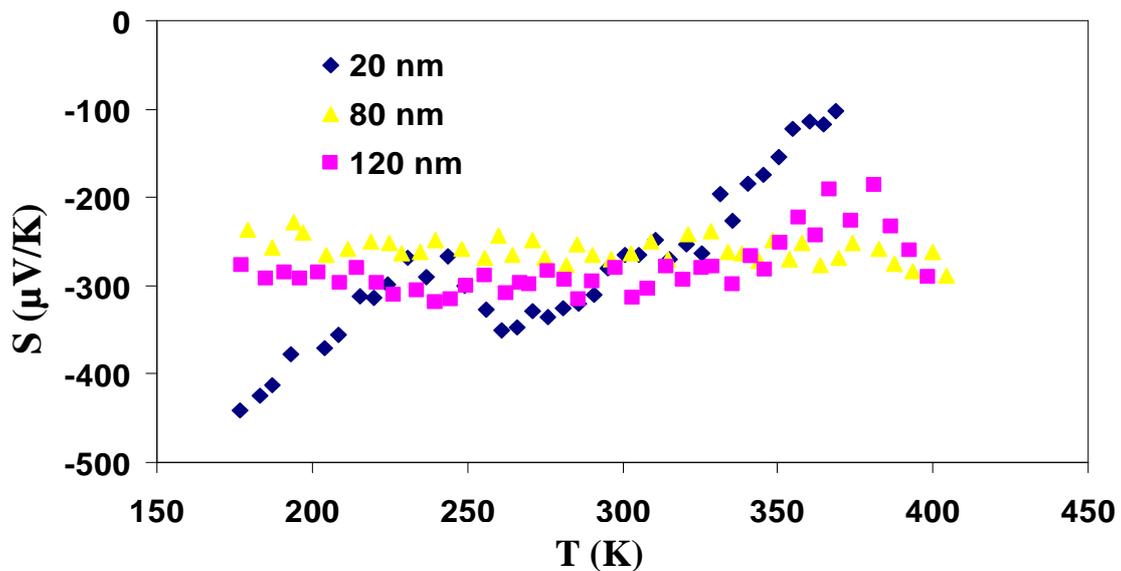


Figure 41 : Variation du pouvoir thermoélectrique des films minces de ZnO en fonction de la température pour différentes épaisseurs (20 nm, 80 nm et 120 nm).

Pour finir, nous avons représenté (figure 42) un cycle de températures complet (chauffage et refroidissement de l'échantillon) comme dans le cas de l'ITO. Il s'avère que le ZnO (d'une épaisseur de 120 nm) obtenu par IBS (figure 42a) ou pyrolyse en spray (figure 42b) présente une dégradation puisque la conductivité a chuté d'un facteur 2 à 3 après un cycle avec un retour à température ambiante. Ce type de comportement a déjà été observé par d'autres auteurs [74] dans le cas du ZnO non dopé et ils l'ont attribué à l'oxydation (due à une température de chauffage élevée pendant les mesures de conductivité électrique) d'une quantité de zinc restant dans les films.

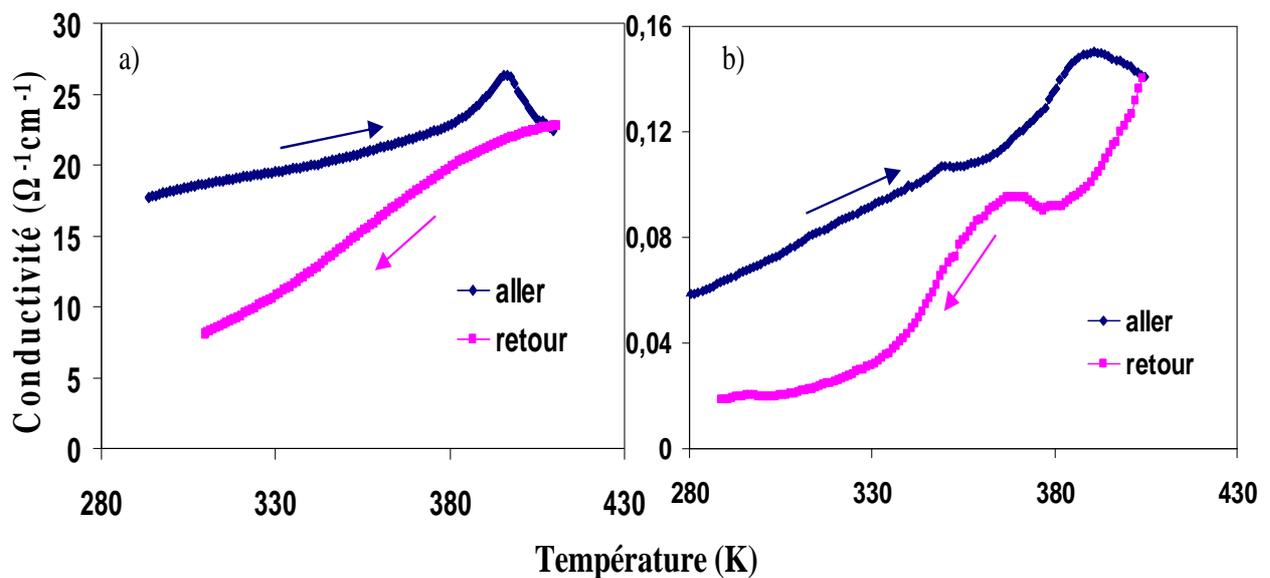


Figure 42 : Variation de la conductivité du ZnO obtenu (a) par IBS et (b) par pyrolyse en spray sur un cycle de températures complet (chauffage et refroidissement).

## **VI. Conclusion**

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons présenté l'effet de la température de recuit sur les propriétés structurales et électriques d'une couche mince d'ITO. Ensuite, nous avons présenté les propriétés remarquables de l'ITO avec l'existence d'une transition métal-semi-conducteur à l'aide des études de la conductivité électrique et du pouvoir thermoélectrique en fonction de la température. Dans un premier temps, le comportement de l'ITO amorphe et polycristallin déposé par la technique IBS a été observé. Dans le cas de l'ITO amorphe, nous avons remarqué que la conductivité électrique à basse température présente un comportement métallique et pour des températures intermédiaires, elle montre une inversion du sens de la variation thermique et à plus haute température, elle présente une transition abrupte autour de 410 K. Dans le cas de l'ITO polycristallin, la conductivité électrique augmente légèrement à basses températures, ce qui est caractéristique d'un semi-conducteur dégénéré et aux plus hautes températures, nous avons également observé une transition à cette température. Le coefficient Seebeck varie linéairement dans l'ITO amorphe et polycristallin. Dans un deuxième temps, nous avons étudié l'évolution de la conductivité électrique et du coefficient Seebeck de l'ITO "commercial" à l'air libre et sous vide primaire : une transition a été obtenue respectivement à 385 K et 410 K. Finalement, nous avons étudié le comportement du FTO qui nous permet de vérifier que pour des mêmes conditions de mesure les propriétés électriques des oxydes métalliques peuvent changer.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons étudié les propriétés de transport des couches minces de ZnO (amorphe) déposées par la technique IBS et cela pour différentes épaisseurs; l'explication des différents phénomènes qui confirment l'existence d'une transition d'un état semi-conducteur vers un comportement de type «métallique» (décroissance de la conductivité en fonction de la température) a pu être fournie.

À la fin de ce chapitre, nous avons présenté des résultats de dépôt de couches minces de ZnO par la technique pyrolyse en spray, et étudié les paramètres optiques, morphologiques, électriques et transport des films réalisés.

**Références Bibliographiques :**

---

- [1] Wassim Rammal, « Réalisation de diodes électroluminescentes souples et caractérisations ». Université de Limoges, Thèse N°1-2006.
- [2] Aumeur EL Amrani, « Etude des comportements statique et dynamique de dispositifs phototransistor et photo-coupleur organiques ». Université de Limoges, Thèse N°59-2008.
- [3] A. El Amrani, F. Hijazi, B. Lucas, J. Bouclé and M. Aldissi, Electronic transport and optical properties of thin oxide films. *Thin Solid Films*, 518 (16), (2010) pp. 4582-4585.
- [4] H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain, C. Jagadish, *Semiconducting Transparent Thin Films*. Bristol and Philadelphia: Institute of Physics Publishing (1995).
- [5] J. Yoo, J. Lee, S. Kim, K. Yoon, I. J. Park, S. K. Dhungel, B. Karunagaran, D. Mangalaraj, J. Yi, «High transmittance and low resistive ZnO:Al films for thin film solar cells», *Thin Solid Films*, 480–481, 213, (2005).
- [6] V. Srikant and D. R. Clarke, On the optical band gap of zinc oxide, *Journal of Applied Physics*, 83, (1998) 5447.
- [7] J.G.E. Gardeniers, Z.M. Rittersma, G.J. Burger, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 7844.
- [8] M. Sucheà, S. Christoulakis, K. Moschovis, N. Katsarakis, G. Kiriakidis, «ZnO transparent thin films for gas sensor applications», *Thin Solid Films*, 515, 551, (2006).
- [9] Tadatsugu Minami, Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes. *Semicond. Sci. Technol.* 20 (2005) S35–S44.
- [10] Yvonne Gassenbauer, Frank Säuberlich, Andreas Klein, in-situ analysis of transparent conductive oxides, Darmstadt University of Technology.
- [11] L. Gupta, A. Mansingh and P. K. Srivastava, *Thin Solid Films*, 176 (1989) 33.
- [12] H.M. Ali, H.A. Mohamed and S.H. Mohamed, Enhancement of the optical and electrical properties of ITO thin films deposited by electron beam evaporation technique, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 31, 87, (2005).
- [13] K. Maki, N. Komiya, A. Suzuki, Fabrication of thin films of ITO by aerosol CVD. *Thin Solid Films* 445 (2003) 224–228.
- [14] Y. Natsume, H. Sakata, T. Hirayama and H.J. Yanagita, *Phys. Status Solidi*, 148, 485 (1995).
- [15] J. H. Kim, K. Jeon, G. H. Kim, S. Y. Lee. Electrical, structural, and optical properties of ITO thin films prepared at room temperature by pulsed laser deposition *Applied Surface Science* 252 (2006) 4834–4837.
- [16] W. KAFROUNI. Thèse université de Montpellier 2 (2009).

- [17] S.G. Ansari, Z.A. Ansari, H.K. Seo, G.S. Kima, Y.S. Kima, G. Khang, H.S. Shin, Urea sensor based on tin oxide thin films prepared by modified plasma enhanced CVD, *Sensors and Actuators B* 132 (2008) 265–271.
- [18] P. Plantin, A.-L. Thomann, P. Brault, P.-O. Renault, S. Laaroussi, P. Goudeau, B. Boubeker, T. Sauvage. *Surface & Coatings Technology* 201 (2007) 7115–7121.
- [19] Kais DAOUDI, Elaboration et caractérisation de films minces d'oxyde d'indium dopé à l'étain obtenus par voie sol-gel, Université LYON 1. N°58-2003.
- [20] L. Zhi-hua, K. Yu-peng, R. Dong-yan, Effects of heat treatment on morphological, optical and electrical properties of ITO films by sol-gel technique. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 18(2008) 366-371.
- [21] Jin-Wook Seong, Daiwon Choi, Effect of Assisted Ion Energy on Properties of Silicon Oxide Thin Film Deposited by Dual Ion-Beam Sputtering. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 105, 2444–2452 (2007).
- [22] B. Lucas, W. Rammal, A. Moliton, «ITO films realized at room-temperature by Ion Beam Sputtering for high-performance flexible organic light-emitting diodes», *EPJ Applied Physics*, 34, 179, (2006).
- [23] G. Korotcenkov, V. Brinzari, A. Cerneavschi, M. Ivanova, A. Cornet, J. Morante, A. Cabot, J. Arbiol. In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films deposited by spray pyrolysis. *Sensors and Actuators B* 98 (2004) 122–129.
- [24] D. Perednis, and L.J. Gauckler, *J. of Electroceramics*, 14, 103 (2005).
- [25] P. Nunes, E. Fortunato, R. Martins. “Influence of the post-treatment on the properties of ZnO thin films”. *Thin Solid Films*, 383 (2001), 280.
- [26] S. A. Studenikin, N. Golego, and M. Cocivera, Optical and electrical properties of undoped ZnO films grown by spray pyrolysis of zinc nitrate solution, *Journal of Applied Physics*, 1998, 83(4), p. 2104-2111.
- [27] C. Messaoudi, D. Sayah, and M. Abd-Lefdil, Transparent conducting undoped and indium-doped zinc oxide films prepared by spray pyrolysis, *Physica Status Solidi (A) Applied Research*, 1995, 151(1), p. 93-97.
- [28] A. Maldonado, M. de la Luz Olvera, S. Tirado Guerra, and R. Asomoza, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2004, 82, p. 75– 84.
- [29] M. Krunk and E. Mellikov, Zinc oxide thin films by the spray pyrolysis method, *Thin Solid Films*, 1995, 270(1-2), p. 33-36.
- [30] R. Romero, D. Leinen, E.A. Dalchiele, J.R. Ramos-Barrado and F. Martin, *Thin Solid Films*, Vol. 515, N°4, pp. 1942-1949, 2006.
- [31] S. Golshahi, S.M. Rozati, R. Martins, E. Fortunato. “P-type ZnO thin film deposited by spray Pyrolysis technique: The effect of solution concentration”. *Thin Solid Films* (2009).

- [32] D. Kekuda. "Property modulation of Zinc Oxide through doping". Department of Instrumentation Indian Institute of Science, Bangalore (INDIA), March 2007.
- [33] <http://www.culture.gouv.fr/culture/conservation/fr/methodes/meb.htm>.
- [34] H.R. FALLAH, G. Mohsen, H. Ali, S. Hadi «The effect of deposition rate on electrical, optical and structural properties of tin-doped indium oxide (ITO) films on glass at low substrate temperature», *Physica B: Condensed Mater*, 373, 274, (2006).
- [35] L. J. Meng, A. Maçarico and R. Martins, «Study of annealed indium tin oxide films prepared by rf reactive magnetron sputtering», *Vacuum*, 46, 673, (1995).
- [36] L. B. Valdes, *proc. I.R.E*, (1954), 420.
- [37] A. Moliton, B. Ratier, C. Moreau, G. Froyer, *J. Phys. III*, (1991), 1, 809.
- [38] L. Kerkache, A. Layadi, E. Dogheche and D. Remiens, «Physical properties of RF sputtered ITO thin films and annealing effect», *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 39, 184, (2006).
- [39] G. Sanon, R. Rup, and A. Mansingh, «Band-gap narrowing and band structure in degenerate tin oxide (SnO<sub>2</sub>) films», *Phys. Rev. B*, 44, 5672, (1991).
- [40] H. Han, J. W. Mayer, and T. L. Alford, «Band gap shift in the indium-tin-oxide films on polyethylene naphthalate after thermal annealing in air», *J. Appl. Phys.*, 100, 083715, (2006).
- [41] C. H. Yang, S. C. Lee, S. C. Chen, T. C. Lin. *Materials Science and Engineering B* 129 (2006) 154–160.
- [42] C. Trejo-Cruz, A. Mendoza-Galván, A. M. López-Beltrán, M. Gracia-Jiménez. Effects of air annealing on the optical, electrical, and structural properties of indium-tin oxide thin films, *Thin Solid Films* 517 (2009) 4615–4620.
- [43] Artorn Pokaipisit, Influence of Annealing Temperature on the Properties of ITO Films Prepared by Electron Beam Evaporation and Ion-Assisted Deposition. *Kasetsart J. (Nat. Sci.)* 42, 362 - 366 (2008).
- [44] A. Pokaipisit, M. Hurprathum and P. Limsuwan. *Jpn. J. Appl. Phys.* 47 (2008) pp. 4692-4695.
- [45] Yong-Nam Kim, Hyun-Gyoo Shin, Jun-Kwang Song, Dae-Hyoung Cho, Hee-Soo Lee, Yeon-Gil Jung. Thermal degradation behavior of indium tin oxide thin films deposited by radio frequency magnetron sputtering. *MRS*, 1574-1579, 2005.
- [46] R. Ghosh, B. Mallik, S. Fujihara, D. Basak, Photoluminescence and photoconductance in annealed ZnO thin films, *Chem. Phys. Lett.*, 2005, vol. 403, pp. 415-419.
- [47] M. Bouderbala, S. Hamzaoui, M. Adnane, T. Sahraoui, M. Zerdali, Annealing effect on properties of transparent and conducting ZnO thin films, *Thin Solid Films*, 2009, 517(5), 1572-1576.
- [48] N. F. Mott and M. Kaveh, *Adv. Phys.* 34, 329 (1989).

- [49] Aronson M.C. et al, Phys. Rev. Lett. 63, p. 2311, (1989).
- [50] Batlogg B. et al., J. Magn. Magn. Mat. 63-64, p. 441, (1987).
- [51] C. Pijolat , « Etudes des propriétés physico-chimiques et des propriétés électriques du dioxyde d'étain en fonction de l'atmosphère gazeuse environnante. Application à la détection sélective des gaz », thèse d'état INPG 1986.
- [52] H. Meixner, U. Lampe. Metal oxide sensors. Sensors and Actuators, B , 33 (1996), 198.
- [53] K. Takahata, "In chemical sensors technology", edited by T. Sci (Tokyo), 1 (1988), 39.
- [54] E. H. Otal, N. Schaeuble, M. H. Aguirre, H.R. Canepa, N. E. Walsøe de Reca, Thermoelectric effect in nano-scaled lanthanides doped ZnO Journal of Physics, (2009).
- [55] J. Wöllenstein, H. Böttner, M. Jaegle, W.J. Becker, E. Wagner, « Material properties and the influence of metallic catalyst at the surface of highly dense SnO<sub>2</sub> films », Sensors and Actuators B 70 (2000) 196-202 ;
- [56] N. F. Mott and E. A. Davis, Clarendon press, Oxford, 1971.
- [57] Y.S. Choe , « New gas sensing mechanism for SnO<sub>2</sub> thin film gas sensors fabricated by using dual ion beam sputtering », Sensors and Actuators B 77 (2001), 200-208.
- [58] N. Murukami, K. Tanaka, K. Sasaki, K. Ihokura, « The influence of sintering temperature on the characteristics of SnO<sub>2</sub> combustion monitor sensors », Analyt. Chem. Ser. Vol. 17, 165-170, 1983.
- [59] Pierre MONTMEAT, « Rôle d'éléments métalliques sur les mécanismes de détection d'un capteur de gaz à base de dioxyde d'étain. Application à l'amélioration de la sélectivité à l'aide d'une membrane de platine ». Ecole National Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2002.
- [60] Mounir GAIDI, « Films minces de SnO<sub>2</sub> dopés au platine ou au palladium et utilisés pour la détection des gaz polluants : analyses in-situ des corrélations entre la réponse électrique et le comportement des agrégats métalliques », Institut National Polytechnique De GRENOBLE, 1999.
- [61] J.L. Aucouturier, J.S. Cauhape, M. Destriau, P. Hagenmuller, C. Lucat, F. Menil, J. Portier et J. Salardenne, Proc. 2nd Int. Meeting on Chem. Sensors, (Bordeaux, France), 1986.
- [62] T. Seiyama, K. Fueki, J. Shiokawa et S. Suzuki, Proc. 1 st Int. Meet. on Chem. Sensors, Fukuoka, (1983).
- [63] Nese Kavasoglu, A. Sertap Kavasoglu. Metal–semiconductor transition in undoped ZnO films deposited by spray Pyrolysis. Physica B 403 (2008) 2807–2810.
- [64] A. Jain, P. Sagar, R. M. Mehra «Changes of structural, optical and electrical properties of sol-gel derived ZnO films with their thickness», Materials Science-Poland, 25, 1, (2007).

- [65] S. Mridha, D. Basak «Effect of thickness on the structural, electrical and optical properties of ZnO films», *Materials Research Bulletin*, 42, 875, (2007).
- [66] W.F. Wu, B.S. Chiou «Effect of oxygen concentration in the sputtering ambient on the microstructure, electrical and optical properties of radio-frequency magnetron sputtered indium tin oxide films», *Semicon. Sci. Technol.*, 11, 1317, (1996).
- [67] E. Burstein «Anomalous Optical Absorption Limit in InSb», *Phys. Rev*, 93, 632, (1954).
- [68] T. S. Moss, «The Interpretation of the Properties of Indium Antimonide», *Proc. Phys. Soc. B*, 67, 775, (1954).
- [69] N.F. Mott, E.A. Davis, *Electronic Process in Non-Crystalline Materials*, 2ème édition, Clarendon press, Oxford, (1979).
- [70] N.F. Mott, *Metal–Insulator Transitions*, second ed., Taylor & Francis, London, 1990, Chapters 4 and 5.
- [71] P. P. Sahay, S. Tewari, and R. K. Nath, Optical and electrical studies on spray deposited ZnO thin films, *Cryst. Res. Technol.* 42, No. 7, 723 – 729 (2007).
- [72] R. Ayouchi, D. Leinen, F. Martin, M. Gabas, E. Dalchiele, J.R. Ramos-Barrado, Preparation and characterization of transparent ZnO thin films obtained by spray Pyrolysis, *Thin Solid Films* 426 (2003) 68–77.
- [73] B. Ergin, E. Ketenci, F. Atay, Characterization of ZnO films obtained by ultrasonic spray Pyrolysis technique, *international journal of hydrogen energy*, 34 (2009) 5249–5254.
- [74] Mihaela Girtan, G.G. Rusu, Sylvie Dabos-Seignon, Mihaela Rusu, Structural and electrical properties of zinc oxides thin films prepared by thermal oxidation, *Applied Surface Science* 254 (2008) 4179–4185.

---

---

## **Chapitre III**

---

---

**Elaboration par pyrolyse en spray et  
caractérisation de couches minces de ZnO  
dopées**



## **I. Introduction :**

Dans le chapitre II, nous avons étudié les propriétés électriques, optiques, structurales et morphologiques de couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) élaborées par la technique de pyrolyse en spray. A l'état non dopé, le ZnO est un semi-conducteur de type n dont les propriétés électroniques peuvent être renforcées par un excès de zinc en position interstitielle ou par des lacunes d'oxygène. Une autre façon d'augmenter la conductivité du ZnO est l'introduction de dopants par substitution du zinc ou de l'oxygène ; suite à un dopage approprié, la conduction électronique extrinsèque peut être de type n ou de type p. Les dopants généralement utilisés [1, 2, 3, 4] pour obtenir une conduction de type n appartiennent aux groupes III (Al, Ga, In...) ou VII (F, Cl, I...) du tableau périodique ; la liste des éléments n'étant pas exhaustive. Dans le cas où les atomes de zinc sont substitués par des atomes trivalents (Al par exemple), deux électrons de leur orbitale externe vont être utilisés pour la liaison ionique avec les atomes d'oxygène, et le reste des électrons de cette orbitale externe va être cédé dans la bande de conduction. On peut également améliorer les propriétés du ZnO en remplaçant l'oxygène par un élément monovalent, comme le fluor. Il existe de nombreux travaux [5, 6, 7, 8] sur le dopage ZnO:Al ; le trichlorure d'aluminium ( $\text{AlCl}_3$ ) et l'acétate d'aluminium ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlO}_4$ ) sont généralement les précurseurs les plus utilisés.

Une conduction de type p est beaucoup plus délicate à obtenir pour le ZnO. Si le dopage de type p fait l'objet de nombreuses études, peu de techniques de dépôt montrent une bonne stabilité des couches de ZnO dopées. A notre connaissance, seuls Golshahi et *al* [9] ont obtenu des films de ZnO de type p dopés avec une forte concentration initiale en masse d'azote ( $\text{N}/\text{Zn} = 3$ ) ; ces films ont été élaborés par pyrolyse en spray. Aujourd'hui, le dopage de type p du ZnO par une méthode peu coûteuse et facile à manier est un challenge important et une des clefs pour développer des composants à base de ZnO, mais il reste encore controversé.

Dans un premier temps, nous avons élaboré des couches minces de ZnO dopées (ou co-dopées) par différents éléments (Al, In, N) afin de mettre en évidence le type de semi-conduction. Ces couches ont ensuite été caractérisées électriquement et optiquement; des études morphologiques et structurales se sont avérées nécessaires pour une meilleure

compréhension des changements physiques des couches (orientation cristalline, augmentation ou diminution de la taille des grains, modification des propriétés électriques et optiques...). Dans un deuxième temps, nous avons entrepris l'étude des propriétés de transport des couches de ZnO dopées à l'aide de mesures de conductivité électrique et du coefficient Seebeck en fonction de la température pour montrer l'effet du dopage et essayer de distinguer les différents mécanismes de conduction susceptibles d'expliquer les transitions éventuelles.

## **II. Préparation par pyrolyse en spray et caractérisation de films de ZnO dopés**

Les couches minces de ZnO dopées ont été déposées par la technique de pyrolyse en spray sur un substrat en verre ; l'appareillage utilisé est celui décrit dans le chapitre II. La solution pour élaborer les films d'oxyde de zinc a été préparée dans les mêmes conditions optimales que dans le chapitre II, en utilisant un mélange de 2,4 g d'acétate de zinc dihydrate ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ), de 25 ml de méthanol et de 5 ml d'eau désionisée. Les films ont été élaborés à une température de 500 °C avec l'azote comme gaz porteur.

Plusieurs dopants ont été utilisés (Al, In, N) pour obtenir, d'une part, le caractère n du ZnO et corréler les propriétés structurales aux propriétés électriques et optiques, et d'autre part, une semi-conduction de type p. Le trichlorure d'aluminium ( $\text{AlCl}_3$ ), l'acétate d'aluminium ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlO}_4$ ) et le nitrate d'indium ( $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) ont été employés pour réaliser un dopage de type n ; par contre, l'acétate d'ammonium ( $\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}_2$ ) et un co-dopage (In:N) semblent prometteurs pour obtenir des films de ZnO de type p. Tous les dopants utilisés sont sous forme de poudre ; la masse du dopant ajoutée dans la solution (2,4 g de Zn + 25 ml de méthanol + 5 ml d'eau désionisée) est différente selon la concentration désirée. L'épaisseur de tous les films a été fixée à 120 nm (avec une tolérance de plus ou moins 10 nm).

### **II.1. Utilisation du trichlorure d'aluminium :**

Le trichlorure d'aluminium de chez Aldrich (133,4 g/mol de masse molaire ; Al : 20,23 % et Cl : 79,76 %) a été utilisé comme dopant pour différentes concentrations atomiques d'aluminium par rapport au zinc (0,5 %, 1 %, 1,5 % et 2 %). Les masses

d'aluminium (Al) à ajouter dans la solution du précurseur pour les différentes concentrations sont données dans le tableau 1.

<b>Pourcentage d'aluminium en masse</b>	<b>n (mol/ml)</b>	<b>m (g/ml)</b>	<b>Masse d'Al pour 30 ml de précurseur (mg)</b>
<b>0,5 %</b>	$1,825 \cdot 10^{-6}$	$2,43 \cdot 10^{-4}$	7,3
<b>1 %</b>	$3,65 \cdot 10^{-6}$	$4,86 \cdot 10^{-4}$	14,6
<b>1,5 %</b>	$5,475 \cdot 10^{-6}$	$7,3 \cdot 10^{-4}$	21,9
<b>2 %</b>	$7,3 \cdot 10^{-6}$	$9,74 \cdot 10^{-4}$	29,2

*Tableau 1 : Masses de trichlorure d'aluminium pour les différentes concentrations.*

### **II.1.1. Propriétés structurales et morphologiques :**

Nous présentons sur la figure 1 les spectres de diffraction par rayons-X (DRX) des films de ZnO dopés à l'Al avec différentes concentrations pour obtenir des informations sur les changements de directions cristallographiques. Tous les spectres DRX mettent en évidence une structure polycristalline avec une forte orientation de croissance préférentielle perpendiculaire aux plans cristallographiques (002) de la structure hexagonale du ZnO (l'axe c est perpendiculaire au substrat) ; un autre pic (à  $2\theta = 36,4^\circ$ ) apparaît, il correspond aux plans (101) du système du ZnO. La comparaison des spectres des échantillons de ZnO:Al et du ZnO non dopé (chapitre II) ne permet pas d'identifier une phase liée au dopage ou un changement d'orientation de croissance. Cette orientation matérialisée par le plan (002) de la phase principale du ZnO est souvent observée [5]. Cependant, une phase secondaire de type  $ZnAl_2O_4$  peut apparaître pour des taux d'aluminium supérieurs à 1 % et provoquer une diminution de la conductivité.

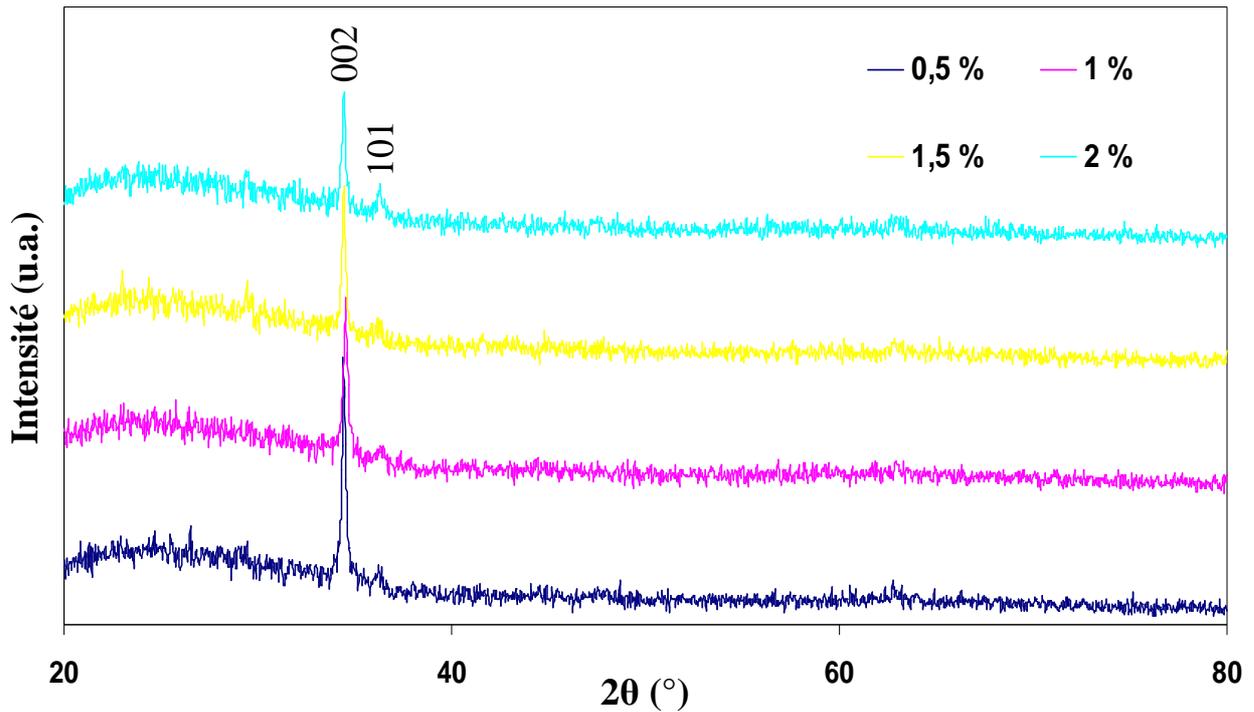
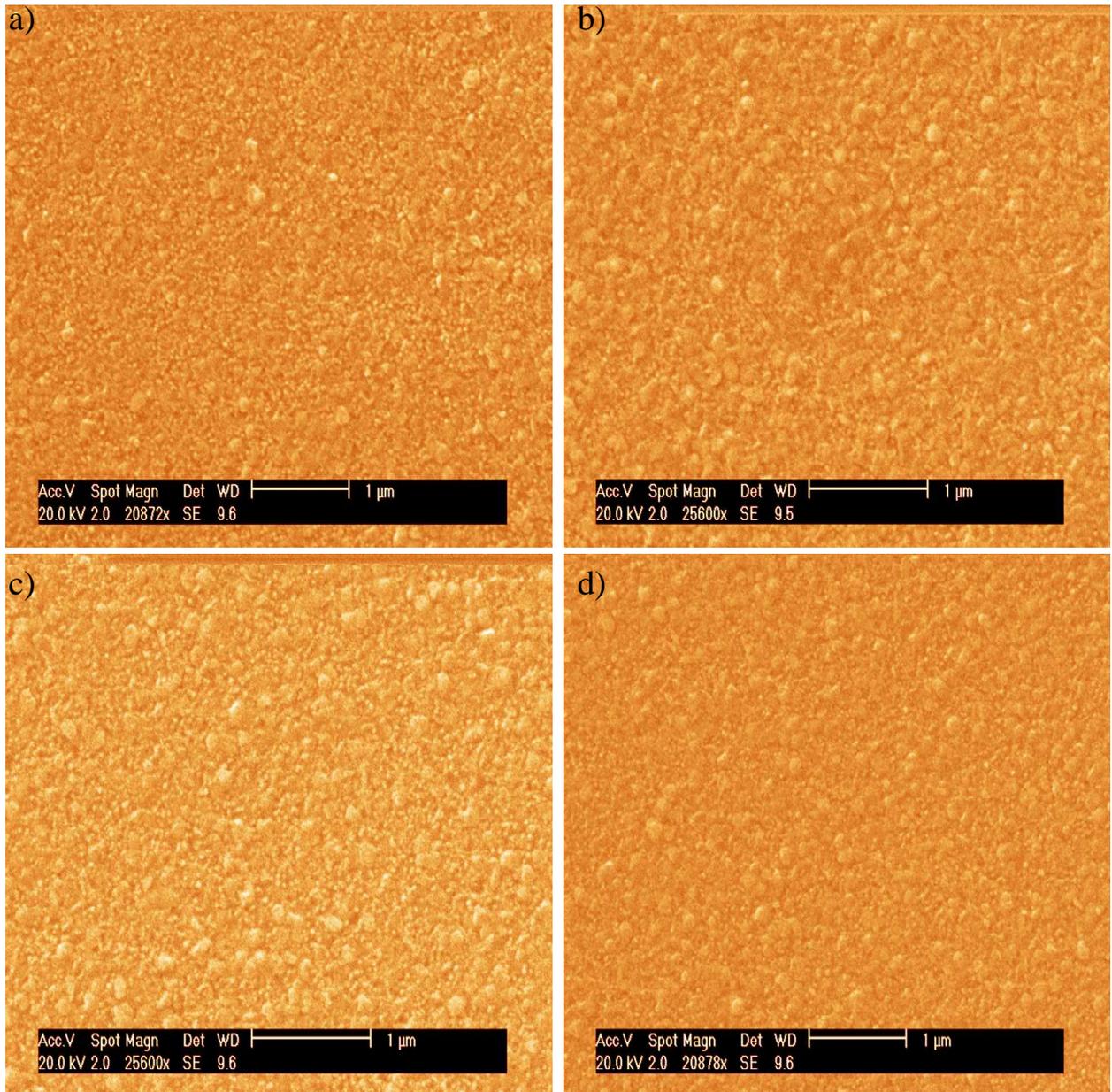


Figure 1: Images DRX des films de ZnO dopé Al sur substrat de verre pour différentes concentrations.

La figure 2 montre les micrographies de la surface des couches de ZnO:Al obtenues au microscope électronique à balayage (MEB). D'après les résultats représentés dans le chapitre II pour des films de ZnO non dopés (dimension moyenne des grains de l'ordre de 28 nm), la taille des grains augmente avec le dopage mais ne suit pas une évolution croissante en fonction du taux d'aluminium incorporé dans les couches du ZnO. Nous avons obtenu des tailles de grains moyennes (calculées à l'aide d'un programme "ImageJ") de 37 nm, 42 nm, 44 nm et 39 nm respectivement pour des taux d'aluminium variant de 0,5 % à 2 %. Ce résultat est en accord avec les calculs de la taille des cristallites à partir du pic (002) en utilisant la formule de Scherrer : la taille des cristallites, qui évolue de façon similaire à la taille des grains, est maximale pour un taux de dopage de 1,5 %. Les principaux effets du dopage sur les propriétés des couches de ZnO sont une augmentation de la dimension des grains (de 28 nm pour le ZnO non dopé à 44 nm pour le ZnO dopé à 1,5 %), une densité plus élevée (comparée à celle de la structure du ZnO non dopé dans le chapitre II), donc des couches moins poreuses. Ces changements structurels des couches vont affecter les propriétés optiques et électriques des couches dopées. En général, une croissance des grains augmente la conductivité.



*Figure 2: Micrographies MEB de la surface de couches de ZnO:Al déposées sur verre pour différentes concentrations d'Al : a) 0,5 %, b) 1 %, c) 1,5 %, d) 2 %.*

### **II.1.2. Propriétés optiques :**

Sur la figure 3a, nous avons représenté la transmission optique des couches dopées aluminium. La transmission moyenne (entre 450 nm et 850 nm) atteint 85 % pour l'ensemble des films dopés Al. La transmission est relativement indépendante du dopage ; seules des interférences (caractérisées par des ondulations de la transmission) sont fonction du taux d'aluminium et peuvent localement augmenter ou diminuer la transmission.

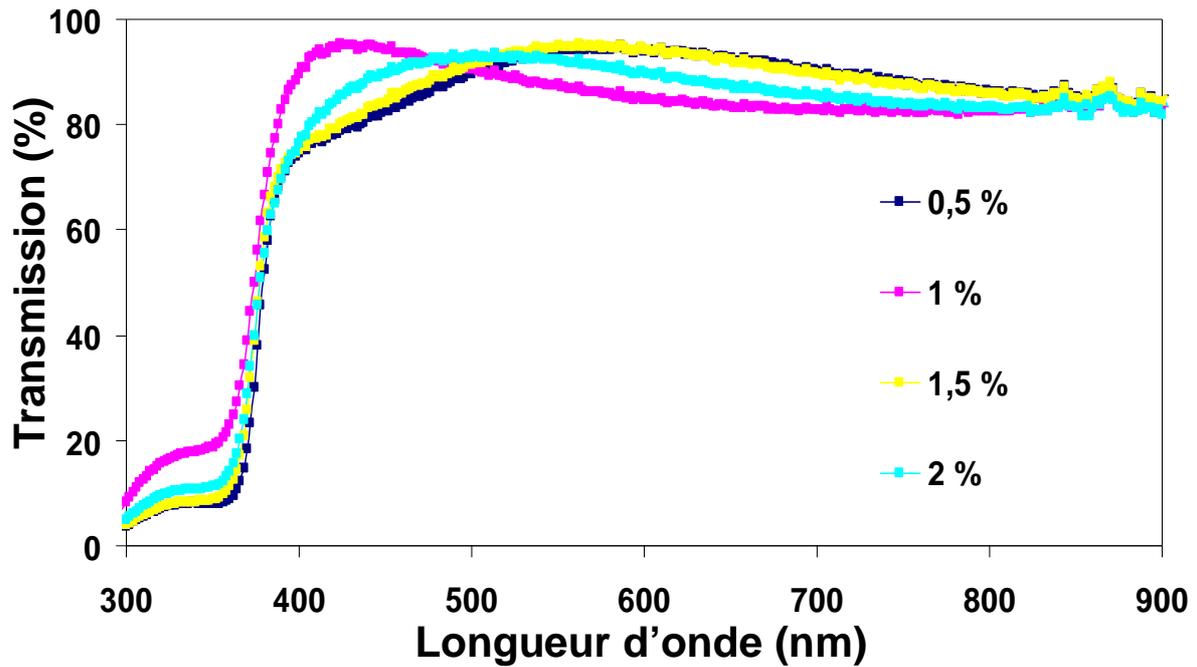


Figure 3a : Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde pour des couches de ZnO:Al avec différentes concentrations d'Al.

Par ailleurs, à partir de la transmission, nous avons déterminé le coefficient d'absorption pour en déduire le gap optique ( $E_g$ ). Ainsi, nous avons tracé  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie des photons ( $h\nu$ ) (figure 3b) pour en extraire la valeur du gap optique (sur l'axe des abscisses). La figure 3c représente la variation du gap en fonction du taux de dopage, on observe clairement une augmentation de l'énergie du gap avec le dopage et de façon linéaire :  $E_g$  passe de 3,41 eV (ZnO:Al (0,5 %)) à 3,47 eV (ZnO:Al (2 %)). Dans les semi-conducteurs, le gap peut augmenter avec la variation de la concentration des porteurs [7]. Cette augmentation du gap peut s'expliquer par l'effet "Burstein-Moss" [10], les dopants introduits dans la matrice de ZnO vont remplir des bandes d'énergie situées juste au dessus de la bande de conduction, provoquant ainsi un élargissement du gap optique.

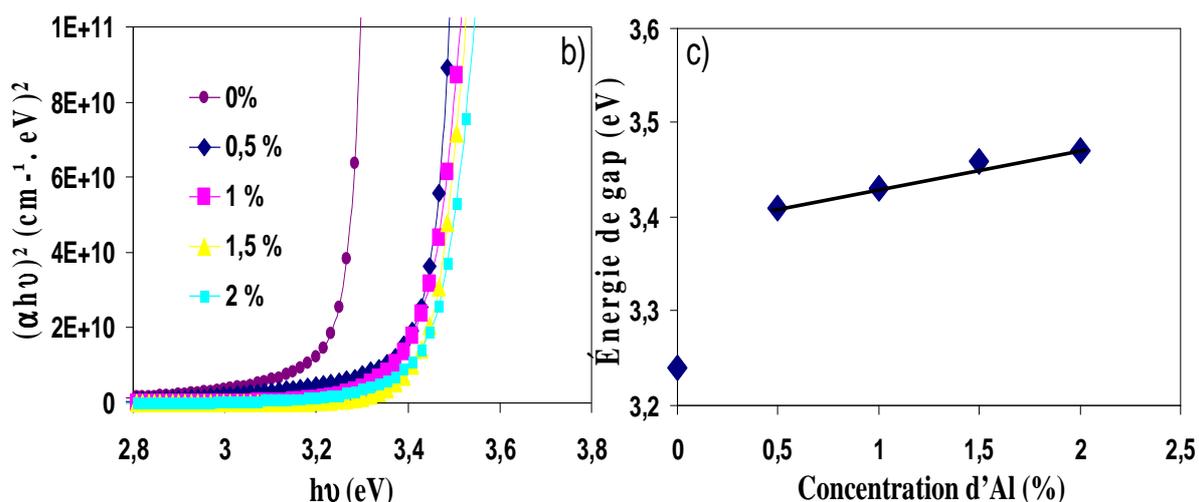


Figure 3 : b) Tracé de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie des photons pour différentes concentrations d'Al et c) Variation de l'énergie de gap (eV) en fonction du taux de dopage d'Al.

### II.1.3. Propriétés électriques et de transport :

Sur la figure 4a, nous avons représenté les variations de la conductivité électrique du ZnO dopé en fonction de la concentration d'Al. Il apparaît que la conductivité passe par un maximum lorsque la concentration d'Al est de l'ordre de 1 %, l'apport d'une faible quantité d'Al augmente la conductivité pour atteindre une valeur maximale de  $3,5 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  ; ensuite la conductivité diminue pour des concentrations supérieures à 1 %. Plusieurs auteurs [3, 11] ont trouvé le même comportement pour un pourcentage de dopants en solution autour de 1 %. Ces phénomènes laissent penser que la limite de solubilité est atteinte pour des taux de dopants de l'ordre du pourcent ; pour des taux supérieurs, il y a compétition entre divers processus, d'une part, l'apport supplémentaire de dopants d'aluminium ne jouant plus leur rôle de dopants (substitution de cations  $\text{Zn}^{2+}$  par  $\text{Al}^{3+}$ ), et d'autre part, l'incorporation d'impuretés dans les couches formant une phase isolante qui a déjà été mise en évidence dans le cas du ZnO:Al [11]. Une autre cause possible peut être liée à la diffusion de porteurs de charges aux joints de grains [12]. Comme nous l'avons vu précédemment, la dimension de la taille de grains est optimale autour de 1 et 1,5 % et diminue ensuite, ce qui favorise la présence de joints de grains supplémentaires pour des taux supérieurs à 2 % et affecte par conséquent la mobilité des électrons et leur conductivité.

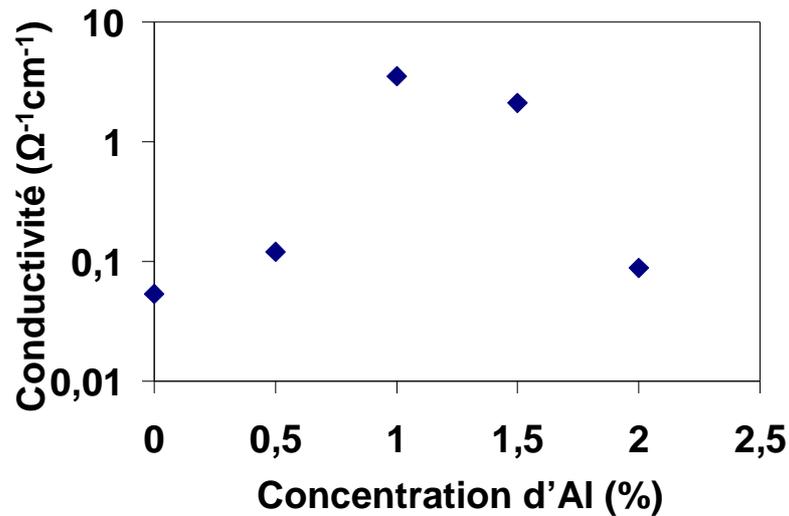


Figure 4a : Représentation en échelle semi-logarithmique de la conductivité électrique en fonction du taux de dopage d'Al.

Le tableau ci-après rassemble les résultats obtenus dans le cas du dopage du ZnO avec de l'aluminium :

Concentration en aluminium	Transmission moyenne (%) (entre 500 et 800 nm)	Coefficient d'absorption moyen (cm <sup>-1</sup> )	Résistance carrée R <sub>□</sub> (Ω/□)	«Figure de mérite» : T <sup>10</sup> /R <sub>□</sub> (Ω <sup>-1</sup> )
0 %	86,8	11796	1,5.10 <sup>6</sup>	1,61.10 <sup>-7</sup>
0,5 %	91,2	7676	6,9.10 <sup>5</sup>	5,77.10 <sup>-7</sup>
1 %	85,5	13054	2,3.10 <sup>4</sup>	9,08.10 <sup>-6</sup>
1,5 %	91,3	7585	3,9.10 <sup>4</sup>	1,03.10 <sup>-5</sup>
2 %	87,5	11127	9,4.10 <sup>5</sup>	2,79.10 <sup>-7</sup>

Tableau 2 : Valeurs de la résistance carrée, de la transmission moyenne, du coefficient d'absorption et de la figure de mérite pour les différentes concentrations d'Al.

Un des objectifs de cette étude est d'obtenir la plus grande «figure de mérite» qui a été définie par Haache [13] et s'exprime sous la forme :

$$\Phi = \frac{T^{10}}{R_{\square}} = \sigma \cdot e \cdot \exp(-10\alpha \cdot e)$$

où  $\sigma$  est la conductivité,  $e$  l'épaisseur et  $\alpha$  le coefficient d'adsorption.

Ce facteur permet d'évaluer le meilleur compromis pour avoir à la fois une forte transmission dans le visible et une conductivité élevée. Au vu des résultats, on obtient la plus grande figure de mérite dans le cas d'un pourcentage optimal de dopant en solution autour de 1 et 1,5 %. Toutefois, cette valeur demeure très faible à cause d'une résistance carrée importante. Malgré des "figures de mérite" très éloignées des valeurs idéalisées (de l'ordre de  $10^{-2} \Omega^{-1}$ ), nous avons mis en évidence l'efficacité du trichlorure d'aluminium pour doper le ZnO. Les valeurs de conductivité du ZnO:Al sont faibles pour envisager le ZnO en tant que bon conducteur, mais semblent cohérentes avec celles données dans la littérature qui sont d'ailleurs très échelonnées en fonction de la technique de dépôt.

Nous nous sommes également intéressés à l'évolution du pouvoir thermoélectrique (ou coefficient Seebeck) en fonction du pourcentage de dopant, cette mesure permettant d'identifier le type de semi-conduction et certains changements physiques des couches. Dans un premier temps, on note sur la figure 4b que le coefficient Seebeck est négatif quelle que soit la concentration en Al, ce qui justifie bien que le ZnO dopé Al est un semi-conducteur de type n. De plus, l'amplitude minimale (en valeur absolue) du coefficient Seebeck est obtenue dans le cas d'une concentration de 1 % ; ce qui est en parfait accord avec les mesures de conductivité du ZnO:Al. Le fait que le coefficient Seebeck augmente en valeur absolue pour des taux de dopage supérieurs à 1 % est bien la preuve qu'il y a compétition entre divers phénomènes comme nous l'avons expliqué précédemment ; l'incorporation de dopants supplémentaires et d'impuretés créent plus d'endommagement qu'un véritable dopage. Finalement, nous obtenons une assez bonne corrélation entre les propriétés thermoélectriques et structurales, ce qui nous incite à conclure qu'un taux d'aluminium de 1 % pour le dopage du ZnO correspond bien à une limite de solubilité. De plus, nous avons entrepris une étude de la conductivité électrique en fonction de la température pour rendre compte des mécanismes de transport et observer l'évolution de l'existence de la transition qui a été mise en évidence dans le ZnO non dopé au chapitre II. Ainsi, cette étude devrait nous permettre de corréler les propriétés de transport aux caractéristiques physiques qui ont été obtenues précédemment, concernant la structure, la morphologie des couches de ZnO dopées.

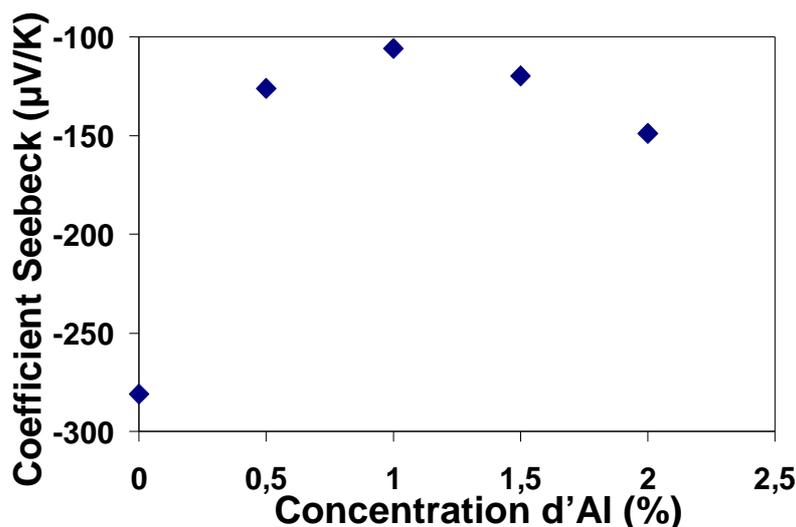


Figure 4b : Coefficients Seebeck en fonction du taux de dopage d'Al.

Pour étudier les mécanismes de transport dans le ZnO:Al, nous avons effectué des mesures de conductivité électrique (figure 5) en fonction de la température. Ces mesures sont présentées dans les cas du ZnO:Al pour différents pourcentages de dopant 0 %, 0,5 %, 1 % et 2 % ; la gamme de températures pour la mesure de la conductivité électrique et du pouvoir thermoélectrique a été étendue entre 170 K et 420 K. La conductivité électrique des films très faiblement dopés ( $\leq 0,5$  %) ou pour des taux supérieurs à 1,5 %, montre un comportement sensiblement identique à celui observé dans le cas du ZnO non dopé avec un maximum autour de 390 K. Par contre, dans le cas d'un taux de dopage de 1 % en aluminium, nous notons que le maximum de conductivité du ZnO:Al est atteint à une température de 370 K, soit une différence de 20 K par rapport aux autres cas présentés dans la figure 5; néanmoins, il est difficile d'expliquer ce décalage vers les basses températures pour un dopage optimal (seuil de solubilité) puisque nous n'avons pas noté de modification apparente de la structure polycristalline du ZnO lors du dopage.

Au-delà d'une température de 390 K (ou 370 K pour un taux de 1 %), la conductivité électrique diminue, ceci peut être expliqué par des phénomènes d'adsorption de gaz à la surface du ZnO, tel que l'oxygène (accepteur d'électron) qui provoque la décroissance de la conductivité pour un semi-conducteur de type n. Ces phénomènes sont exothermiques et se produisent à des températures suffisamment élevées pour que la diffusion de l'oxygène dans le volume du ZnO ait lieu, il en résulte une diminution du nombre d'électrons et, par voie de conséquence, de la conductivité. Cette transition du passage d'un état semi-conducteur à un

comportement de type «métallique» (puisque la conductivité diminue avec la température) a déjà été montrée dans le ZnO non dopé [14, 15, 16] et dopé [17, 18, 19, 20, 21] avec des domaines de températures très disparates pour différentes technologies de dépôt car beaucoup d'effets sont à prendre en compte comme la structure et la morphologie du matériau, le taux de dopants, le mode de chauffage, la mesure de la température... En effet, N. Kavasoglu et al [63] et T. Prasada Rao et al [13] ont obtenu une transition entre 390 K et 420 K dans le cas du ZnO non dopé et déposé par pyrolyse en spray ; dans le cas du ZnO:Ga, Bhosle et al [18] et B. D. Ahn et al [21] ont montré une transition métal-semiconducteur (MST) respectivement à 200 K et 100 K. Par ailleurs, J. Shao et al [20] ont mis en évidence une MST également à 200 K mais dans le cas du ZnO:Nb. Pour finir, P. P. Sahay et al [17] et M. Girtan et al [19, 16] ont observé une transition autour de 400 K-500 K respectivement dans le cas du ZnO:Al et ZnO non dopé.

En ce qui concerne l'évolution de la conductivité en fonction de la température (pour  $T < 370$  K), nous ne mentionnerons ici, et de façon condensée, que les mécanismes de transport (avec les lois associées) les mieux établis dans nos systèmes et susceptibles de nous aider à interpréter le comportement réel de la conductivité du ZnO dopé. La figure 5a montre différents types de mécanismes selon le taux de dopage et le domaine de variations de températures :

- Pour des taux de 0,5 % et 2 % (avant et après le seuil de solubilité) et une température comprise entre 170 K et 390K, la conductivité ( $\sigma$ ) suit une loi très générale de la forme  $\sigma \propto T^\beta \exp(T_0/T)^x$  (avec  $\beta$  compris entre 0,3 et 1) [22]. Aux plus basses températures ( $T < 300$  K), on a un régime dit « non thermiquement activé » (activation thermique très faible) qui peut être identifié à un transport électronique par saut au niveau de Fermi. Lorsque la température augmente, la conductivité est thermiquement activée  $\sigma \propto \exp(\Delta E/kT)$  (avec  $\Delta E = kT_0$ ). Proche de la transition au voisinage de 380 K, le régime n'est plus thermiquement activé et conduit à une loi en puissance  $\sigma \propto T^\beta$ .
- Pour un dopage optimum de 1%, on obtient une courbe d'allure convexe (figure 5a), identique à celle proposée par Kaiser [23] pour des systèmes hétérogènes fortement dopés qui proposent une loi de variation en  $T^{1/2}$ . Si l'on observe cette courbe sur la figure 6a (en échelle dilatée), on peut penser que plusieurs mécanismes de diffusion prédominent successivement : d'une part, les collisions avec les phonons qui entraînent une variation de la conductivité en  $T^{1/2}$  ou en  $T$  [24, 25], et d'autre part, les collisions inélastiques avec les électrons qui conduisent à  $\sigma \propto T$  [24].

A partir de la figure 5b, nous avons calculé les énergies d'activation (dans la gamme de températures 330 K – 390 K) qui sont de l'ordre de 138 meV, 78 meV et 142 meV respectivement pour 0,5 %, 1 % et 2 %. Dans un premier temps, l'énergie d'activation diminue avec l'augmentation du taux de dopage et augmente ensuite pour des taux de dopage où la limite de solubilité semble dépassée. Pour des concentrations d'aluminium supérieures à 1,5 % (l'incorporation supplémentaire d'aluminium ne jouant plus son rôle de dopant), on peut penser que l'aluminium est situé dans des positions interstitielles et agit comme un compensateur de charge, ce qui expliquerait la diminution de la conductivité électrique. Ces premiers résultats sur le dopage du ZnO avec de l'aluminium montrent que les propriétés physiques du ZnO sont améliorées dans le cas d'un dopage modéré (1 % à 1,5 %), mais la valeur de la conductivité électrique demeure faible.

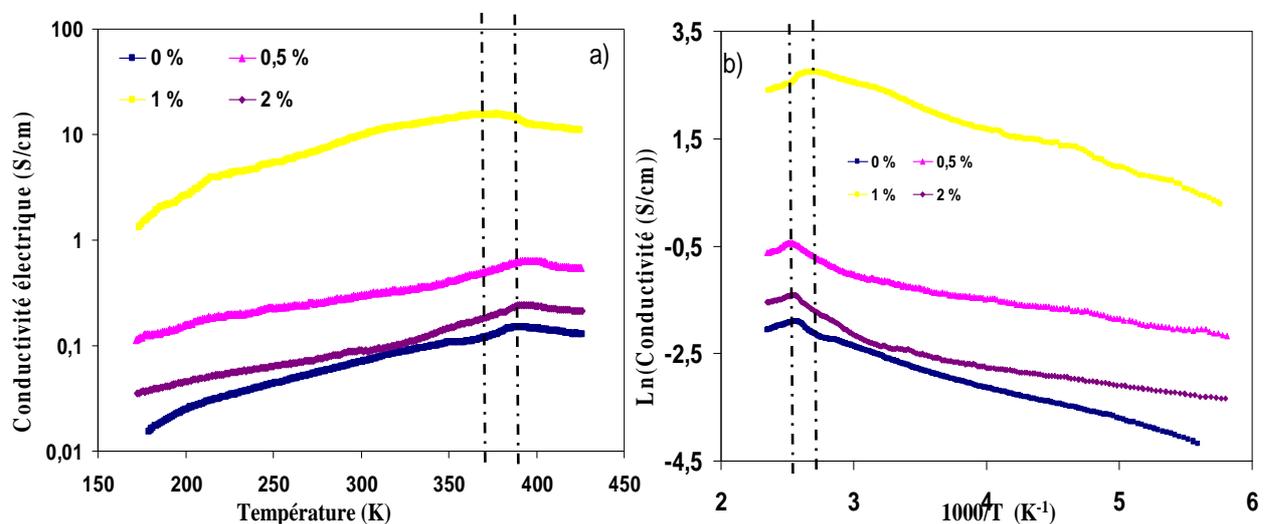


Figure 5 : (a) Variation de la conductivité électrique (en échelle log) du ZnO:Al en fonction de la température pour différentes concentrations d'Al et (b) Représentation de la conductivité électrique en fonction de l'inverse de la température.

Dans le cas d'un taux de dopage de 1 %, nous avons représenté sur la figure 6b la variation de la conductivité en fonction de l'inverse de la température en échelle dilatée afin de mieux dissocier les principaux mécanismes de transport. Cette courbe montre une zone de transition au voisinage de 235 K qui peut être associée aux déplacements des porteurs dans des états délocalisés extérieurs au gap de mobilité et entre états localisés aux plus basses températures ( $T < 235$  K). Généralement, la représentation de la conductivité en fonction de la température, seule, ne permet pas de discriminer les différents mécanismes qui sont responsables du transport électronique, le comportement thermique du coefficient Seebeck est

souvent nécessaire pour s'affranchir d'une ambiguïté en ce qui concerne le déplacement des porteurs dans les états étendus et entre les états localisés.

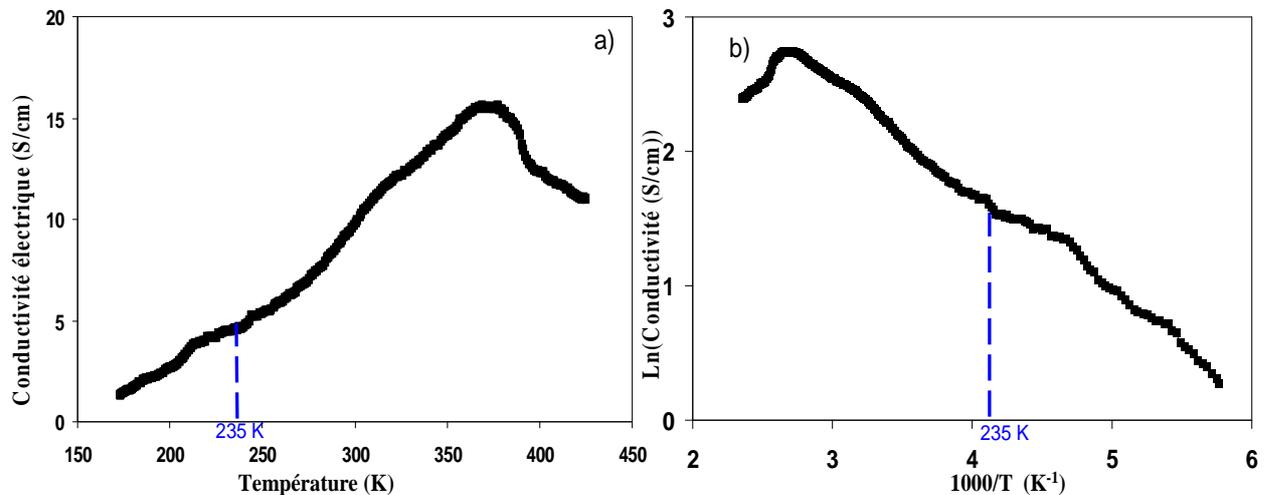


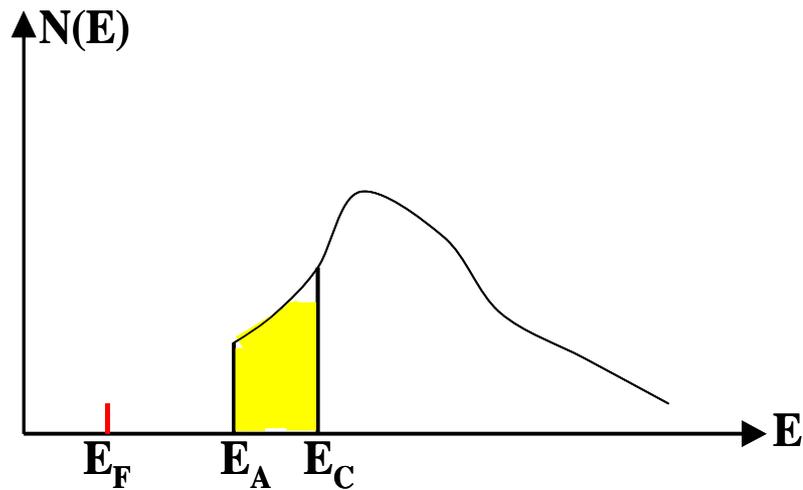
Figure 6 : (a) Variation de la conductivité électrique du ZnO:Al en fonction de la température pour une concentration d'Al de 1 % et (b) Représentation de la conductivité électrique en fonction de l'inverse de la température.

Pour finir, nous avons donc représenté l'évolution du coefficient Seebeck du ZnO:Al (1 %) en fonction de la température et de l'inverse de la température (figure 7). Le coefficient Seebeck est négatif sur tout le domaine de températures étudié, ce qui est caractéristique d'une semi-conduction de type n. La zone de transition observée précédemment dans l'étude de la conductivité électrique en fonction de la température est vérifiée par la variation du coefficient Seebeck qui présente également un changement de pente à 235 K avec un pouvoir thermoélectrique (S) de l'ordre de  $-70 \mu\text{V/K}$  ; S augmente graduellement jusqu'à  $-200 \mu\text{V/K}$  pour une température d'environ 400 K. Cette évolution du coefficient Seebeck en fonction de la température est en parfait accord avec les modèles théoriques qui ont été développés concernant les matériaux non cristallins [26, 27, 28] et en particulier le ZnO polycristallin [29] pour lequel la température de transition est de 235 K (valeur trouvée expérimentalement dans notre cas) quand le régime de conduction passe d'un mécanisme de saut entre états localisés (à basse température) à une excitation au seuil de mobilité (états étendus). M.F. Mott et E.A. Davis [27] ont développé un modèle de bande en tenant compte de la formation de queues de bande due à la répartition statistique des atomes de substitution lors du dopage. Ainsi, pour des électrons délocalisés, le coefficient Seebeck est donné par la

relation simplifiée [30, 28] :  $S = -\frac{\pi^2 k^2 T}{3e|E_F}$  où  $E_F$  est l'énergie de Fermi et  $e$  la charge de l'électron.

Cette relation dérivée pour les métaux reste applicable dans notre cas et le calcul de la pente dans la représentation  $S = f(T)$  pour  $T > 235$  K (figure 7a) nous donne accès à la valeur de l'énergie de Fermi  $E_F = 31$  meV. Précédemment, nous avons calculé la variation  $\Delta E = (E_C - E_F) = 78$  meV ( $\Delta E = (E_C - E_F) = 78$  meV) (à partir de la représentation  $\ln(\sigma) = f(1/T)$ ), ce qui nous permet d'en déduire  $E_C = 109$  meV et d'affirmer que la position de  $E_F$  par rapport à  $E_C$  a été modifiée en augmentant la température. Dans le cas où les porteurs sont localisés par le désordre (localisation d'Anderson), la variation thermique du pouvoir thermoélectrique peut se mettre sous la forme :

$S = -\frac{k}{e} \left( \frac{\Delta E}{kT} + cte \right)$  avec  $\Delta E = (E_A - E_F)$  où  $E_A$  représente l'énergie située juste au-dessous de  $E_C$  (voir figure ci-après).



Position de  $E_F$  pour un régime de conduction non-dégénéré.

Cette zone d'énergies (entre  $E_C$  et  $E_A$ ), dans laquelle les électrons passent d'un niveau localisé à un autre, peut être déterminée dans le schéma de bande de Mott et Davis en calculant la pente dans la représentation  $S = f(1/T)$  pour  $T < 235$  K, ce qui conduit à  $\Delta E = (E_A - E_F) = 21$  meV avec  $E_A = 52$  meV et permet ainsi de calculer  $(E_C - E_A) = 57$  meV. Le fait que le niveau de Fermi se trouve au-dessous des queues de bandes ( $E_F < E_A$ ) montre que les états localisés induits essentiellement par le désordre sont faiblement peuplés.

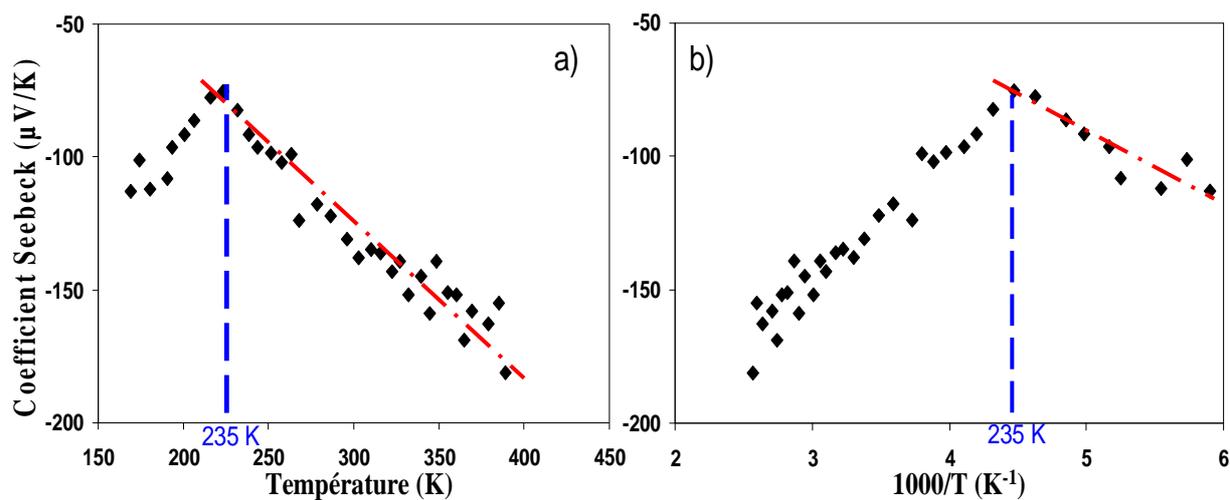


Figure 7 : Variation du coefficient Seebeck du ZnO:Al (1 %) en fonction : (a) de la température et (b) de l'inverse de la température.

## II.2. Utilisation de l'acétate d'aluminium :

Dans le but d'améliorer les propriétés physiques du ZnO:Al, nous avons utilisé un autre précurseur qui est aussi très utilisé pour le dopage du ZnO, l'acétate d'aluminium ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlO}_4$ ). La solution du précurseur est inchangée, nous avons mélangé différentes concentrations d'Al (0,5 %, 1 %, 1,5 % et 2 %) dans une solution composée de 2,4 g de Zn, de 25 ml de méthanol et 5 ml d'eau désionisée. Les masses d'Al à ajouter dans la solution du précurseur pour les différentes concentrations sont données dans le tableau 3 ci-après.

Pourcentage d'aluminium en masse	n (mol/ml)	m (g/ml)	Masse d'Al pour 30 ml de précurseur (mg)
0,5 %	$1,825 \cdot 10^{-6}$	$2,56 \cdot 10^{-4}$	7,7
1 %	$3,65 \cdot 10^{-6}$	$5,13 \cdot 10^{-4}$	15,4
1,5 %	$5,475 \cdot 10^{-6}$	$7,69 \cdot 10^{-4}$	23,1
2 %	$7,3 \cdot 10^{-6}$	$1,03 \cdot 10^{-3}$	30,8

Tableau 3 : Masses d'acétate d'Al pour les différentes concentrations.

Nous avons rapporté les principales propriétés électriques et optiques dans le tableau 4 ci-après.

<b>Pourcentage d'aluminium en masse</b>	<b>Conductivité (S/cm)</b>	<b><math>R_{\square}</math> (<math>\Omega/\square</math>)</b>	<b>Coefficient Seebeck (<math>\mu\text{V/K}</math>)</b>	<b>Transmission moyenne (%) entre (500 nm et 800 nm)</b>	<b>Gap optique (eV)</b>
<b>0 %</b>	0,054	$1,5 \cdot 10^6$	-281	86,7	3,24
<b>0,5 %</b>	0,17	$4,91 \cdot 10^5$	-121	86,5	3,36
<b>1 %</b>	0,92	$0,91 \cdot 10^5$	-116	88,3	3,38
<b>1,5 %</b>	0,66	$1,26 \cdot 10^5$	-123	84,8	3,4
<b>2 %</b>	0,18	$4,63 \cdot 10^5$	-120	84,7	3,41

*Tableau 4 : Valeurs de la conductivité électrique, de la résistance carrée, du coefficient Seebeck, de la transmission moyenne et du gap optique pour les différentes concentrations d'Al.*

Au vu de ces premiers résultats, le seuil de solubilité apparaît très tôt pour 1 % d'aluminium. Pour des taux de dopants supérieurs à 1 %, on n'améliore plus la conductivité, comme tel avait été le cas avec le trichlorure d'aluminium. Par ailleurs, nous n'avons pas noté de différences majeures pour les propriétés optiques des couches de ZnO:Al : la transmission moyenne entre 500 nm et 800 nm est sensiblement indépendante du dopage et le gap optique augmente légèrement avec le taux de dopants (de 3,36 eV à 3,41 eV) pour les mêmes raisons qui ont été énoncées dans le paragraphe II.1.2.

Pour la suite de ce travail, nous avons comparé les propriétés structurales et morphologiques des couches de ZnO:Al pour un dopage optimal (1 %) avec les deux types de précurseur (acétate et trichlorure d'aluminium). La figure 8 représente les images DRX du ZnO dopé avec l'aluminium (1 %) à l'aide des deux précurseurs. Cette figure montre que, dans les deux cas, on obtient une structure polycristalline avec une orientation préférentielle (002) suivant l'axe c de la structure hexagonale du ZnO. Comme nous pouvons le remarquer, l'intensité du pic (002) est plus élevée dans le cas du dopage au trichlorure d'aluminium avec une largeur à mi-hauteur plus fine, d'où la présence de grains de taille moins importante

lorsque l'on utilise l'acétate d'aluminium pour une même quantité de dopants incorporés. Maintenant, observons les deux images obtenues au MEB (figure 9) de la surface du ZnO:Al (1 %). Les deux films présentent une structure dense assez uniforme, ne permettant pas de montrer d'importantes différences dans l'utilisation d'un précurseur ou d'un autre à base d'aluminium.

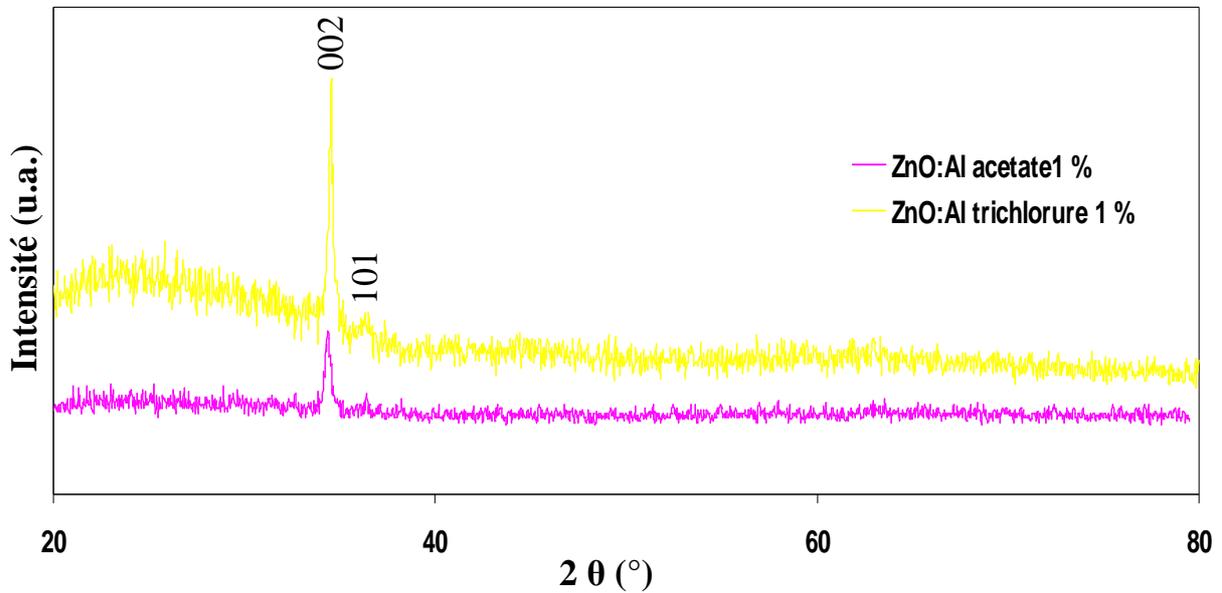


Figure 8 : Images DRX des films de ZnO:Al (1 %) obtenus à partir du trichlorure d'Al et de l'acétate d'Al.

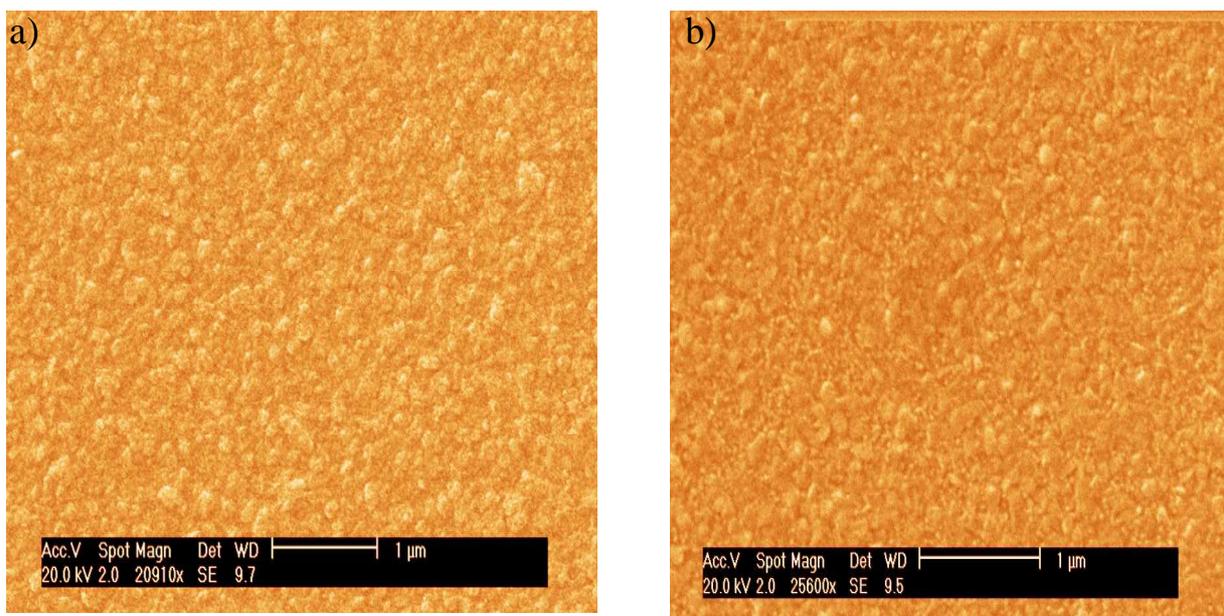


Figure 9: Micrographie de la surface de couches du ZnO:Al (1 %) pour les deux précurseurs (a) acétate d'Al et (b) trichlorure d'Al.

Finalement, l'utilisation de l'acétate d'aluminium n'a pas permis a priori d'introduire une quantité d'aluminium supérieure à 1 % pour améliorer les propriétés électrique et optique. En termes de dopage au trichlorure ou à l'acétate d'aluminium, les deux précurseurs ne présentent pas de différences notables qui nous permettraient de conclure quant à l'efficacité de l'un ou de l'autre étant donné que leurs propriétés physiques sont sensiblement identiques. Ces études ont montré de façon indiscutable qu'une faible quantité de dopants (de l'ordre de 1 %) était suffisante pour améliorer les propriétés du ZnO. Dès que cette limite est atteinte pour des taux de dopage supérieur à 1 %, la résistivité et le pouvoir thermoélectrique (en valeur absolue) augmentent, ce qui laisse penser que l'on a des effets de compétitions entre des éléments de même nature (dopants et défauts de type n). Les limitations de conduction électronique ont également été expliquées [31] par le rayon ionique de l'aluminium (0,5 Å) qui est plus petit que celui du zinc (0,74 Å), ceci provoque, du point de vue théorique, une contraction du tétraèdre lors de la substitution du zinc par l'aluminium et une diminution du volume de la maille. Par conséquent, la structure hexagonale du ZnO accepte d'autant moins de dopants que le rayon ionique est petit devant celui du zinc. Pour la suite de l'étude, nous avons utilisé l'indium pour le dopage du ZnO, qui a rayon ionique plus élevé que celui de l'aluminium et du même ordre de grandeur que celui du zinc.

### **II.3. Utilisation du nitrate d'indium**

Comme nous l'avons déjà signalé, de nombreux précurseurs sont utilisés pour le dopage des couches du ZnO. Dans ce paragraphe, notre choix se porte sur le nitrate d'indium ( $[\text{In}(\text{NO}_3)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) de chez Aldrich, quoique moins employé, il donne de bons résultats dans la littérature [3, 32, 33]. Cette étude servira de référence dans le cadre du co-dopage (In et N) du ZnO.

Nous présentons dans le tableau 5, les mesures de la conductivité électrique et du coefficient Seebeck pour différents taux de dopage In (0,5 %, 1 %, 2 %, 3 % et 4 %) mélangé à 2,4 g de Zn, 25 ml de méthanol et 5 ml d'eau désionisée.

<b>Pourcentage d'indium en masse</b>	<b>Masse d'In pour 30 ml de précurseur (mg)</b>	<b>Conductivité électrique (<math>\Omega^{-1}.cm^{-1}</math>)</b>	<b>Coefficient Seebeck (<math>\mu V/K</math>)</b>
<b>0,5 %</b>	21,4	0,3	-135
<b>1 %</b>	42,8	2,1	-95
<b>2 %</b>	85,7	0,7	-119
<b>3 %</b>	128,4	0,9	-108
<b>4 %</b>	171,2	0,7	-114

*Tableau 5 : Valeurs de la conductivité électrique et du coefficient Seebeck pour les différents taux de dopage d'indium.*

Ces premiers résultats dans le cas du dopage du ZnO avec l'indium donnent à nouveau une conductivité électrique optimale autour d'une concentration de 1 % ; pour des taux supérieurs à 1 %, la conductivité diminue et présente une saturation au-delà de 2 %. La mesure du coefficient Seebeck confirme l'effet du dopage et présente un optimum ( $S = -95 \mu V/K$ ) pour un taux de dopants de 1 %. Là encore, pour une concentration supérieure à 1 %, nous observons la concomitance d'un effet de dopage avec l'incorporation de dopants supplémentaires, et d'endommagements dus à la formation de défauts dans les couches qui sembleraient être de type n. Cette interprétation est confirmée par la valeur du pouvoir thermoélectrique qui demeure négatif car la contribution des défauts s'ajoute à l'effet de dopage.

Nous venons de mettre en évidence les limites des solubilités des cations  $Al^{3+}$  et  $In^{3+}$  dans la matrice de ZnO qui correspondent à des faibles taux de dopants autour de 1 % et 1,5 %, quel que soit le précurseur utilisé. Dans tous les cas, la conductivité électrique maximale est de l'ordre de 1 à 4  $\Omega^{-1}.cm^{-1}$ , soit supérieure d'environ un facteur 100 par rapport à celle du ZnO non-dopé. Par conséquent, l'effet du dopage du ZnO avec l'aluminium ou l'indium est bien réel et il est caractéristique d'une semi-conduction de type n.

Des analyses comparatives par DRX ont été effectuées sur le ZnO dopé à 1 % avec différents dopants, les spectres sont présentés sur la figure 10. Toutes les couches ont été

obtenues dans les mêmes conditions de dépôt et les épaisseurs sont sensiblement identiques. Les diffractogrammes montrent des changements d'orientation cristalline en fonction du type de dopant. Comme nous l'avons vu précédemment, les couches de ZnO non-dopé et dopé avec l'aluminium ont une orientation préférentielle (002) ; l'addition d'aluminium favorise la croissance avec l'axe c parallèle au substrat. Par contre, l'incorporation d'indium dans la matrice du ZnO fait apparaître principalement deux pics supplémentaires à  $2\theta = 43,4^\circ$  et à  $2\theta = 47,8^\circ$  correspondant respectivement aux plans de réflexion du Zn (101) et du ZnO (102). Le pic à  $2\theta = 43,4^\circ$  suggère qu'une petite fraction d'atomes de zinc restent isolés, et ne participent pas à la structure de l'oxyde.

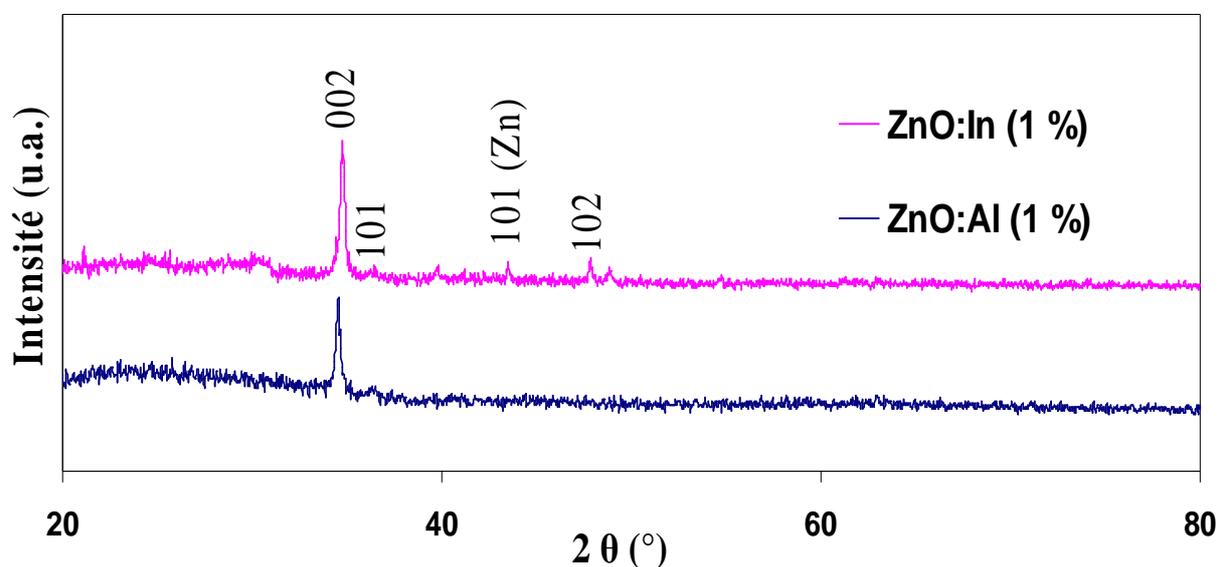


Figure 10 : Images DRX des films de ZnO:In (1 %) et ZnO:Al (1 %).

Par ailleurs, la transmission optique des couches de ZnO:In pour différents taux de dopage est en moyenne supérieure à 85 % dans le visible et relativement indépendante du taux de dopants. Si la transmission semble identique, il n'en est pas de même pour le gap optique qui augmente, comme nous l'avons observé précédemment, jusqu'à 3,41 eV pour une concentration de 1 % et diminue ensuite jusqu'à 3,29 eV pour un taux d'indium de 4 % (sans passer en-dessous de la valeur du gap optique du ZnO intrinsèque, qui est de 3,24 eV), ce qui laisserait penser, dans ce dernier cas que le niveau de Fermi s'est décalé vers la bande de conduction. Ce comportement peut signifier que le dopage du ZnO par l'introduction d'indium est plus efficace que pour le ZnO:Al où les larges grains sont orientés selon une seule direction ; des effets similaires ont déjà été observés par d'autres auteurs [3, 34].

Cette phase d'optimisation des propriétés physiques du ZnO:In nous servira de base de travail pour l'étude du co-dopage du ZnO à l'azote et à l'indium, visant à obtenir une semi-conduction de type p. Nous nous focaliserons donc sur l'élaboration d'échantillons de ZnO:In dans lesquels l'indium de substitution est présent avec un pourcentage atomique de 1 % qui correspond aux propriétés électriques optimales du ZnO dopé.

#### **II.4. Utilisation de l'acétate d'ammonium :**

Si aujourd'hui, le ZnO de type n est entré dans de nombreuses applications telles que les capteurs, les résonateurs ou encore les composants optoélectroniques. Il reste néanmoins pour ce matériau un point délicat à obtenir, le dopage de type p. Dans ce paragraphe, notre travail portera sur le dopage du ZnO par l'azote qui est l'élément le plus étudié actuellement pour réaliser des couches de ZnO de type p.

Pour effectuer le dopage à l'azote, nous avons utilisé comme précurseur, l'acétate d'ammonium ( $C_2H_7NO_2$ ) de chez Aldrich (77,08 g/mol de masse molaire) avec différents pourcentages initiaux d'azote (1 %, 2 %, 3 %, 4 %, 10 %, 100 %, 300 % et 500 %). Nous présentons dans le tableau 6 les mesures de la conductivité électrique et du coefficient Seebeck pour ces différents taux de dopage d'azote (rapport  $\frac{N}{Zn}$ ). Pour cette étude comparative, tous les films ont sensiblement la même épaisseur, autour de 120 nm.

<b>Rapport</b>	<b>Masse d'azote pour 30 ml de précurseur (mg)</b>	<b>Conductivité électrique (<math>\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>Coefficient Seebeck (<math>\mu\text{V/K}</math>)</b>
<b>0</b>	0	0,054	-281
<b>0,01</b>	8,42	0,042	-228
<b>0,02</b>	16,8	0,017	-249
<b>0,03</b>	25,3	0,009	-318
<b>0,04</b>	33,7	0,007	-304
<b>0,1</b>	84,2	0,005	-289
<b>1</b>	842	0,12	-249
<b>3</b>	2520	0,24	-219
<b>5</b>	4210	0,21	-228

*Tableau 6 : Valeurs de la conductivité électrique et du coefficient Seebeck pour les différents taux de dopage d'azote.*

Nous remarquons, dans un premier temps, que pour des faibles taux de dopage variant de 1 % à 10 %, la conductivité électrique diminue d'un ordre de grandeur et le coefficient de Seebeck augmente en amplitude jusqu'à atteindre une valeur d'environ  $-300 \mu\text{V/K}$ . L'effet attendu de l'addition d'azote dans la matrice de ZnO est de générer des trous électroniques conférant une semi-conduction de type p, mais les résultats montrent que l'incorporation d'azote crée plus de défauts de même nature (type n) qu'un véritable dopage. De plus, il faut savoir que le rayon ionique de l'azote est au moins trois fois plus grand que celui de l'aluminium et le double de celui de l'indium (qui est du même ordre de grandeur de celui du zinc), ce qui pourrait expliquer plus d'endommagements relatifs à la substitution de l'azote au zinc ou à l'oxygène, accompagnés par une variation importante des paramètres de maille de la structure. Des études complémentaires par ESCA s'avèreraient nécessaires pour maîtriser le taux d'incorporation d'azote dans la structure de ZnO ; en effet, il est délicat d'effectuer un véritable dopage électronique.

Par ailleurs, il est possible que le traitement thermique à 500 °C effectué lors de l'élaboration des films de ZnO, favorise l'évacuation d'une quantité non négligeable de l'azote dans l'atmosphère. C'est une des raisons pour lesquelles nous avons voulu tenter d'incorporer des rapports atomiques supérieurs à 1 afin d'évaluer les potentialités d'un dopage et en accord avec les travaux de Golshahi et *al* [9] qui sont les seuls à avoir obtenu un dopage de type p à partir de couches de ZnO:N fortement dopées ( $\frac{N}{Zn} = 3$ ) et déposées par la technique de pyrolyse en spray (films d'un micron d'épaisseur). Les résultats obtenus dans le cas de forts dopages ( $\frac{N}{Zn}$  varie de 1 à 5) montrent que la conductivité est multipliée par un facteur 4 ou 5 (par rapport au ZnO non dopé) et le pouvoir thermoélectrique retrouve sa valeur intrinsèque en confirmant une semi-conduction de type n. Pour notre part, il est impossible de quantifier la proportion réelle d'azote insérée dans le ZnO mais il semble tout de même que l'approche d'un dopage de type p par cette méthode en utilisant l'azote soit difficile. Pour terminer, nous présentons dans le tableau 7 les variations de la conductivité électrique et du coefficient Seebeck en fonction de l'épaisseur pour des couches de ZnO:N fortement dopées ( $\frac{N}{Zn} = 3$ ) : la conductivité électrique augmente faiblement avec l'épaisseur du film alors que le pouvoir thermoélectrique est sensiblement indépendant de l'épaisseur. L'interprétation de cette série de résultats en fonction de l'épaisseur du ZnO suggère que la conductivité associée au dopage est minimisée au profit d'un autre mécanisme qui a lieu entre états localisés de bandes des défauts. Néanmoins, cette étude sur le dopage du ZnO:N ( $\frac{N}{Zn} = 3$ ) avec des films épais de l'ordre du micron nous laisse perplexe quant aux résultats obtenus par Golshahi et *al*.

<b>Epaisseur (nm)</b>	<b>Conductivité électrique (<math>\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>Coefficient Seebeck (<math>\mu\text{V/K}</math>)</b>
<b>120</b>	0,16	-219
<b>300</b>	0,38	-221
<b>500</b>	0,46	-206
<b>620</b>	0,52	-211
<b>1000</b>	0,58	-180

*Tableau 7 : Variation de la conductivité électrique et du coefficient Seebeck en fonction de l'épaisseur pour des films de ZnO dopé N ( $\frac{N}{Zn} = 3$ ).*

Pour expliquer l'effet du dopage sur le comportement électrique, nous avons effectué, dans un premier temps, des analyses DRX sur le ZnO non-dopé et dopé N avec deux concentrations différentes ( $\frac{N}{Zn} = 0,01$  et  $\frac{N}{Zn} = 3$ ). Les spectres représentés sur la figure 11 montrent des changements structuraux par rapport au ZnO non dopé. Nous avons vu précédemment que le dopage du ZnO:Al présentait une orientation préférentielle (002) correspondant à un empilement hexagonal compact selon l'axe c (de façon identique au ZnO non dopé), alors que dans le cas du ZnO:N, tous les films préparés sont polycristallins et orientés de façon aléatoire aussi bien pour un faible qu'un fort taux de dopants, ceci est probablement dû au changement de précurseur utilisé pour le dopage du ZnO à l'azote. La présence des pics correspondant aux plans de réflexion (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112) et (201) dans le cas d'un fort dopage, devient comparable à celui d'une poudre de ZnO, ce qui signifie que la structure de type Wurtzite a été largement modifiée lors de l'incorporation d'azote, même dans le cas d'un faible dopage (1 %).

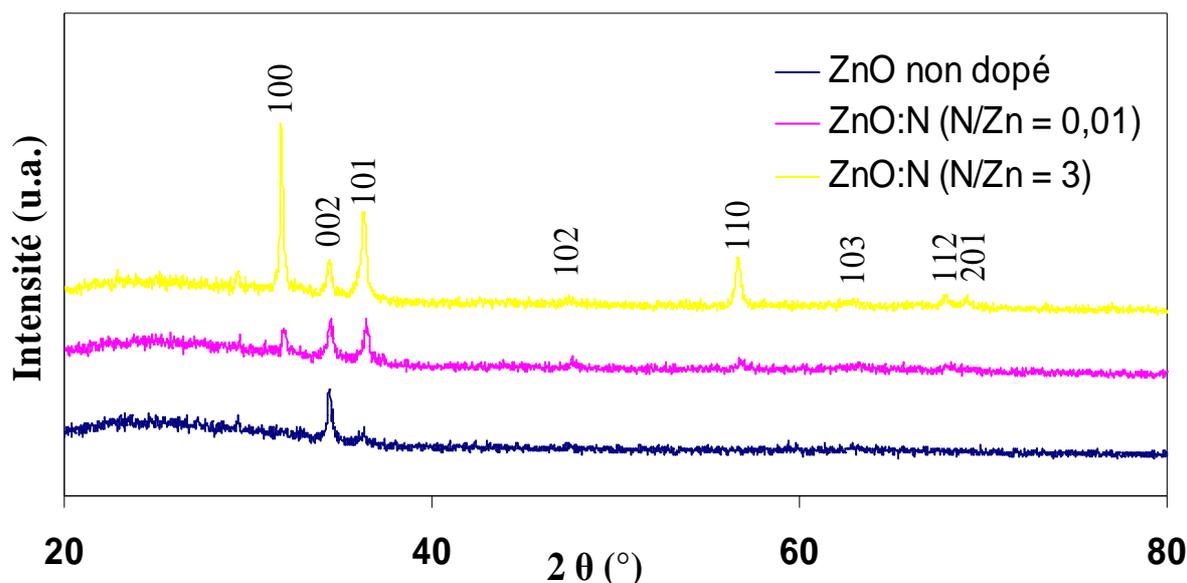


Figure 11 : Images DRX de films de ZnO non-dopé et dopé à l'azote avec des rapports

atomiques de  $\frac{N}{Zn} = 0,01$  (faible dopage) et  $\frac{N}{Zn} = 3$  (fort dopage).

Les propriétés optiques peuvent également renseigner sur l'effet du dopage du ZnO. Ainsi, nous avons représenté sur la figure 12a, la transmission optique des couches de ZnO non dopé et dopé à l'azote pour différents taux de dopage ( $\frac{N}{Zn} = 0,01$  à 3). Elle est en moyenne supérieure à 85 % dans le visible et relativement indépendante du taux de dopant lorsque le dopage reste inférieur ou égal à 1 %. Pour des taux supérieurs à 1 %, la transmission diminue (ou augmente) localement en fonction des ondulations du spectre. Par ailleurs, à partir du calcul du coefficient d'absorption, nous avons déterminé le gap optique ( $E_g$ ). Ainsi, la représentation de la figure 12b, nous donne directement les valeurs de  $E_g$ .  $E_g$  n'évolue pratiquement pas lorsque le taux de dopants est inférieur à 10 %. Par contre, pour des échantillons de ZnO fortement dopés ( $\frac{N}{Zn} \geq 0,1$ ), on assiste à un rétrécissement du gap optique qui est lié à la fusion des bandes d'énergie à l'intérieur du gap :  $E_g$  passe de 3,26 eV à 3,18 eV. Ces résultats sont en parfait accord avec les mesures électriques obtenues précédemment pour des forts dopages, nous obtenons un semi-conducteur dégénéré.

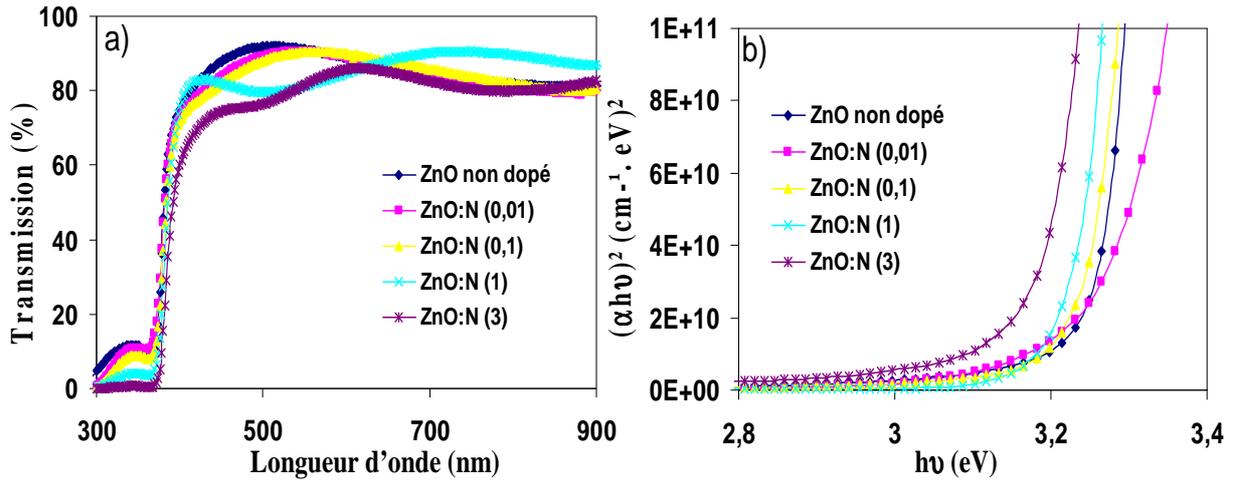


Figure 12 : a) Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde pour des couches de ZnO non-dopé et dopé à l'azote avec différentes concentrations d'ammonium, b) Tracé de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie des photons pour des couches de ZnO non-dopé et dopé à l'azote avec différentes concentrations d'ammonium.

Pour finir, nous avons représenté les variations de la conductivité électrique en fonction de la température (figure 13) pour différents taux de dopants afin d'observer si on a un comportement de type "métallique" dans le domaine des plus hautes températures. La figure 13 montre les différents régimes de conductivité du ZnO dopé selon le domaine de température (290 K à 420 K) et le pourcentage de dopants ( $\frac{N}{Zn} = 0,01 ; 0,1$  et 3) :

- Dans les régimes des basses températures ( $290 \text{ K} < T < 320 \text{ K}$ ) et pour un taux de dopage supérieur à 1 %, la conductivité suit la loi linéaire proposée par Mott [35] avec un coefficient de température négatif  $\left(\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial T} < 0\right)$  ; cette dépendance en température de la conductivité ( $\sigma$ ) est caractéristique du comportement d'un semi-conducteur où  $\sigma$  tend vers des valeurs assez faibles pour les basses températures, excepté pour un taux de dopants élevé ( $\frac{N}{Zn} = 3$ ). Les faibles dopages s'apparentent à une forte tendance à la localisation des porteurs, alors que pour les forts dopages, on se rapproche d'un comportement métallique où  $\sigma$  semble tendre vers une constante à basse température (cas où le niveau de Fermi peut passer dans les états délocalisés d'un système désordonné).

- Pour des températures comprises entre 320 K et 360 K (ou 410 K pour  $\frac{N}{Zn} = 0,01$ ), deux cas se présentent, soit la conductivité suit une loi classique en  $\exp\left(-\frac{T_0}{T}\right)^x$  [22], on est dans la situation où le taux de dopage est inférieur à 10 %, soit la conductivité conduit à une loi proportionnelle à  $T^{1/2}$  (loi proposée par Kaiser [23] pour les systèmes hétérogènes fortement dopés où les collisions avec les phonons deviennent prépondérantes). B.L. Altshuler et A.G. Aronov [36] ont montré également que pour un système tridimensionnel avec un libre parcours moyen de valeur finie, les interactions coulombiennes à longue portée pouvaient entraîner une variation thermique de la conductivité sous la forme :  $\sigma = \sigma_0 + AT^{1/2}$  où  $\sigma_0$  est une constante. C'est l'effet qui est observé sur la figure 13d pour un taux de dopants élevé ( $\frac{N}{Zn} = 3$ ) et masque en partie le caractère semi-conducteur lié au dopage.
- Pour des températures supérieures à 360 K (ou 410 K pour  $\frac{N}{Zn} = 0,01$ ), nous observons une transition qui correspond au passage d'un état semi-conducteur à un comportement de type "métallique" puisque le coefficient de température devient positif [35]; cette température de transition déjà observée précédemment est d'autant plus petite que le dopage est élevé. De plus, nous remarquons que la variation de la température de transition ( $T_t$ ) est fortement corrélée au rétrécissement (ou à l'élargissement) du gap optique :  $E_g$  augmente pour un taux de dopage inférieur ou égal à quelques pourcents et, dans le même temps,  $T_t$  est supérieure à celle observée pour le ZnO intrinsèque (autour de 390 K), alors qu'à la fois  $E_g$  et  $T_t$  diminuent pour un taux supérieur ou égal à 10 %. Un comportement de type "métallique" apparaît sur les figures 13c et 13d au voisinage de 360 K ; la diminution de cette température de transition avec le dopage peut être expliquée par l'incorporation élevée de dopants qui augmente le désordre et favorise les phénomènes d'adsorption de l'oxygène à la surface du ZnO ; ce comportement est généralement observé dans la littérature [20,21].

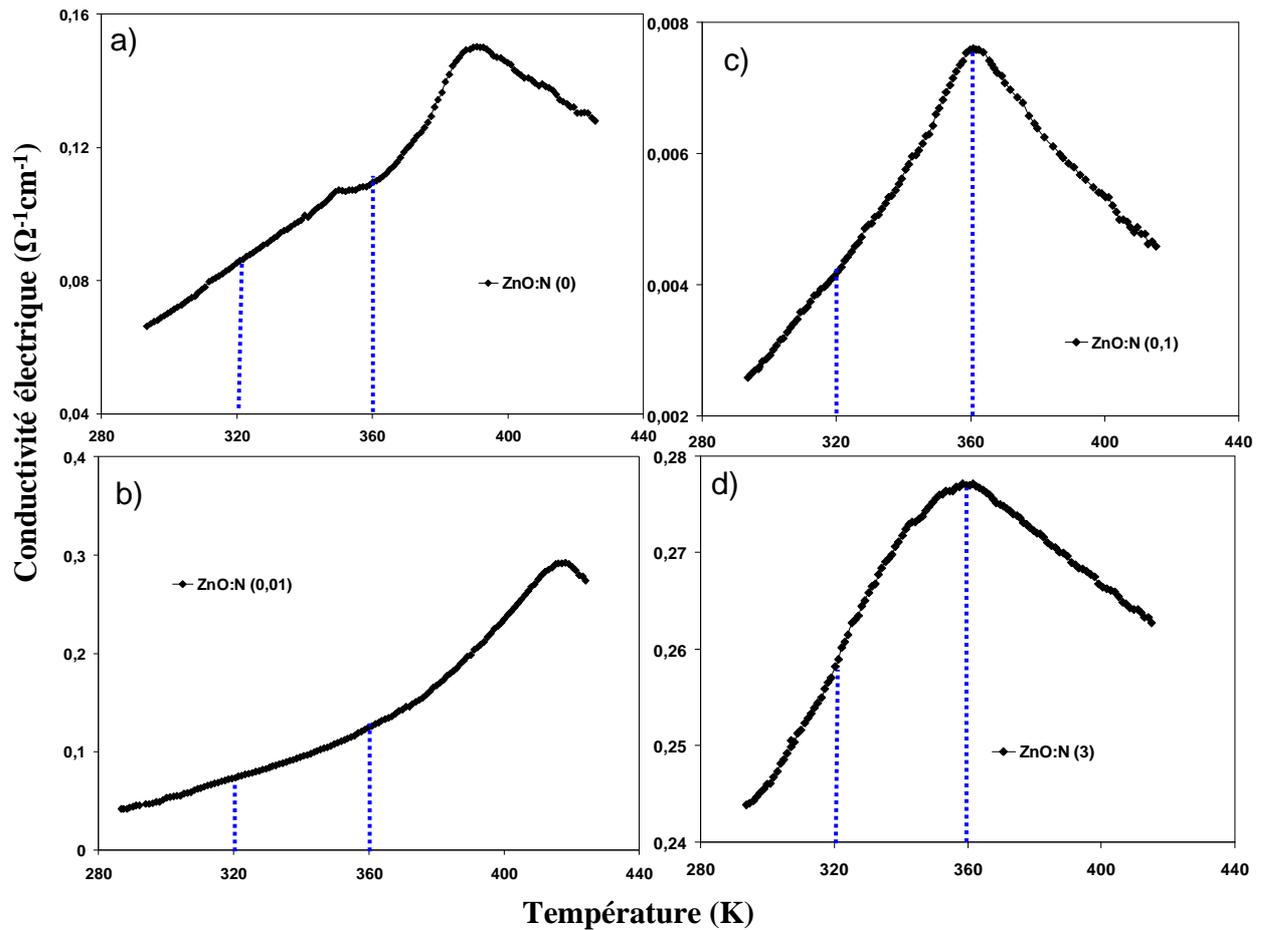


Figure 13 : Variation de la conductivité électrique en fonction de la température des couches

de ZnO non dopé et dopé : a)  $\frac{N}{Zn} = 0$  , b)  $\frac{N}{Zn} = 0,01$  , c)  $\frac{N}{Zn} = 0,1$  et d)  $\frac{N}{Zn} = 3$ .

Pour mieux observer le comportement réel du ZnO faiblement dopé à l'azote ( $\frac{N}{Zn} = 0,01$ ) et du ZnO fortement dopé à l'azote ( $\frac{N}{Zn} = 3$ ), nous avons représenté dans un même graphe la variation thermique de la conductivité électrique (figure 14).

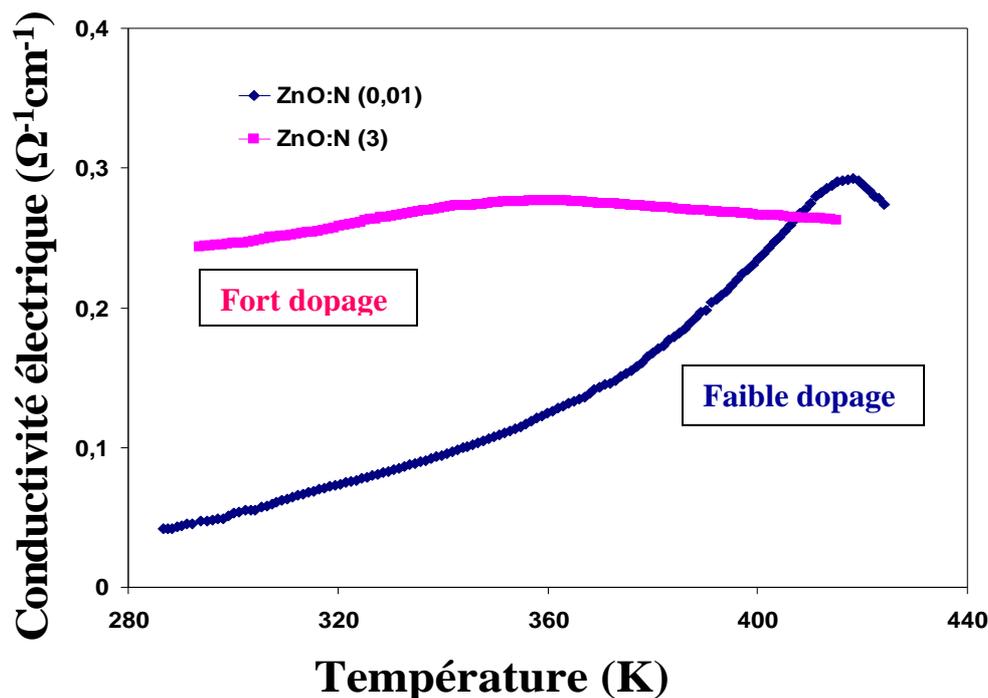


Figure 14 : Evolution en fonction de la température de la conductivité du ZnO dopé à l'azote

selon deux niveaux de dopage ( $\frac{N}{Zn} = 0,01$  et  $\frac{N}{Zn} = 3$ ).

## II.5. Utilisation d'un co-dopage : ZnO:In dopé à l'azote.

L'étude sur le co-dopage du ZnO est l'objet de multiples recherches comme nous l'avons indiqué dans le chapitre I, et conduit à des nombreuses controverses. En effet, si certains mettent en évidence d'excellentes propriétés de conduction et de transparence à partir d'un co-dopage de deux éléments de natures différentes [37, 38, 39, 40], d'autres au contraire n'observent que peu d'amélioration. Ici, nous proposons de doper le ZnO à l'aide de l'azote (type p) à partir du ZnO:In (type n). Ce type de co-dopage du ZnO:In:N a pour but d'inverser la nature du semi-conducteur (de n vers p), de tels travaux ont déjà été élaborés en utilisant des techniques comme l'IBED (Ion Beam enhanced-deposition) ou l'USP (Ultrasonic Spray Pyrolysis). Pour notre part, nous nous proposons d'élaborer des films de ZnO co-dopés à partir de la technique de pyrolyse en spray, les principaux résultats sont résumés dans le tableau 8. Pour cette étude, nous avons bloqué le taux de dopants de l'indium à 1 % et fait varier le taux d'azote (de 0 % à 20 %), un des intérêts de ce procédé est de limiter les défauts de structure liés à l'incorporation d'un trop grand nombre de dopants comme nous l'avons observé dans le cas du dopage précédent. Les résultats les plus prometteurs sont obtenus dans le cas du dopage du ZnO:In (1 %) avec une concentration en azote de 1 % : la conductivité

augmente au moins d'un facteur  $10^3$  et le coefficient Seebeck diminue en amplitude d'un facteur 5 (tout en restant négatif) par rapport au ZnO non dopé. Ce résultat est, d'une part, important dans la mesure où les effets d'endommagements sont minimisés car nous avons réussi à limiter les taux d'incorporation de dopants à 1 %, mais d'autre part, non satisfaisant puisque le coefficient Seebeck est toujours négatif.

<b>Taux de dopage en indium et en azote</b>	<b>Conductivité (<math>\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>Seebeck (<math>\mu\text{V/K}</math>)</b>	<b><math>R_{\square}</math> (<math>\Omega/\square</math>)</b>
<b>ZnO:In:N (0 %-0 %)</b>	0,054	-281	$1,5 \cdot 10^6$
<b>ZnO:In:N (1 %-0 %)</b>	2,1	-95	$3,9 \cdot 10^4$
<b>ZnO:In:N (1 %-1 %)</b>	75	-56	$1,1 \cdot 10^3$
<b>ZnO:In:N (1 %-10 %)</b>	16	-78	$5,2 \cdot 10^3$
<b>ZnO:In:N (1 %-15 %)</b>	11	-83	$7,5 \cdot 10^3$
<b>ZnO:In:N (1 %-20 %)</b>	7	-65	$1,1 \cdot 10^4$

*Tableau 8 : Valeurs de la conductivité électrique, de la résistance carrée et du coefficient Seebeck du ZnO pour différents taux de dopage en azote.*

Pour comparer les effets des différents dopants avec les concentrations optimales, nous avons entrepris des mesures DRX du ZnO non-dopé, dopé avec l'indium (1 %), dopé avec l'azote (1 %) et co-dopé In:N (1 %-1 %). Tous les films élaborés présentent une structure polycristalline (figure 15) ; comme nous l'avons observé précédemment, les pics (002), (101) et (102) apparaissent aussi bien dans le cas du ZnO dopé à l'indium qu'à l'azote. Par contre, lors du co-dopage In:N, nous notons un changement dans l'orientation des cristaux, une phase préférentielle prédomine selon le plan de réflexion du ZnO (002). Cette orientation

préférentielle peut être liée au mélange des deux précurseurs (N et In) qui change le mode de croissance du ZnO de manière similaire aux couches non dopées. Bian et *al* [37] ont observé le même comportement où les pics secondaires ont disparu dans le cas d'un ZnO:In:N élaboré par la technique USP.

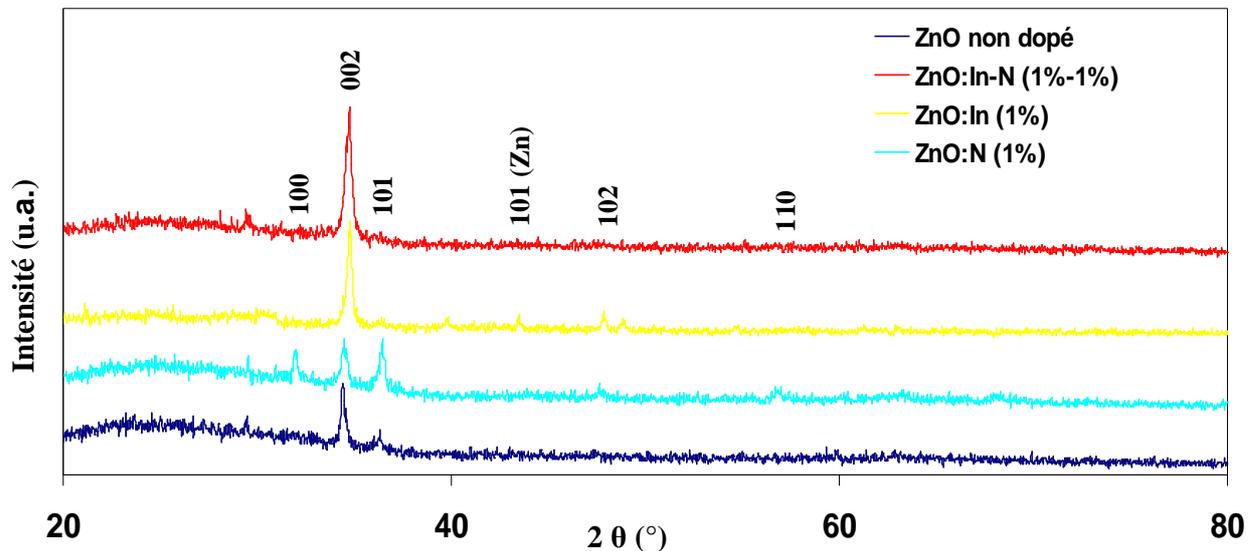


Figure 15: Images DRX de films du ZnO non dopé, dopé In (1 %), dopé N (1 %) et co-dopé In:N (1 % - 1 %).

Si la transmission optique (figure 16a) des couches de ZnO non dopé, dopé indium (1 %), dopé à l'azote (1 %) et co-dopé In:N (1 %-1 %) semble être identique dans le visible (en moyenne autour de 85 %), il n'en est pas de même pour la variation du gap optique (figure 16b), les deux effets mis en évidence précédemment sont observés : l'effet "Burstein-Moss" prédomine lorsque le ZnO est faiblement dopé avec de l'indium (1 %) ou de l'azote (1 %), par contre, dans le cas du co-dopage du ZnO:In:N (1 %-1 %), le gap diminue (on est passé de 3,24 eV pour le ZnO non dopé à 3,21 eV) avec l'ajout d'une faible quantité d'azote (1 %), ce qui montre que le rétrécissement du gap est possible pour des faibles teneurs de dopants et vérifie bien l'augmentation de la conductivité associée à une diminution du coefficient Seebeck pour le co-dopage du ZnO:In:N (1 %-1 %).

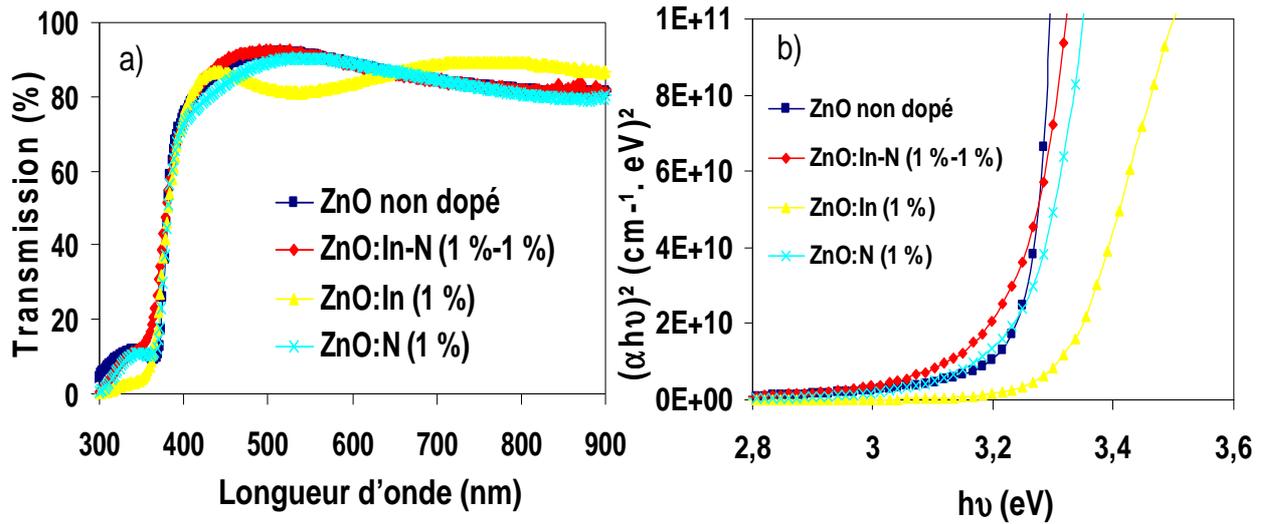


Figure 16 : a) Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde pour des couches de ZnO non dopé, dopé In (1 %), dopé N (1 %) et co-dopé In:N (1 %-1 %); b) Tracé de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie des photons pour des couches de ZnO non dopé, dopé In (1 %), dopé N (1 %) et co-dopé In:N (1 %-1 %).

Pour rendre compte des mécanismes de transport du ZnO:In:N (1 %-1 %), nous avons présenté sur la figure 17, les variations de la conductivité électrique en fonction de la température (figure 17c) et de l'inverse de la température (figure 17d). A titre de comparaison, nous avons tracé l'évolution de la conductivité électrique du ZnO:In (1 %) sur les figures 17a et 17b, afin de mettre en évidence l'effet du dopage de l'azote.

La représentation du logarithme népérien de la conductivité en fonction de l'inverse de la température permet de calculer les énergies d'activation et de préciser les mécanismes thermiquement activés dans les états localisés ou les états étendus de la bande de conduction. Pour des températures inférieures à 385 K, la variation de l'énergie d'activation diminue avec l'ajout de dopants azote dans la matrice du ZnO (sans azote,  $\Delta E = 330$  meV et avec 1 % d'azote,  $\Delta E = 165$  meV pour un même domaine de températures) et le processus thermiquement activé n'apparaît plus qu'à une température d'autant plus élevée que le dopage en azote est effectif. Par ailleurs, on peut noter l'apparition de différents mécanismes de conduction donnés par les changements de pente à 350 K et à 225 K, qui sont associés au déplacement des porteurs dans les états délocalisés de la bande de conduction extérieurs au gap de mobilité et entre états localisés. Ces comportements en fonction du dopage sont généralement observés dans les semi-conducteurs polycristallins et amorphes [26].

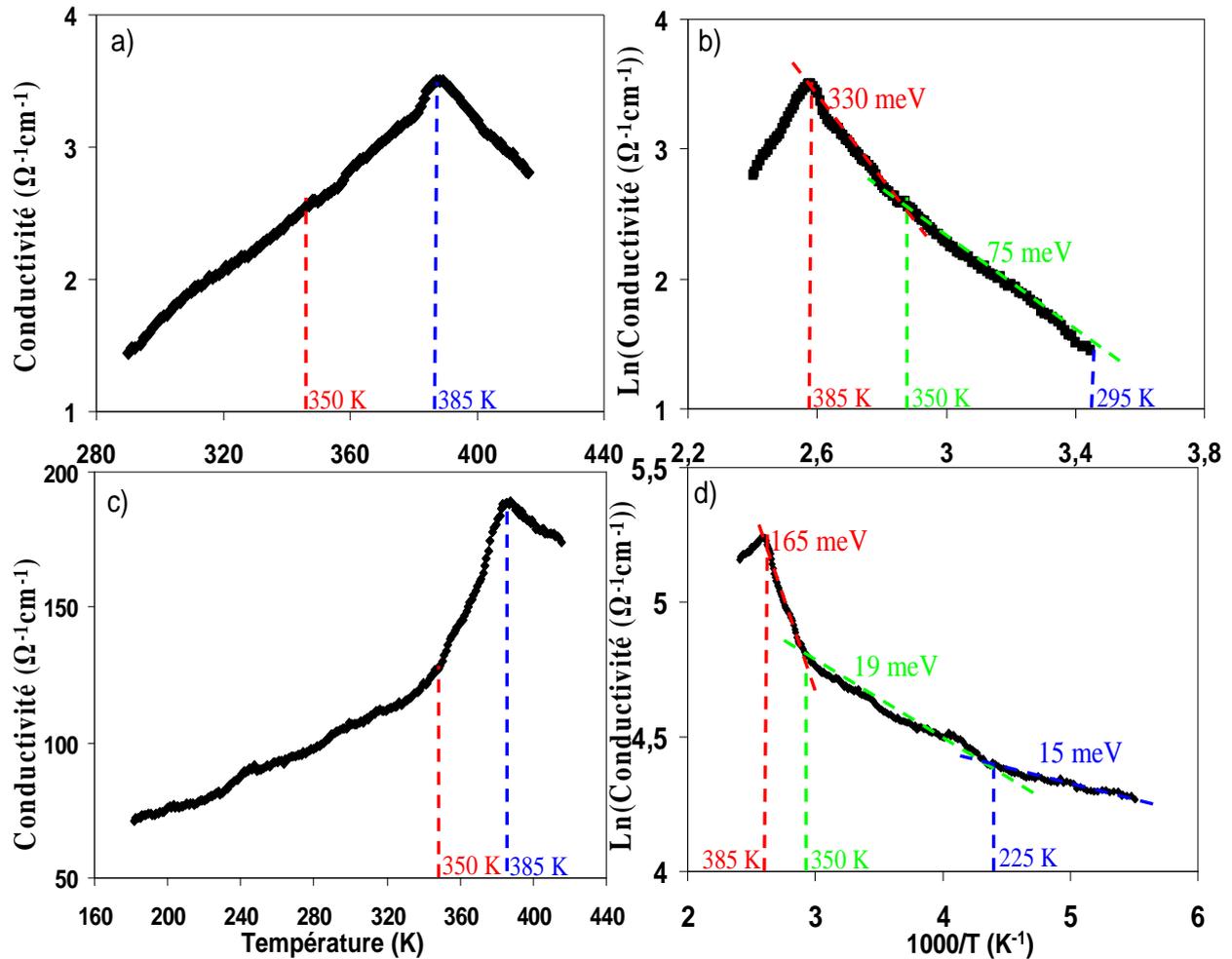


Figure 17 : a) et c) Variation de la conductivité électrique du ZnO dopé In (1 %) et co-dopé In:N (1 % - 1 %) en fonction de la température ; b) et d) Variation de la conductivité électrique du ZnO dopé In (1 %) et co-dopé In:N (1 % - 1 %) en fonction de l'inverse de la température.

L'effet d'une faible quantité d'azote (1 %) n'a aucune influence sur la température de transition qui est autour de 385 K comme cela a été déjà observé pour le ZnO non dopé dans le chapitre II. Cette transition est à nouveau confirmée par la variation du coefficient Seebeck en fonction de la température (figure 18) qui montre une augmentation du pouvoir thermoélectrique à partir de 380 K. Le fait que le pouvoir thermoélectrique augmente en amplitude tout en restant négatif laisse penser que l'oxydation du ZnO provoque une évolution de la concentration en défauts de type n, ce qui ne permet pas d'envisager l'inversion de la nature du semi-conducteur. Ces premières études sur le dopage à l'azote ou le co-dopage In:N laissent présager des difficultés quant à l'obtention de films de ZnO de type p ; les principales raisons sont liées à des effets d'auto-compensation par des défauts

(intrinsèques et extrinsèques), à une trop faible solubilité des dopants accepteurs avant dégradation (semi-conducteur dégénéré) et à des niveaux d'énergie accepteurs trop profonds à l'intérieur du gap.

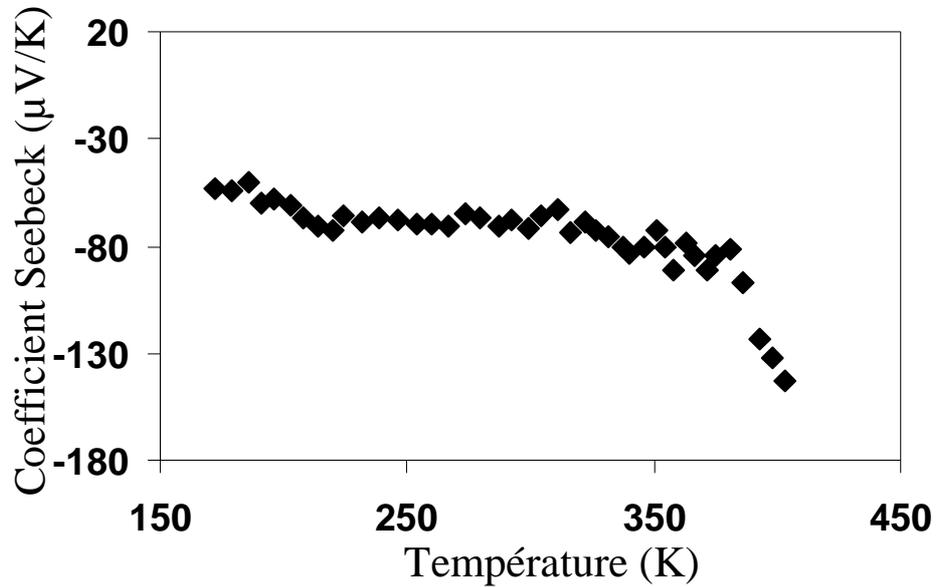


Figure 18 : Variation du coefficient Seebeck du ZnO co-dopé In:N (1 % - 1 %) en fonction de la température.

### **III. Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons présenté les propriétés physiques de couches minces de ZnO dopé au trichlorure d'aluminium, à l'acétate d'aluminium, au nitrate d'indium et à l'acétate d'ammonium ; les films ont été élaborés par pyrolyse en spray. Les études des différentes couches mettent en évidence une valeur de concentration optimale pour laquelle la conductivité passe par un maximum lorsque la concentration est de l'ordre de 1 % (dans le cas de trichlorure d'aluminium, la conductivité passe de  $0,12 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  (à 0,5 % d'Al) à  $3,5 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  (à 1%) et elle diminue de 2,1 et  $0,08 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  respectivement à 1,5 % et 2 % de concentration d'Al, dans le cas du dopage d'indium, la conductivité est autour de  $2,1 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  à 1 % et diminue jusqu'à  $0,3$  et  $0,9 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  à 0,5 % et 2 % de concentration d'indium). Enfin, des études de la conductivité électrique en fonction de la température ont été réalisées pour des films de ZnO dopé avec le taux de dopage optimal. Le but de ces études est de révéler l'existence d'une transition qui a été mise en évidence dans le chapitre II.

Nous avons ensuite présenté les études effectuées sur le co-dopage de ZnO. Ces études ont comme objectif d'obtenir une semi-conduction de type p. Seuls des semi-conducteurs de type n ont pu être obtenus ; néanmoins, ces études ont permis d'améliorer la conductivité électrique et le facteur de mérite (la conductivité électrique passe de  $0,054 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  dans le cas du ZnO non dopé à  $3,5 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  dans le cas du ZnO:Al (1 %) et atteint le maximum ( $75 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) avec le co-dopage du ZnO:In:N (1 %-1 %)).

Enfin, nous avons constaté d'après les études des propriétés de transport du ZnO non dopé, dopé et co-dopé que la température de transition varie en fonction du dopant et de sa concentration (dans le cas du ZnO non dopé, dopé In (1 %) et co-dopé In-N (1 %-1 %)), la température de transition est autour de 385 K, elle passe à 410 K dans le cas du ZnO:N (faible dopage), à 360 K dans le cas du ZnO:N (fort dopage) et dans le cas du ZnO:Al, la température de transition varie de 390 K (0,5 % et 1,5 %) à 365 K (1 %)).

### Références Bibliographiques :

---

- [1] K. H. Kim, K. C. Park, and D. Y. Ma, Structural, electrical and optical properties of aluminium doped zinc oxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering, *Journal of Applied Physics*, 1997, 81(12), p. 7764-7772.
- [2] 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 ZnO:Ga thin-film produced by r.f. sputtering at room temperature, *Thin Solid Films*, 2003, 427(1-2), p. 401-405.
- [3] 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. 281–285.
- [4] Özgüa et al, A comprehensive review of ZnO materials and devices, *Journal of Applied Physics*, 2005, 98, p 0141301.
- [5] S. Huang, Q. Xiao, H. Zhou, D. Wang, W. Jiang, Hydrothermal synthesis and conductive properties of Al-doped ZnO rod-like whiskers, *Journal of Alloys and Compounds*, 486, (2009) L24–L26.
- [6] Jin-Hong Lee, B. Park, Transparent conducting ZnO:Al, In and Sn thin films deposited by the sol–gel method, *Thin Solid Films* 426 (2003) 94–99.
- [7] R. K. Shukla, A. Srivastava, A. Srivastava, K. C. Dubey. Growth of transparent conducting nanocrystalline Al doped ZnO thin films by pulsed laser deposition, *Journal of Crystal Growth* 294 (2006) 427–431.
- [8] P. P. Sahay, R. K. Nath, Chemical Al-doped ZnO thin films as methanol sensors, *Sensors and Actuators, B*, 134 (2008), 654–659.
- [9] S. Golshahi, S.M. Rozati, R. Martins, E. Fortunato. “P-type ZnO thin film deposited by spray Pyrolysis technique: The effect of solution concentration”. *Thin Solid Films* (2009).
- [10] E. Burstein, Anomalous Optical Absorption Limit in InSb, *Phys. Rev*, 93, 632, (1954).
- [11] H. Serier, Thèse de l’Université de Bordeaux 1, n° d’ordre 3845, (2009).
- [12] B. Joseph, P. K. Manoj, V. K. Vaidyan, *Ceram. Int.* 32 (2006) 487.
- [13] G. Haache, “New figure of merit for transparent conductors”, *Journal of Applied Physics*, 47, 4096, (1976).
- [14] Nese Kavasoglu, A. Sertap Kavasoglu. Metal–semiconductor transition in undoped ZnO films deposited by spray Pyrolysis. *Physica B* 403 (2008) 2807–2810.
- [15] T. Prasada Rao, M.C. Santhoshkumar, Effect of thickness on structural, optical and electrical properties of nanostructured ZnO thin films by spray Pyrolysis, *Applied Surface Science* 255 (2009) 4579–4584.

- [16] Mihaela Girtan, G.G. Rusu, Sylvie Dabos-Seignon, Mihaela Rusu, Structural and electrical properties of zinc oxides thin films prepared by thermal oxidation, *Applied Surface Science* 254 (2008) 4179–4185.
- [17] P.P. Sahay, R.K. Nath, Al-doped ZnO thin films as methanol sensors, *Sensors and Actuators B* 134 (2008) 654–659.
- [18] V. Bhosle, A. Tiwari, and J. Narayan, Metallic conductivity and metal-semiconductor transition in Ga-doped ZnO. *APPLIED PHYSICS LETTERS* 88, 032106 \_2006.
- [19] G.G.Rusu, M. Girtan, M. Rusu, Preparation and characterization of ZnO thin films prepared by thermal oxidation of evaporated Zn thin films, *Superlattices and Microstructures* 42, (2007) 116-122.
- [20] Jingzhen Shao, Weiwei Dong, Da Li, Ruhua Tao, Zanhong Deng, Tao Wang, Gang Meng, Shu Zhou, Xiaodong Fang, Metal-semiconductor transition in Nb-doped ZnO thin films prepared by pulsed laser deposition, *Thin Solid Films* 518 (2010) 5288–5291.
- [21] Byung Du Ahn, Sang Hoon Oh, and Hyun Jae Kima, Myung Hwa Jung, Young Gun Ko, Low temperature conduction and scattering behavior of Ga-doped ZnO, *APPLIED PHYSICS LETTERS* 91, (2007) 252109.
- [22] A. G. Zabrodskii, K.N. Zinov'eva, Low temperature conductivity and metal insulator transition in compensate n-Ge, *Sov. Phys. JETP*, 59(2), (1984), 425.
- [23] A. B. Kaiser, S. C. Graham, *Synth. Met.*, 36, (1990), 367.
- [24] N.F. Mott, M. Kaveh, *Adv. Phys.*, 34, (1985), 329.
- [25] N.F. Mott, *Conduction in Non-Crystalline Materials*, Oxford Science Publications, (1993).
- [26] A. Moliton, B. Ratier, *Ann. Phys. Fr.*, 16 (1991), 305-344.
- [27] N.F. Mott, E.A. Davis, *Electronic Process in Non-Crystalline Materials*, 2ème edition, Clarendon press, Oxford, (1979).
- [28] D.K.C. MacDonald, *Thermoelectricity: an introduction to the principles*, John Wiley & Son, New York, London, (1962).
- [29] C.E. Jacome, J.C. Giraldo, Properties of ZnO thin films through percolation model *Microelectronics Journal*, 39, (2008) 1316–1317.
- [30] R. Menon, C.O. Yoon, D. Moses, A.J. Heeger, Transport in polyaniline near the critical regime of the metal-insulator transition, *Physical Review B*, 48, (1993), 685.
- [31] I. Brown, D. Altermatt, *Acta Cryst.*, B41 (1985) 244.
- [32] B. Joseph, P. K. Manoj and V. K. Vaidyan, *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 28, No. 5, August 2005, pp. 487–493.

- [33] H. Gomez, A. Maldonado, J. Palacios-Gomez, *Thin Solid Films* 1997; 293-117.
- [34] J. Wienke and A.S. Booij, *Thin Solid films* 516 (2008), p. 4508.
- [35] N.F. Mott, *Metal–Insulator Transitions*, second ed., Taylor & Francis, London, 1990.
- [36] B.L. Altshuler, A.G. Aronov, *Solid State Com.*, 30, (1979), 115.
- [37] J. M. Bian, X. M. Li, X. D. Gao, W. D. Yu, and L. D. Chen, *Deposition and electrical properties of N–In co-doped p-type ZnO films by ultrasonic spray Pyrolysis*, *Applied Physic Letters*, 4, 2004.
- [38] N. Yuan, J. Li, L. Fan, X. Wang, Y. Zhou, *Structure, electrical and optical properties of N–In co-doped ZnO thin films prepared by ion-beam enhanced deposition method*. *Journal of Crystal Growth*, 290 (2006) 156–160.
- [39] J F Kong, H B Ye, D M Zhang, W Z Shen<sup>1</sup>, J L Zhao and XML, *Temperature-dependent Raman scattering in N–In co-doped p-type ZnO thin films*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 (2007) 7471–7474.
- [40] J. Bian, X. Li, L. Chen, Q. Yao, *Chemical Physics Letters* 393 (2004) 256–259.

---

---

## **Chapitre IV**

---

---

**Caractérisation du transport des charges  
dans le pentacène par différentes méthodes  
de mesures**



## **I. Introduction :**

La maîtrise de nouveaux matériaux a toujours constitué un événement important tant sur le plan scientifique que technologique. Ainsi, les polymères conjugués et les petites molécules organiques sont très vite apparus prometteurs dans la préparation de dispositifs tels que les diodes électroluminescentes, les transistors à effet de champ et les cellules photovoltaïques. Cependant, la mobilité dans les polymères demeure très faible comparée à celle de leurs homologues inorganiques cristallins. La mise en œuvre de phases cristallines, quant à elle, s'avère difficile en raison de la formation de joints de grain, défauts de structure des films minces obtenus avec ce type de matériau désordonné à grande échelle, qui interrompent le transport des charges, ce qui impose bien souvent aux charges de se déplacer par sauts entre les différents domaines du matériau. On peut tout de même, dans le cas des petites molécules, obtenir des structures plus ordonnées que celles des polymères. Dans ce cas, les valeurs des mobilités peuvent atteindre le  $\text{cm}^2/\text{V.s}$ , grandeur comparable à celle du silicium amorphe, ce qui veut dire que la mobilité dépend fortement de la structure organisée ou non du matériau.

La caractérisation des propriétés de transport de charges des matériaux semi-conducteurs organiques, avec notamment la détermination de la mobilité des porteurs de charges, constitue un point-clef dans l'étude de ces matériaux et permet d'évaluer leurs potentialités relatives en tant que couches actives dans des dispositifs optoélectroniques. Parmi les méthodes de mesures de mobilité communément utilisées pour les polymères ou les petites molécules, on peut citer le temps de vol (TOF), le transistor à effet de champ (FET) et la conductivité micro-onde résolue en temps (PR-TRMC).

Ici, nous proposons de confronter différentes techniques complémentaires dans la détermination de la mobilité de charges dans les films de pentacène qui nous permettront de comparer les différentes valeurs obtenues, d'une part, par une méthode de référence (FET), et d'autre part, par des procédés moins explorés qui sont la mesure du courant limité par la charge d'espace (SCLC) et la spectroscopie d'impédance. Cette dernière technique de mesure repose sur un appareillage classique et elle a déjà été employée avec succès dans le cas d'un semi-conducteur organique conventionnel, l'Alq3 [1, 2]. De plus, elle est basée sur une

analyse diélectrique en fonction de la fréquence où l'on sépare les pertes dues aux charges libres des pertes diélectriques d'origine dipolaire (l'origine des dipôles est due à des électrons piégés); la conductivité résultante fait alors intervenir deux composantes : une composante continue et une composante alternative associée à la relaxation dipolaire. La composante continue est obtenue par extrapolation de la valeur de la permittivité à la fréquence nulle dans la représentation des pertes diélectriques en fonction de la fréquence ; ainsi, il est aisé de remonter à la valeur de la mobilité. Il est également facile de déterminer la mobilité à partir d'une caractéristique courant-tension dans le cas où le régime SCLC (courant limité par la charge d'espace) est mis en évidence expérimentalement; dans ce cas, la courbe obtenue obéit à la loi de Mott-Gurney (loi en  $V^2$ ) et la représentation  $\text{Log } J = f(\text{Log } V)$  permet d'obtenir la valeur de la mobilité.

## **II. Préparation des échantillons**

Quelles que soient les méthodes de caractérisation utilisées pour les différentes couches organiques, les films seront pris en sandwich entre deux électrodes, l'une en oxyde d'indium et d'étain (ITO) et l'autre en aluminium (Al).

### **II.1. L'anode : ITO**

L'oxyde d'indium et d'étain (ITO) déposé sur un substrat de verre a été fourni par la société Visiontek avec une épaisseur de 150 nm ; sa résistance carrée est de  $12 \Omega/\square$  et sa transmittance est de l'ordre de 89 % en moyenne dans le visible. Les substrats ont une surface de  $144 \text{ mm}^2$  et une épaisseur de 1,1 mm (figure 1a).

#### **II.1.1. Gravure de l'ITO**

La gravure de l'ITO permet, d'une part, d'éviter les courts-circuits entre les deux électrodes (ITO et Al) lors de la prise de contact par pointe et, d'autre part, d'obtenir un bon contact électrique au niveau de l'Al. En effet, le film d'aluminium n'est pas très adhérent sur le verre, il est sensible à la moindre rayure lors de la prise de contact par pointe. La gravure de l'ITO d'une bande de 2 mm (figure 1b) s'est effectuée en recouvrant les échantillons de deux couches de vernis (excepté la partie à graver), puis en les plongeant dans un bain d'acide

chlorhydrique. La gravure permet d'isoler deux bandes (figure 1c): une bande qui sert d'anode, l'autre qui sert à la prise de contact de la cathode lors des tests sous pointes.

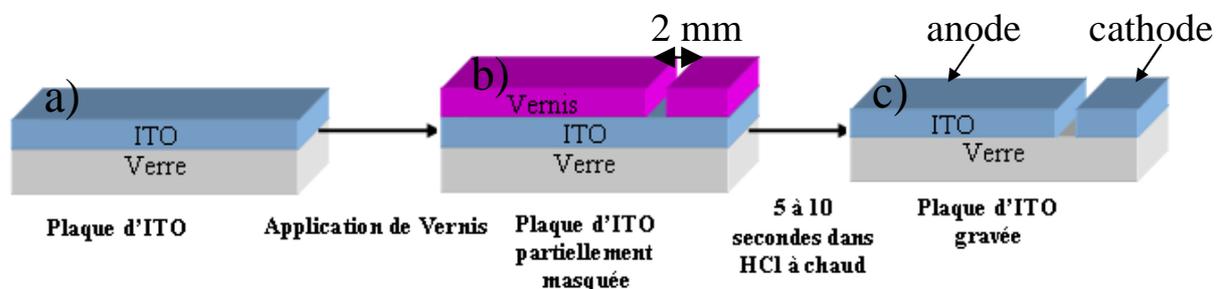


Figure 1: *Étape de gravure de l'ITO.*

### **II.1.2. Nettoyage de l'ITO**

Le nettoyage de l'ITO est nécessaire pour obtenir des surfaces reproductibles et optimisées en terme de travail de sortie [3]. La procédure utilisée dans notre laboratoire est la suivante : la surface de l'ITO est dégraissée et nettoyée de ses impuretés par deux bains successifs dans l'acétone puis l'éthanol sous ultrasons pendant 10 minutes chacun. L'échantillon est ensuite rincé avec de l'eau désionisée pendant 15 minutes puis séché sous un flux d'azote.

## **II.2. Matériau organique utilisé**

### **II.2.1. Le pentacène : Pn**

Le pentacène (Pn) est un semi-conducteur de type p, appartenant à la famille des hydrocarbures aromatiques polycycliques et formé de cinq noyaux benzéniques. C'est une molécule conjuguée dont le mode d'assemblage dans l'état solide conduit à des matériaux très ordonnés pouvant aller jusqu'au monocristal [4]; c'est un matériau prometteur dans la réalisation de transistor à effet de champ organique car il présente des propriétés de transport intéressantes (avec des mobilités pouvant être supérieures à  $1 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ ). Cette molécule a été présentée dans le chapitre I.

### **II.2.2. Dépôt en phase vapeur**

Le dépôt du pentacène est réalisé par évaporation sous vide dans un bâti dédié à ce type d'application (figure 2). Sa constitution autorise le dépôt in-situ de quatre matériaux organiques différents par effet Joule. Le système est classiquement équipé d'une unité de pompage constituée d'une pompe à palette primaire et d'une pompe turbo moléculaire performante (débit 400 l/s pour H<sub>2</sub>) permettant d'obtenir un vide de l'ordre de 2.10<sup>-6</sup> mbar. Après évaporation, il va ensuite se condenser en particulier sur le substrat en formant un film homogène dont l'épaisseur est contrôlée avec une balance à quartz.

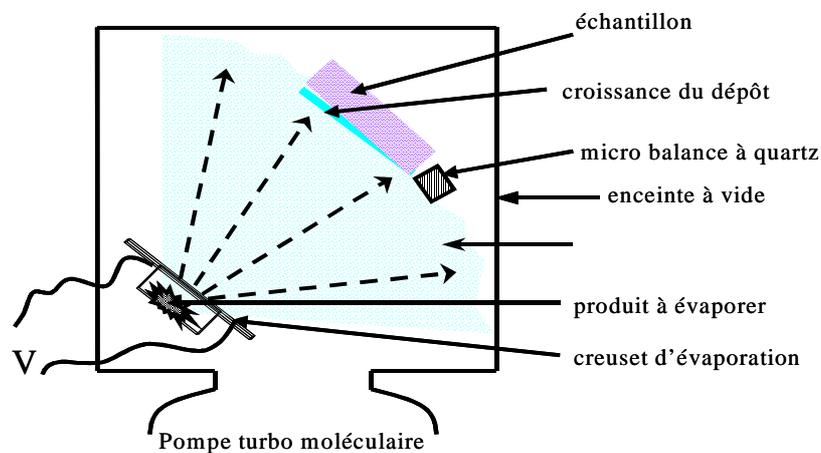


Figure 2: Procédé de dépôt par évaporation.

Le support d'échantillons est constitué d'un disque d'aluminium dans lequel sont découpés quatre trous carrés, de la taille d'un échantillon (144 mm<sup>2</sup>). Ce support est associé à un cache qui permet de déposer un matériau organique sur un ou plusieurs échantillons simultanément, ce qui apporte un gain de temps non négligeable.

### **II.3. La cathode**

En ce qui concerne les dépôts des cathodes en aluminium de 100 nm à 200 nm d'épaisseur, ils ont été réalisés par le même procédé que la couche organique, le dépôt en phase vapeur. Le dépôt d'aluminium a été effectué à travers un masque de géométrie circulaire comme indiqué sur la figure 3 qui présente la configuration des échantillons pour les tests électriques et diélectriques de la mesure de la mobilité.

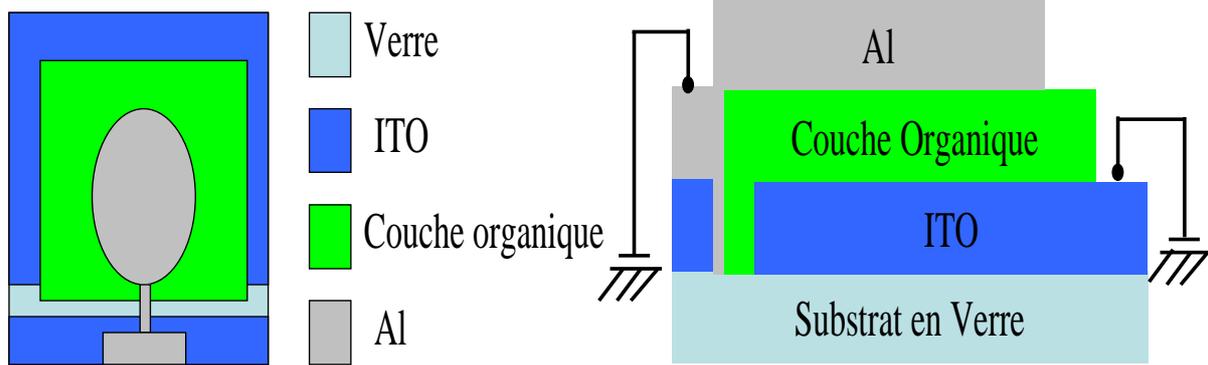


Figure 3 : Schéma de la configuration des échantillons pour l'étude de la mobilité.

### **III. Description des bancs expérimentaux de caractérisations :**

#### **III.1. Banc expérimental pour les mesures diélectriques:**

Le banc de mesure (figure 4) pour la caractérisation diélectrique est composé principalement de :

- Un analyseur d'impédance HP 4284A (pont RLC) fonctionnant dans la gamme de fréquences de 20 Hz à 1 MHz, relié aux deux électrodes de l'échantillon.
- Un multimètre scanner Keithley de type 199 pour déterminer la température de l'échantillon.
- Un Alternostat pour chauffer l'échantillon.
- Un ordinateur équipé d'une interface de type IEEE permettant de piloter les appareils de mesure (analyseur d'impédance et multimètre).
- Une cellule de mesure dans laquelle est inséré l'échantillon (cellule de mesure identique à celle que nous avons utilisée pour les propriétés de transport de l'ITO et du ZnO dans le chapitre II) ; ce dernier est pris en sandwich entre les deux électrodes (Al et ITO) afin de former un condensateur plan (figure 3).

Le banc des caractérisations est relié à l'ordinateur via une interface IEEE. Les deux électrodes de test du pont HP, qui vont servir simultanément à appliquer un champ électrique alternatif et continu, sont directement reliées à la cellule de mesure (par câble avec fiches BNC).

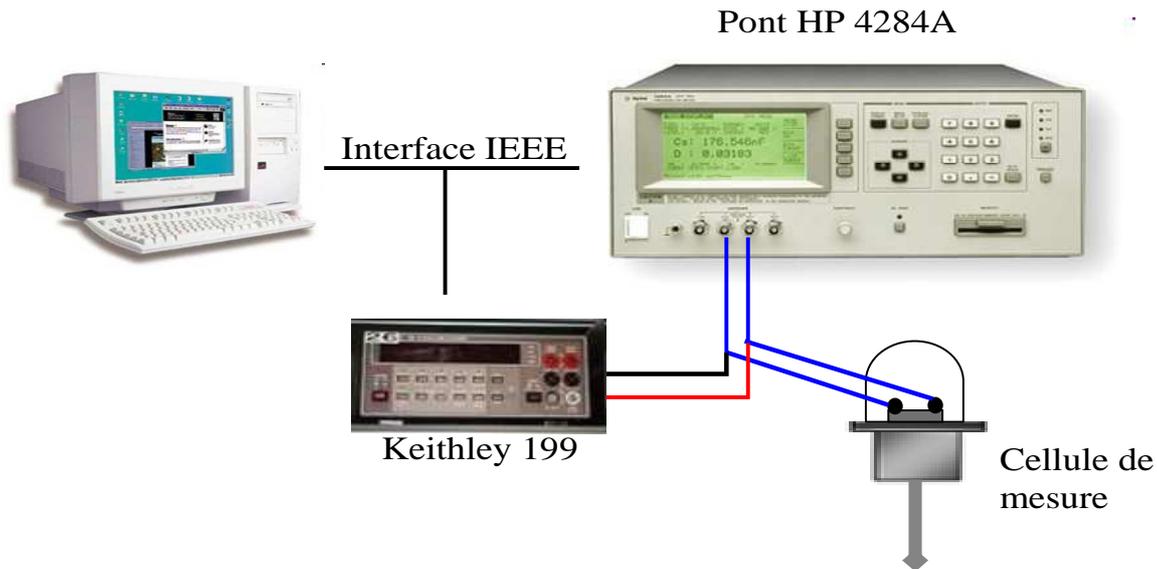


Figure 4 : Banc de caractérisation diélectrique.

Pour cette étude, nous avons développé un programme sous LabVIEW, qui permet de programmer les différents appareils cités ci-avant et permet de sauvegarder les valeurs pour l'ensemble des fréquences balayées pour chaque température et chaque tension de polarisation fixées. Ainsi, l'acquisition des données nous permettra de représenter par exemple la partie imaginaire de l'impédance en fonction de sa partie réelle, paramétrée en température (entre 170 K et 390 K) et pour une tension de polarisation donnée (entre 0 V et 16 V).

### **III.2. Banc expérimental pour les mesures électriques : $I = f(V)$**

Pour déterminer la mobilité par la mesure du courant limité par la charge d'espace, nous avons utilisé le banc expérimental ci-dessous (figure 5).

Ce banc de caractérisation est composé des éléments suivants :

- Un électromètre Keithley 617, pour mesurer l'intensité  $I$  du courant dans la diode.
- Une source Thurlby Thandar Instruments (TTI) de type PL330P pour appliquer la tension et permettant d'obtenir une tension maximale de 30 V.
- Un ordinateur équipé d'une interface de type IEEE permettant de contrôler la source de tension TTI et de relever l'intensité  $I$ .

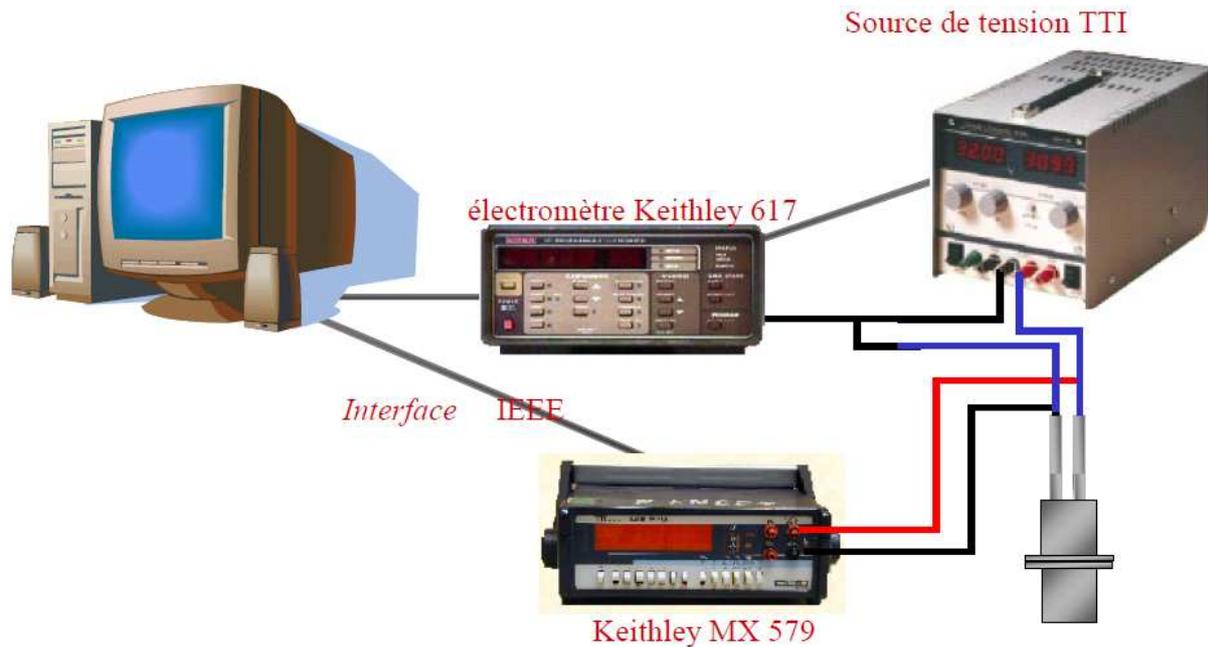


Figure 5 : Banc de caractérisation électrique.

Un logiciel a été développé au laboratoire, à partir des langages Visual Basic et C++, afin de mesurer l'intensité en fonction de la tension.

### **III.3. Principe de la mesure de spectroscopie d'impédance**

Les mesures d'impédance ont été effectuées avec un pont RLC (HP4284A) fonctionnant entre 20Hz et 1MHz pour déterminer la capacité  $C_p$  et la résistance  $R_p$  du film à caractériser. Cet analyseur d'impédance dispose de deux schémas électriques équivalents correspondant à un mode parallèle (une résistance  $R_p$  en parallèle avec une capacité  $C_p$ ) et à un mode série (une résistance  $R_s$  en série avec une capacité  $C_s$ ). Ayant de faibles valeurs de capacités, nos échantillons sont plus adaptés à une mesure en mode parallèle.

Les valeurs  $R_p$  et  $C_p$  nous permettent d'obtenir l'impédance électrique  $Z(\omega)$  d'un échantillon pris en sandwich entre deux électrodes métalliques, elle est donnée par la relation :  $Z(\omega) = U/I$  où  $U$  est la tension sinusoïdale appliquée ( $U = U_0 \exp(j\omega t)$ ) et  $I$  le courant sinusoïdal résultant ( $I = I_0 \exp(j(\omega t + \Phi))$ ), telle que :

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R_p} + jC_p \omega,$$

$$\text{soit } Z(\omega) = \frac{R_p}{(1 + R_p^2 C_p^2 \omega^2)} - j \frac{R_p^2 C_p \omega}{(1 + R_p^2 C_p^2 \omega^2)} = \text{Re}(Z) + j \text{Im}(Z) = Z' + jZ''.$$

Il est toutefois trop élémentaire de représenter un diélectrique par un circuit parallèle (Rp//Cp) dans lequel Rp serait une simple résistance. Il existe d'autres types de représentation des circuits équivalents [5] pour tenir compte du comportement réel d'un diélectrique comme nous le verrons ultérieurement.

Le schéma qui est généralement retenu pour représenter le système électrodes-matériaux est donné ci-après (figure 6). Le comportement caractéristique de ce schéma est décrit par un demi-cercle parfait dans la représentation de Cole et Cole ( $Z'' = f(Z')$ ). Une autre représentation possible de la réponse d'un matériau à un courant alternatif est la permittivité  $\varepsilon(\omega)$  ( $\varepsilon(\omega) = \frac{1}{j\omega C_0 Z(\omega)}$  où  $C_0$  est la capacité de la cellule à vide). C'est ce dernier formalisme que nous utiliserons dans la détermination de la mobilité par spectroscopie.

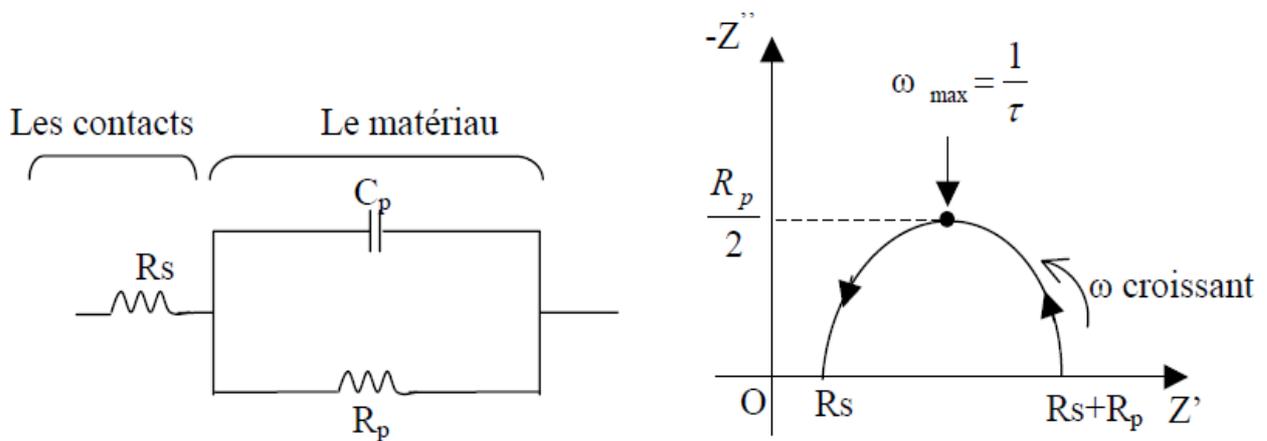
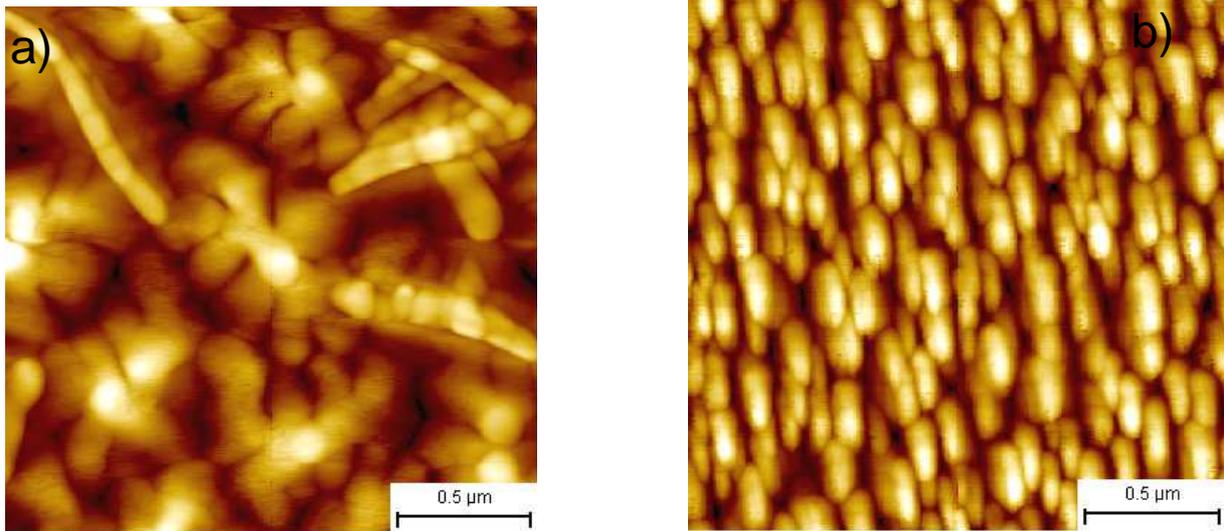


Figure 6 : Représentation du comportement caractéristique du schéma électrique composé d'une résistance  $R_s$  en série avec une résistance  $R_p$  qui est en parallèle avec une capacité  $C_p$ .

## **IV. Détermination de la mobilité du pentacène par différentes méthodes :**

La mobilité ( $\mu$ ) est généralement déterminée par des mesures de temps de vol ou à partir de la caractérisation d'un transistor FET. Ici, nous nous proposons de comparer différentes méthodes de mesure de la mobilité dans le cas d'un matériau d'école, le pentacène. Nous allons confronter les valeurs de  $\mu$  obtenues, d'une part, par la méthode par effet de champ (FET) où  $\mu$  dépend de la tension de grille du transistor, et d'autre part, par des méthodes plus simples à mettre en œuvre du point de vue technologique, la caractérisation  $J = f(V)$  et la spectroscopie d'impédance.

Avant de déterminer la mobilité par différentes méthodes, il est primordial de connaître le mode de croissance du pentacène en fonction du type de support. En effet, dans le cas d'un transistor, le pentacène (de l'ordre de 50 nm) est déposé sur une couche de PMMA (qui lui-même est déposé sur du verre recouvert d'une couche d'ITO), alors que pour les autres méthodes (spectroscopie d'impédance et courant limité par la charge d'espace : SCLC), la croissance du pentacène (de l'ordre de 150 nm) s'est effectuée sur une couche d'ITO déposé sur du verre. Par conséquent, nous avons analysé par AFM et par diffraction de rayons X ces deux épaisseurs de films de pentacène déposées sur un substrat de verre recouvert soit d'une bicouche PMMA/ITO, soit d'une couche d'ITO. Les images AFM des films de pentacène déposés sur ces deux supports sont représentées sur la figure 7. La structure du pentacène observée sur la figure 7a montre des amas de grains sous une forme dendritique avec des grains bien interconnectés les uns aux autres, généralement ce mode de croissance favorise le transport de charges [6]. Par contre, lorsque la croissance d'un film de pentacène s'effectue directement sur une couche d'ITO (figure 7b), on observe des grains de taille assez homogène, mal connectés entre eux, ce qui peut entraver la conduction des charges.



*Figure 7 : Images AFM 2D (2  $\mu\text{m}$  x 2  $\mu\text{m}$ ) pour un film de pentacène a) d'une épaisseur de 50 nm déposé sur un substrat de PMMA (1  $\mu\text{m}$ ) / ITO (150 nm) / verre et b) d'une épaisseur de 150 nm déposé sur un substrat d'ITO (150 nm) / verre.*

Des mesures de diffraction de rayons X de ces couches ont été représentées sur la figure 8; cette analyse a permis de vérifier que les couches de pentacène sont bien orientées et organisées, et par conséquent polycristallines, on retrouve les plans diffractant des principales phases. La phase de film fin présente un pic à  $2\theta = 5,72^\circ$  et elle est largement prépondérante, ce qui est cohérent avec les données de la littérature [7]. L'élargissement des pics pour le film de pentacène déposé sur la structure PMMA/ITO/verre s'explique principalement par une épaisseur de pentacène plus faible (50 nm). A partir de ces premières caractérisations morphologique et structurale de couches de pentacène, nous pouvons envisager des différences importantes au niveau du transport des charges.

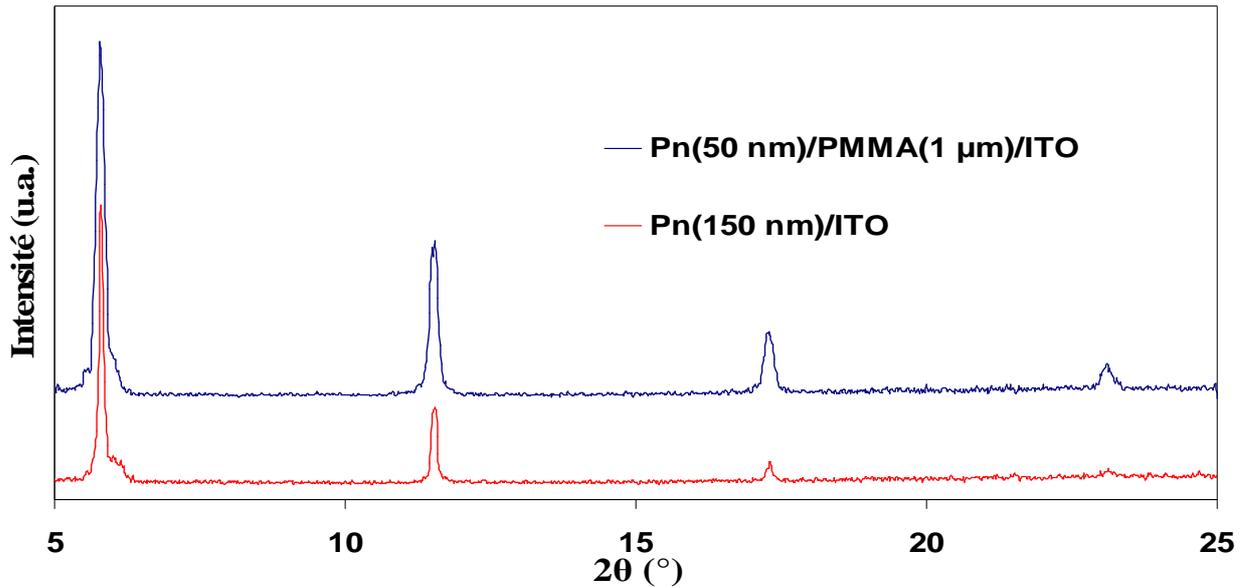


Figure 8: Images DRX pour un film de pentacène d'une épaisseur de 50 nm déposé sur un substrat de PMMA (1 µm) / ITO (150 nm) / verre et d'une épaisseur de 150 nm déposé sur un substrat d'ITO (150 nm) / verre.

#### **IV.1. Détermination de la mobilité à partir d'un FET**

Dans le cas de la mesure par effet de champ, la préparation de l'échantillon dans une configuration FET en géométrie « top contact » (par exemple) nécessite de nombreuses étapes d'élaboration délicates, notamment une longueur et une largeur de canal ajustées aux performances du composant et qui ont fait l'objet de nombreuses études antérieures [8, 9, 10, 11]. Dans ce paragraphe, nous ne décrivons que la structure d'un transistor organique à effet de champ (figure 9) avec ses paramètres caractéristiques de longueur ( $L = 50 \mu\text{m}$ ) et de largeur ( $W = 4 \text{ mm}$ ) de canal puisque les rappels nécessaires au fonctionnement du transistor ont été présentés dans l'annexe A. Le transistor est constitué de l'empilement successif d'une couche d'ITO (électrode de grille), recouverte d'une couche de polyméthylméthacrylate (PMMA) d'épaisseur  $1 \mu\text{m}$  (isolant de grille) puis d'une couche de pentacène de  $50 \mu\text{m}$  ; cet empilement correspond à une structure MIS (Métal-Isolant-Semi-conducteur).

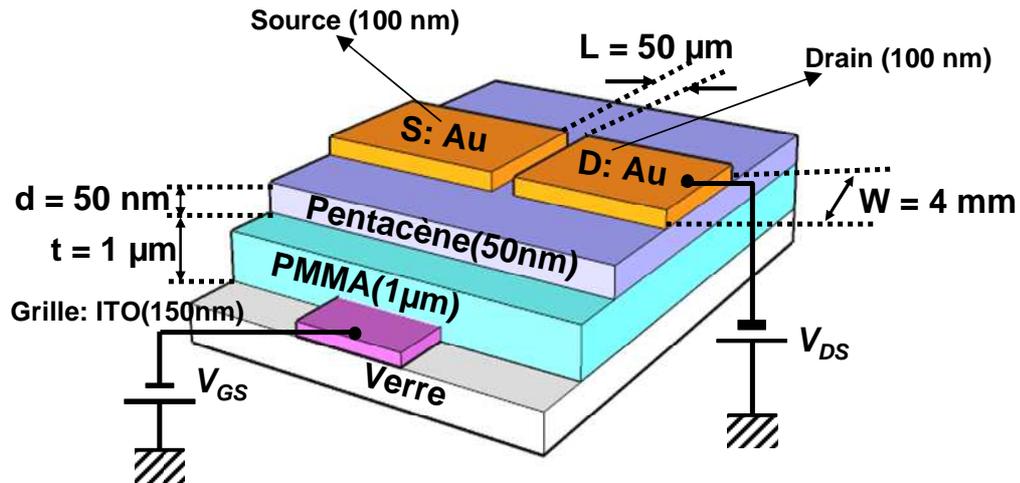


Figure 9 : Transistor organique en géométrie « top contact » ( $L$  : longueur du canal,  $W$  : largeur du canal,  $d$  : épaisseur du semiconducteur et  $t$  : épaisseur du diélectrique).

Nous reportons sur la figure 10 les mesures de la mobilité du pentacène obtenues lors d'études antérieures [8] qui nous serviront de référence pour la suite de nos travaux. Les valeurs de mobilité sont données dans le régime linéaire (à  $V_{ds} = -5$  V) et de saturation (à  $V_{ds} = -30$  V) en fonction de la tension de grille (entre -10 V et -35 V).

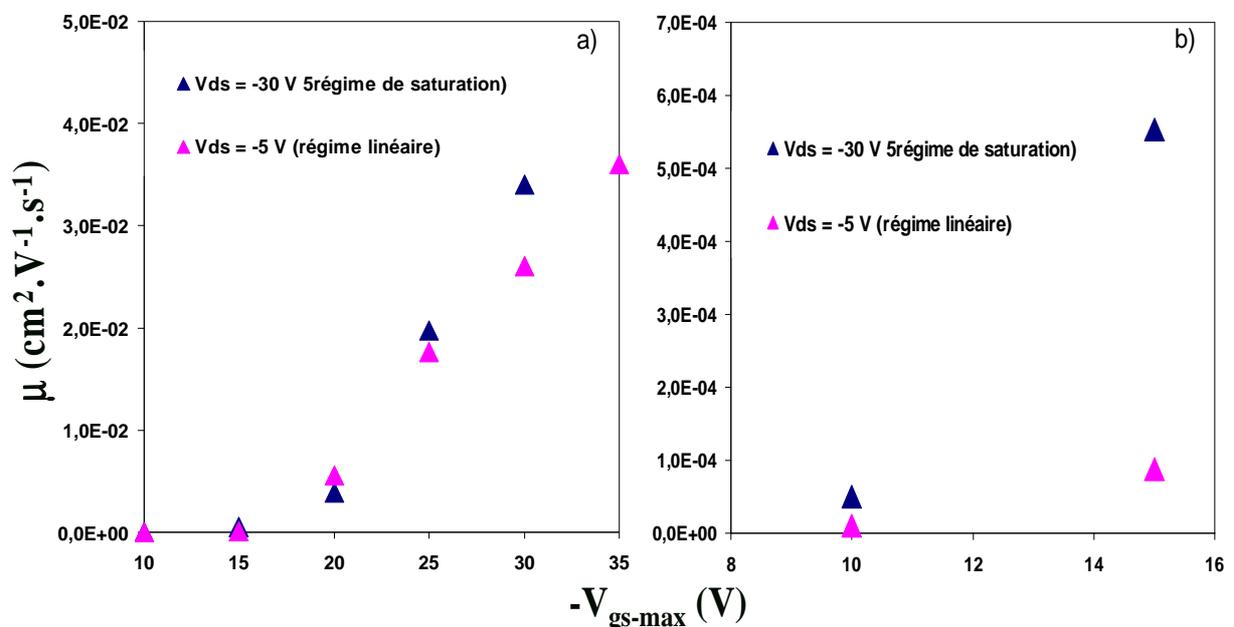


Figure 10 : a) Variation de la mobilité dans le régime linéaire et de saturation en fonction de la tension de grille  $V_{gs-max}$  d'un transistor à base de pentacène (50 nm).

b) Zoom de la variation de la mobilité entre -8 V et -16 V.

Comme nous pouvons l'observer sur la figure 10, la mobilité dépend de la tension de grille  $V_{gs}$  ; par conséquent, les valeurs de mobilité sont à considérer avec précaution par une telle détermination. Pour les deux régimes, les mobilités du pentacène sont sensiblement du même ordre de grandeur : elles varient entre  $3.10^{-5}$  et  $5.10^{-5}$   $\text{cm}^2/\text{V.s}$  pour  $V_{gs-\text{max}} = -10$  V et  $3,5.10^{-2}$   $\text{cm}^2/\text{V.s}$  pour  $V_{gs-\text{max}} = -35$  V ; soit un facteur 1000 quand le champ électrique est multiplié par 3.

## **IV.2. Détermination de la mobilité à partir de la caractérisation $J = f(V)$ dans le régime SCLC (courant limité par la charge d'espace)**

Pour cette étude, nous avons réalisé une structure sandwich (ITO / Pn / Al) dans laquelle nous avons inséré une couche de pentacène (150 nm) entre une anode (ITO) et une cathode (Al). Le tracé de la caractéristique de la densité de courant en fonction de la tension ( $J = f(V)$ ) en échelles logarithmiques, nous a permis de distinguer quatre zones de tension; dans les matériaux organiques, 3 ou 4 régions apparaissent généralement et ces mécanismes sont aujourd'hui bien identifiés dans la littérature [12,13]. En ce qui concerne le pentacène, on peut discerner 4 régimes (figure 11) :

- le premier dit ohmique dû à des porteurs libres résiduels qui ne font pas intervenir des niveaux pièges a priori (région I pour  $V < 0,5$  V),
- le second décrit par le courant limité par la charge d'espace (SCLC pour Space Charge Limited Current) avec pièges, les porteurs injectés se répartissent entre porteurs libres et piégés ; ce qui fait qu'en moyenne, ils présentent une mobilité effective ( $\mu_{\text{eff}} = \theta_n \mu$  avec  $\theta_n < 1$ ) (région II : pour  $0,5$  V  $< V < 1,2$  V),
- le troisième donné par le courant limité par le remplissage des pièges (TFLC pour Trap Filled Limited Current), qui suit une loi proportionnelle à  $\frac{V^{m+1}}{d^{2m+1}} \frac{V^{2m+1}}{d^{2m+1}}$  où  $d$  représente l'épaisseur du film (région III pour  $1,2$  V  $< V < 2,4$  V),
- et pour finir, le régime SCLC quand tous les pièges sont remplis ; dans ce cas, la loi SCLC sans pièges est observée avec une pente égale à 2 dans la représentation en échelles logarithmiques de la densité de courant en fonction de la tension (région IV pour  $10$  V  $> V > 2,4$  V).

Cependant, un régime supplémentaire peut être observé au delà de 10 V lorsque le courant sature, on assiste à la transition de la loi SCLC vers une loi qui peut être gouvernée par un autre mécanisme [13]. En fait, la caractéristique  $J(V)$  présente trois tensions de transition  $V_{\Omega}$  qui correspond à l'intersection de la loi ohmique avec la loi SCLC sans pièges (déterminée par  $J_{\Omega} = J_{SCL}$  : lois indiquées sur la courbe 12),  $V_{\Omega}(\theta_n)$  entre le régime de conduction ohmique (région I) et le régime SCLC avec pièges (région II) et  $V_{TFL}$  lorsque tous les pièges sont remplis (on retrouve le régime SCLC : région IV).

La figure 11 résume donc les mécanismes qui se produisent en présence de pièges dans le pentacène déposé par évaporation thermique ; de plus la connaissance des tensions de transition ( $V_{\Omega}$  et  $V_{TFL}$ ) permet de déterminer la densité  $n_0$  des porteurs générés thermiquement aux très basses tensions et la concentration de pièges  $N_t$  (plus  $V_{TFL}$  sera élevée, plus  $N_t$  sera importante). Pour déterminer  $n_0$ , on considère que la mobilité qui intervient dans les lois  $J_{\Omega}$  et  $J_{SCL}$  est la même car les densités de courant correspondent à un transport sans pièges (aucun piège rempli pour  $J_{\Omega}$  et tous les pièges pleins pour  $J_{SCL}$ ), ce qui conduit à écrire que  $(J_{\Omega})_{V=V_{\Omega}} = (J_{SCL})_{V=V_{\Omega}}$ . Cette égalité permet d'en déduire le nombre de porteurs  $n_0$  par la relation :

$$n_0 = \frac{9}{8} \frac{\epsilon \epsilon_0}{qd^2} V_{\Omega} \text{ où } \epsilon \text{ est la constante diélectrique et } d \text{ l'épaisseur du film de pentacène.}$$

Avec  $\epsilon = 4$ ,  $d = 150 \text{ nm}$  et  $V_{\Omega} = 2.10^{-2} \text{ V}$ , on obtient une densité de porteurs de l'ordre de  $2.2.10^{20} \text{ m}^{-3}$ .

En ce qui concerne la détermination de la densité de pièges  $N_t$ , on utilise l'équation de Poisson ( $\frac{dE_{TFL}}{dx} = -\frac{qN_t}{\epsilon \epsilon_0}$ ) avec  $E_{TFL}$  le champ correspondant à  $V_{TFL}$ . L'intégration de cette équation nous donne directement l'expression de  $V_{TFL}$  :

$$V_{TFL} = \frac{qN_t d^2}{2\epsilon \epsilon_0} \quad \text{et} \quad N_t = \frac{2\epsilon \epsilon_0 V_{TFL}}{qd^2}$$

avec  $\epsilon = 4$ ,  $d = 150 \text{ nm}$  et  $V_{TFL} = 2,4 \text{ V}$ , on obtient une concentration de pièges de l'ordre de  $2.10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ; cette valeur est en accord avec d'autres travaux rapportés par Voz et al [14] et Y. S. Yang et al [15] dans le cas de films de pentacène obtenu par évaporation.

Pour finir, nous avons calculé la mobilité à partir du tracé expérimental dans la région IV qui obéit à la loi:

$$J_{SCL} = \frac{9}{8} \epsilon \epsilon_0 \mu \frac{V^2}{d^3}$$

Ainsi, la représentation en échelle logarithmique de la densité de courant en fonction de la tension pour une structure ITO / Pn / Al nous permet aisément d'en déduire la valeur de la mobilité  $\mu$  dans le régime SCLC de la région IV, qui est de l'ordre de  $1,7.10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ .

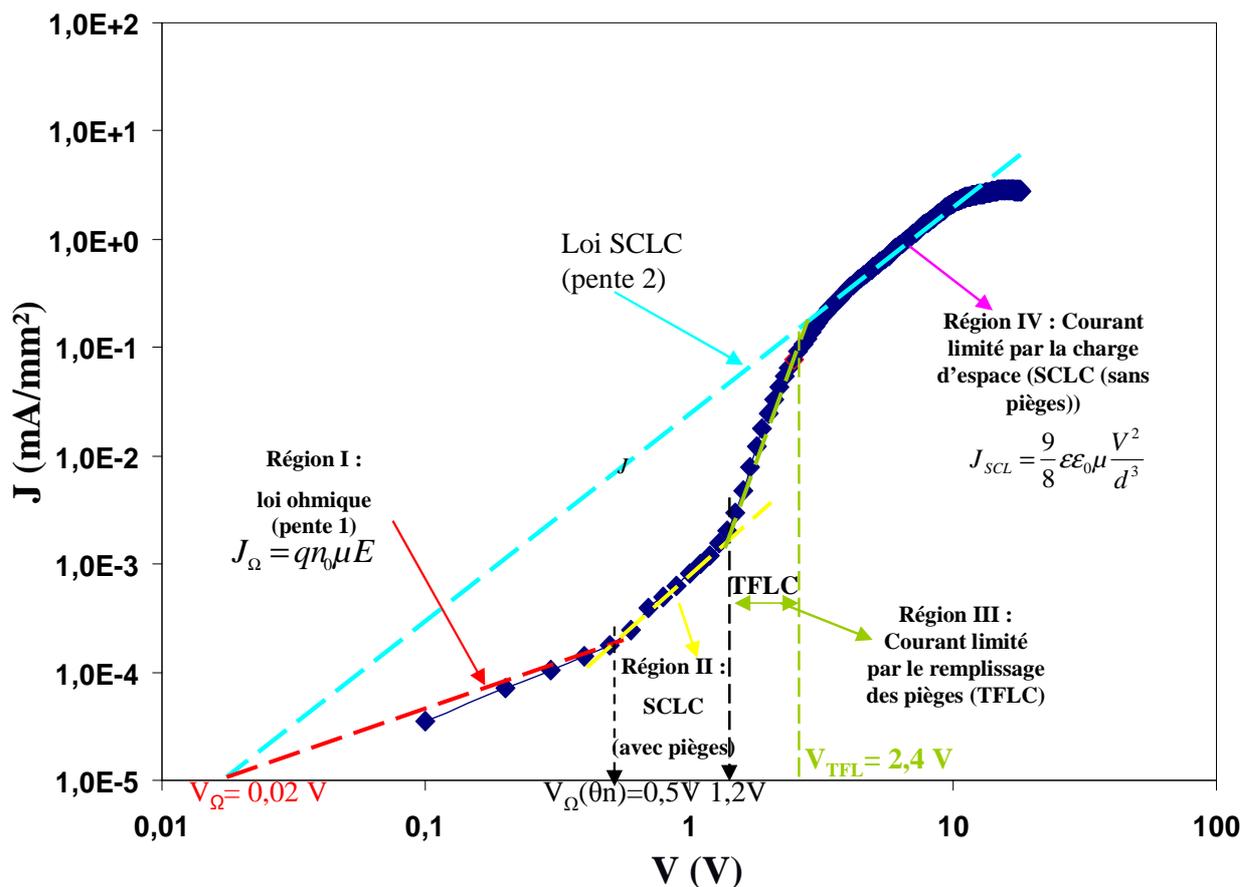


Figure 11 : Courbes en échelles logarithmiques de la densité de courant en fonction de la tension pour une structure ITO / Pn / Al en présence de pièges.

### **IV.3. Détermination de la mobilité par spectroscopie d'impédance :**

Dans les matériaux organiques comme nous venons de le voir, les pièges induisent des niveaux qui peuvent être occupés par les porteurs durant les processus de transport, et comme ces pièges peuvent être caractérisés par une profondeur en énergie, un modèle à deux puits de potentiel peut être utilisé [16] ; il conduit au modèle dipolaire de type Debye avec un temps de relaxation  $\tau$ . De plus, lors d'études antérieures [1, 3, 17] nous avons montré que dans les matériaux organiques, on doit tenir compte aussi bien des charges liées (dipolaires) que des porteurs libres résiduels. Il en résulte que la permittivité diélectrique peut alors s'écrire :

$$\epsilon = \epsilon' - i\epsilon'' = \epsilon' - i(\epsilon''_l + \epsilon''_{dip}) \quad \text{où } \epsilon = \epsilon' - i\epsilon'' = \epsilon' - i(\epsilon''_l + \epsilon''_{dip}) \quad \text{où } \epsilon''_l \text{ est la}$$
  
 composante imaginaire de la permittivité diélectrique correspondant aux charges libres et  $\epsilon''_{dip}$  est la partie imaginaire de la permittivité diélectrique associée à la composante due aux charges liées. Etant donné que  $\epsilon''_l = \frac{\gamma_0}{\omega} \epsilon''_l = \frac{\gamma_0}{\omega}$  (où  $\gamma_0$  est la conductivité induite par les charges libres résiduelles) et qu'en première approximation, les pertes dues aux charges liées peuvent être modélisées à l'aide des équations de Debye, la permittivité diélectrique peut être écrite sous la forme (voir étude détaillée en annexe B) :

$$\epsilon = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{1 + i\omega\tau} - i \frac{\gamma_0}{\omega}$$

où la partie imaginaire de la permittivité est donnée par l'équation  $\epsilon'' = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} + \frac{\gamma_0}{\omega} \epsilon'' = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}$ , avec  $\epsilon_s$  et  $\epsilon_\infty$   $\epsilon_s$  et  $\epsilon_\infty$  les permittivités absolues à fréquence nulle et infinie et  $\tau$  le temps de relaxation.

Pour séparer les pertes dues aux charges libres des pertes diélectriques d'origine dipolaire, nous avons représenté le tracé de  $\epsilon'' = f(\omega)$  ; la composante continue  $\gamma_0$  est extraite de la courbe par extrapolation à basses fréquences ( $\log \omega = 0$ ). Comme pour la méthode précédente (SCLC), nous avons utilisé la même configuration de structure, à savoir une couche de pentacène de 150 nm insérée entre deux électrodes (ITO et Al). Nous avons donc représenté sur la figure 12, les variations de la partie imaginaire de la permittivité en fonction de la fréquence (ou de la pulsation). Conformément au modèle théorique développé en annexe B, nous observons de façon très distincte deux régions (I et II) et quelle que soit la

tension de polarisation appliquée (0 V à 16 V). Dans le régime des basses fréquences (région I), on a un comportement linéaire avec une pente égale à -1, ceci permet d'isoler une seule composante au niveau de la partie imaginaire de la permittivité correspondant au mécanisme de conduction par porteurs libres ( $\gamma_0 = \omega \epsilon''$ ). Le comportement de  $\epsilon''$  pour des fréquences inférieures à  $10^4$  Hz est caractéristique d'une réponse électrique liée aux porteurs libres et indépendant d'une réponse purement diélectrique. De plus, lorsque la tension de polarisation V augmente, la partie imaginaire de la permittivité augmente, ce qui signifie que le composante continue  $\gamma_0$  augmente avec le champ. Dans le régime des hautes fréquences (région II), on obtient un seul pic pour l'ensemble du domaine de polarisations qui correspond à la seule relaxation dipolaire. De plus, on peut noter que la profondeur des pièges est indépendante de la tension de polarisation V puisque le pic qui apparaît au niveau de la région II reste dans une position identique lorsque l'on augmente la tension.

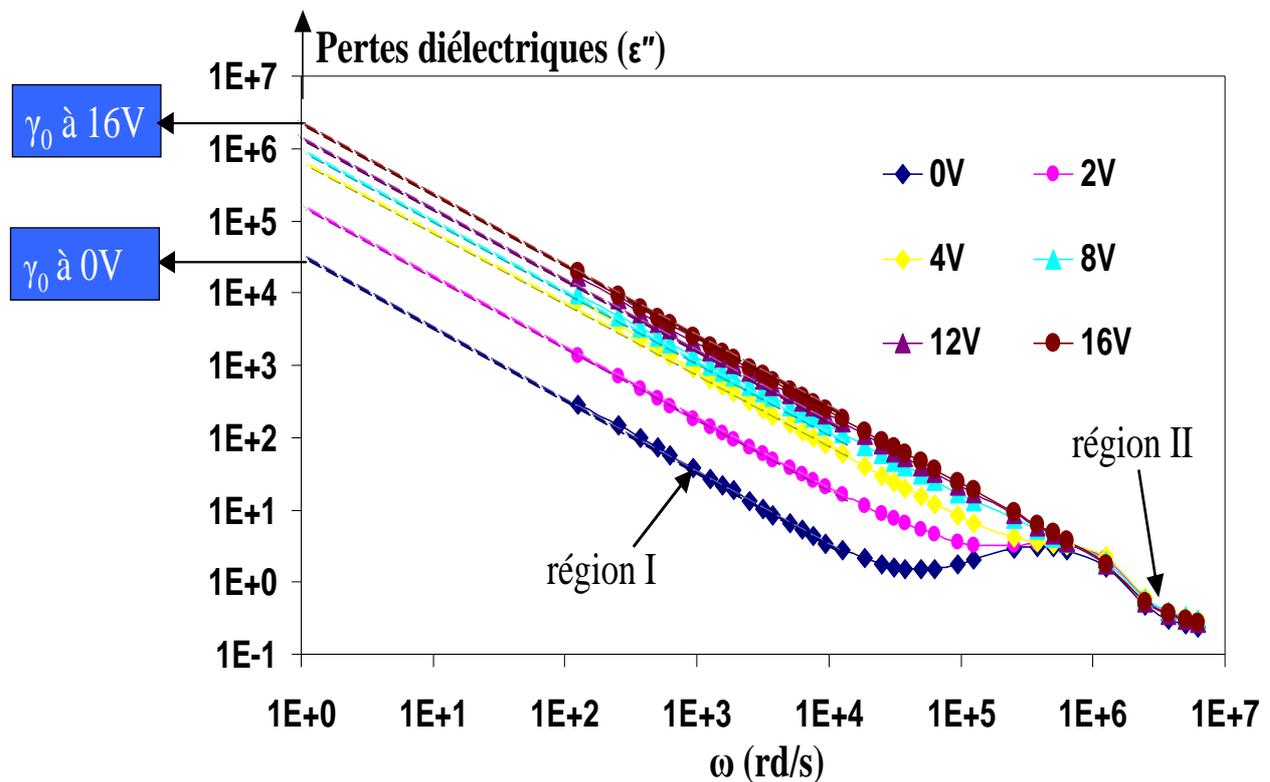


Figure 12 : Représentation en échelles logarithmiques de la partie imaginaire de la permittivité diélectrique en fonction de la pulsation  $\omega$  pour la structure ITO / Pn (150 nm) / Al, paramétrée en tension.

Pour déterminer la mobilité, nous avons donc extrait pour chaque tension de polarisation la composante continue  $\gamma_0$  ( $\gamma_0 = qn_0\mu$ ) à partir de la représentation du  $\log \varepsilon'' = f \log (\omega)$  (figure 12 où la permittivité utilisée est la permittivité relative

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_n} \quad \varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \quad \varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_n}), \text{ puisque } \gamma_0 = \omega \varepsilon''. \text{ A titre d'exemple, pour } V = 0 \text{ V,}$$

l'extrapolation à  $\log \omega = 0$  conduit à une valeur de  $\varepsilon'' = \varepsilon_0 \varepsilon_r'' = 2,6.10^{-7}$  F/m, et par conséquent à une valeur de  $\gamma_0 = 2,6.10^{-7} \Omega^{-1}m^{-1}$  soit une mobilité de l'ordre de  $7,4.10^{-9} m^2/V.s.$   
 $= 7,4.10^{-5} cm^2/V.s.$

Les valeurs de mobilité en fonction de la polarisation sont donc données dans le tableau ci-après :

<b>Polarisation en V</b>	<b><math>\varepsilon''</math> (F/m)</b>	<b><math>\gamma_0</math> (<math>\Omega^{-1}m^{-1}</math>)</b>	<b><math>\mu</math> (<math>cm^2/V.s.</math>)</b>
<b>0</b>	$2,6.10^{-7}$	$2,6.10^{-7}$	$7,4.10^{-5}$
<b>2</b>	$2,2.10^{-6}$	$2,2.10^{-6}$	$6,3.10^{-4}$
<b>4</b>	$7,1.10^{-6}$	$7,1.10^{-6}$	$2,1.10^{-3}$
<b>8</b>	$8,8.10^{-6}$	$8,8.10^{-6}$	$2,5.10^{-3}$
<b>12</b>	$1,7.10^{-5}$	$1,7.10^{-5}$	$4,8.10^{-3}$
<b>16</b>	$2,6.10^{-5}$	$2,6.10^{-5}$	$7,5.10^{-3}$

*Tableau 1 : Variation de la mobilité en fonction de la tension de polarisation.*

Les résultats dans le tableau 1 montrent que la mobilité dépend de la tension de polarisation appliquée. La mobilité a augmenté de deux ordres de grandeur pour  $V = 16$  V. Maintenant, nous allons vérifier qu'elle suit une loi du type Poole-Frenkel ( $\mu = \mu_0 \exp(\alpha\sqrt{V})$ ). La représentation du logarithme népérien de la mobilité en fonction de  $\sqrt{V}$  est donnée figure 13.

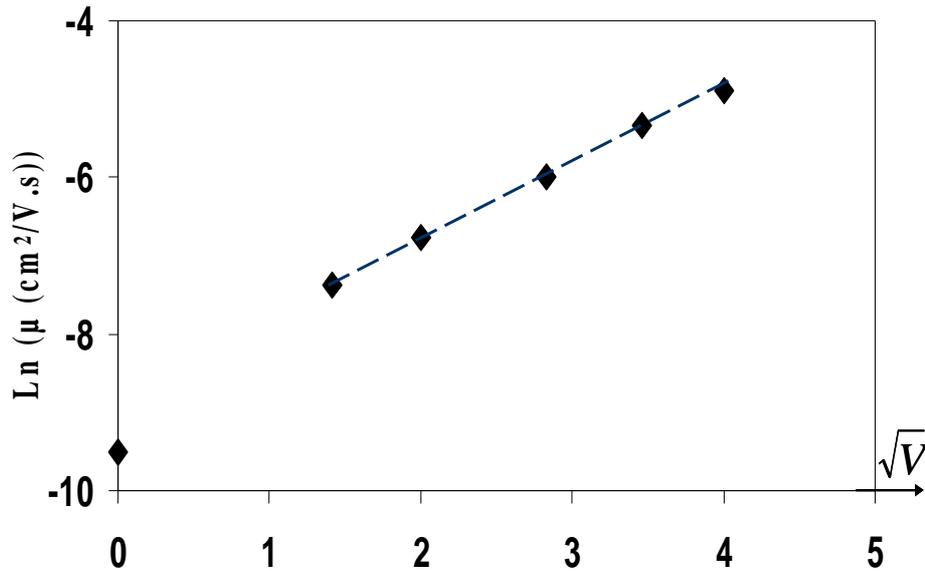


Figure 13 : Représentation du logarithme népérien de la mobilité en fonction de  $\sqrt{V}$ .

La courbe de variation de la mobilité en fonction de la racine carrée du champ électrique présente un comportement linéaire sauf dans le domaine des très basses tensions ( $V < 2 \text{ V}$ ). Dans ce modèle, l'effet de la tension est d'abaisser la barrière de dépiégeage ; il en résulte donc une augmentation de la mobilité des porteurs sous l'effet de la polarisation, de façon analogue à ce que l'on observe généralement dans le cas de la mesure de la mobilité par FET (figure 10 de ce chapitre).

Pour résumer, on présente dans le tableau 2 les ordres de grandeur des mobilités obtenues dans le cas du pentacène par les différentes méthodes utilisées dans ce chapitre.

<b>Méthodes de détermination</b>	<b>Valeur de la mobilité cm<sup>2</sup>/V.s</b>
<b>Méthode FET</b>	~5.10 <sup>-5</sup> pour V <sub>gs</sub> = -10V ~3,5.10 <sup>-2</sup> pour V <sub>gs</sub> = -30V
<b>Méthode SCLC</b>	~2.10 <sup>-5</sup>
<b>Spectroscopie d'impédance</b>	~7,4.10 <sup>-5</sup> pour V = 0V ~7,5.10 <sup>-3</sup> pour V = 16V

*Tableau 2 : Valeurs de mobilité obtenues par différentes méthodes de détermination*

Avant de comparer les ordres de grandeurs des valeurs de mobilité obtenues par différentes méthodes, il est important de noter, d'une part, que la croissance du pentacène a été effectuée sur deux supports différents (ITO/verre pour le SCLC et la spectroscopie d'impédance et PMMA/ITO/verre pour le FET) comme nous l'avons souligné en début de chapitre et, d'autre part, que le transport des charges pris en considération est différent d'une méthode à l'autre (il s'effectue parallèlement à la croissance des couches pour le SCLC et la spectroscopie d'impédance et perpendiculairement à la croissance du pentacène pour le FET).

De façon globale, on peut remarquer que malgré les différences importantes de morphologie de la structure du pentacène (en fonction de son mode de croissance) associées au transport des charges (puisque l'on compare la méthode FET au SCLC et à la spectroscopie d'impédance), les mobilités dans leur ensemble sont du même ordre de grandeur; de plus ces méthodes montrent qu'une augmentation du champ électrique surestime la mobilité. Par ailleurs, la détermination de la mobilité par spectroscopie d'impédance ne permet pas de différencier le type de porteurs, on mesure une mobilité effective, mais comme la plupart des semi-conducteurs organiques présentent une conduction avec un type de porteurs largement majoritaires (dans le cas du pentacène, ce sont les trous), cette méthode de détermination de la mobilité peut être utilisée en électronique organique.

Comme la mobilité dépend généralement de la température, nous avons représenté sur la figure 14 les variations de la partie imaginaire de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence et paramétrées en température (de 173 K à 393 K). Nous obtenons le même comportement que précédemment (sous champ électrique), la mobilité augmente avec la température : pour  $V=0V$ , la mobilité est passée d'environ  $10^{-6} \text{ cm}^2/V.s$  (à 173 K) à  $10^{-4} \text{ cm}^2/V.s$  (à 393 K). Dans les milieux organiques, le transport est souvent représenté par des mécanismes de saut entre divers états localisés qui sont assistés par phonons. Des mobilités associées à ce type de transport conduisent à des relations qui sont thermiquement activées ( $\mu = \mu_0 \exp(-U/kT)$  où  $U$  représente la barrière d'énergie qui sépare les états localisés).

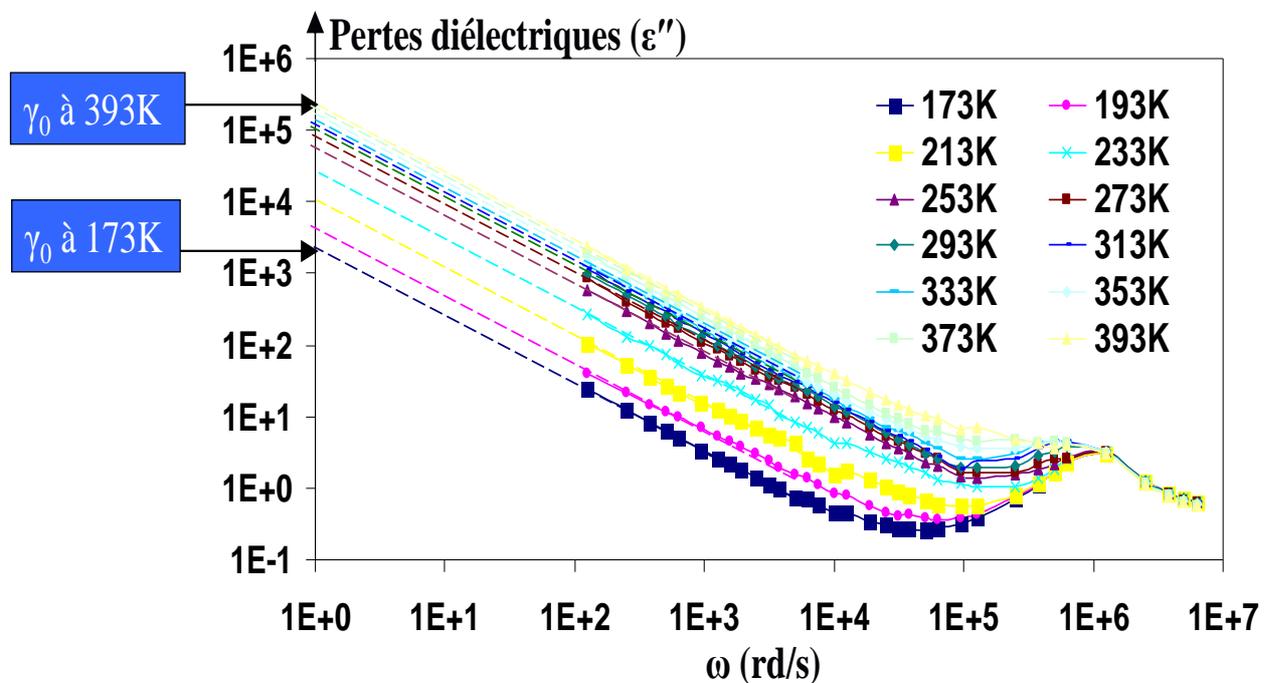


Figure 14 : Représentation en échelles logarithmiques de la partie imaginaire de la permittivité diélectrique en fonction de la pulsation  $\omega$  pour la structure ITO / Pn (150nm) / Al, paramétrée en température

Pour illustrer les mécanismes de conduction qui existent dans les semi-conducteurs organiques, nous avons représenté sur la figure 15 l'évolution de la mobilité (en champ nul) en fonction de l'inverse de la température. Cette courbe vérifie un comportement thermiquement activé avec une énergie d'activation de l'ordre de 0,15 eV ; la mobilité effective tient alors compte des deux types de charges libres et piégées.

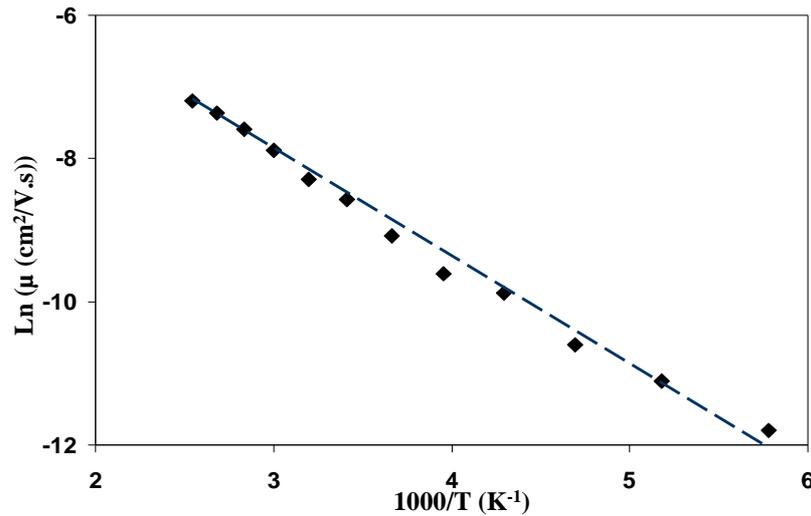


Figure 15 : Représentation du logarithme népérien de la mobilité en fonction de l'inverse de la température.

## **V. Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons montré qu'il est intéressant de disposer de méthodes plus simples à mettre en œuvre pour mesurer la mobilité, comme la spectroscopie d'impédance ; de plus, cette méthode ne nécessite pas l'application d'un champ électrique pour déterminer la mobilité. Cette méthode de détermination de la mobilité peut être largement utilisée en électronique organique. Par ailleurs, l'effet du signe de la tension de polarisation superposée au signal de mesure diélectrique peut être exploité pour isoler un type de conduction.

**Références Bibliographiques :**

---

[1] A. Moliton, W. Rammal, B. Lucas, “A new method for the determination of electronic mobility in organic materials associated with optoelectronic devices”, *EuroPhysics Letters*, 72(5), (2005), 754–759.

[2] A. Moliton, B. Lucas, S. Berthon, W. Rammal, “Transport mechanisms in Alq<sub>3</sub> electronic layers: origin and study by photodipolar absorption”, *Phil. Mag.*, 86(19), (2006), 2847–2863.

[3] Wassim Rammal, Réalisation de diodes électroluminescentes souples et caractérisations. Université de Limoges, Thèse N°1-2006.

[4] J. H. Schon and B. Batlogg «Trapping in organic field-effect transistor», *J. Appl. Phys.*, 89, 1, (2001).

[5] A.K. Jonscher, *Dielectric relaxation in solids*, Chelsea Dielectric Press, London, (1983).

[6] D. Knipp, R.A Street, A.R. Volkel «Morphology and electronic transport of polycrystalline pentacene thin-film transistors», *Appl. Phys. Lett.*, 82, 22, (2003).

[7] M. Shtein, J. Mapel, J. B. Benziger, S. R. Forrest «Effects of film morphology and gate dielectric surface preparation on the electrical characteristics of organic-vapor-phase-deposited pentacene thin-film transistors», *Appl. Phys.*, 81, 268, (2002).

[8] Aumeur EL Amrani, « Etude des comportements statique et dynamique de dispositifs phototransistor et photo-coupleur organiques ». Université de Limoges, Thèse N°59-2008.

[9] El Amrani, B. Lucas, F. Hijazi, A. Moliton, “Visible light effect on the performance of photocouplers/phototransistors based on pentacene”, *Materials Science and Engineering B*, 147, (2008), 303-306.

[10] A. El Amrani, B. Lucas, A. Moliton, “Electrical characterizations of a pentacene-based thin film transistors under optical excitation”, *Eur.Phys. J. Appl. Phys*, 41 ,(2008), 19-28.

[11] B. Lucas, A. El Amrani, A. Moliton, “Organic thin film photo-transistors based on pentacene”, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 485, (2008), 213-222.

[12] A. Moliton, *Optoélectronique moléculaire et polymère : des concepts aux composants*, Collection technique et scientifique des télécommunications, Springer, Paris, (2003).

[13] A. Moliton, *Electronique et Optoélectronique organique*, Collection technique et scientifique des télécommunications, Springer, Paris, (2010).

[14] C. Voz, J. Puigdollers, I. Martín, D. Muñoz, A. Orpella, M. Vetter, R. Alcubilla *Optoelectronic devices based on evaporated pentacene films*, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 87 (2005) 567–573

[15] Y.S. Yang, S.H. Kim, J.I. Lee, H.Y. Chu, L.M. Do, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002), 1595.

[16] A. Moliton, *Bases de l'électromagnétisme dans les milieux matériels*, Hermès, (2004).

[17] A. Moliton, W. Rammal, B. Lucas, “Study of trap levels in Alq3 layers by photodipolar absorption”, European Physics JAP, 32, (2005), 95–104.

# Conclusion générale

Au cours de ces travaux, nous avons réalisé des dépôts de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs (OTCs) pour des dispositifs optoélectroniques, en utilisant deux techniques (pulvérisation par faisceau d'ions: IBS et pyrolyse en spray).

Dans un premier temps, nous avons étudié les propriétés remarquables de l'ITO (amorphe et polycristallin) à l'aide d'études de la conductivité électrique et du pouvoir thermoélectrique en fonction de la température; l'existence d'une transition métal/semi-conducteur a été mise en évidence. La transition a lieu autour d'une température de 410K pour l'ITO amorphe et polycristallin. Les propriétés de transport d'un ITO "commercial" ont également été étudiées à l'air libre et sous vide pour confirmer la transition observée.

De plus, dans le cas de l'ITO, nous avons montré une réponse réversible avec un important décalage en température d'environ 50 à 100°C entre le chauffage et le long refroidissement de l'échantillon.

Par ailleurs, l'existence d'une transition a été également démontrée dans le cas du ZnO déposé par la technique IBS et pyrolyse en spray; cette transition intervient à des températures d'autant plus faibles que le film est mince (autour de 300K pour 20nm d'épaisseur, et autour de 385K pour 120nm).

Dans un deuxième temps, en utilisant la technique de pyrolyse en spray à partir d'un mélange de 2,4g de poudre d'acétate de zinc dihydraté ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ), 25ml de méthanol et 5ml d'eau désionisée, nous avons étudié les propriétés optiques, morphologiques, électriques dans des couches minces de ZnO dopé (ou co-dopé) au trichlorure d'aluminium, à l'acétate d'aluminium, au nitrate d'indium et à l'acétate d'ammonium; de façon générale, la conductivité maximale est obtenue pour une concentration optimale de 1%.

Nous avons également présenté la variation thermique de la conductivité électrique et du pouvoir thermoélectrique du ZnO dopé; la transition d'un état semi-conducteur vers un comportement de type « métallique » varie en fonction du dopant et de sa concentration. Cette transition a lieu autour de 385K dans le cas du ZnO non dopé, dopé In (1%) et co-dopé N-In

(1%-1%), elle passe à 410K dans le cas du ZnO:N (faible dopage) et à 360K dans le cas du ZnO:N (fort dopage).

Dans un dernier temps, nous avons comparé les mobilités du pentacène obtenues à l'aide de trois méthodes différentes (le transistor à effet de champ (FET), la spectroscopie d'impédance et la mesure du courant limité par la charge d'espace (SCLC)), la valeur de la mobilité est de l'ordre de  $\sim 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V.s}$  sans effet de champ.

Dans le cas de mesures par spectroscopie d'impédance, nous avons montré que la variation de la mobilité du pentacène en fonction de la tension suit la loi de Poole-Frenkel et qu'en fonction de la température, la mobilité suit des relations thermiquement activées.

## **Annexe A**

### **Différentes méthodes de mesure de la mobilité appliquées aux organiques**



## **Les méthodes de mesure de la mobilité :**

La mobilité est l'un des paramètres les plus importants dans l'étude des mécanismes de transport de charges des couches organiques. Parmi les méthodes de mesure de mobilité communément utilisées pour les polymères ou les petites molécules, on peut citer le temps de vol (TOF : time of flight) [1, 2], le transistor à effet de champ (FET : field effect transistor) [3, 4] et la conductivité micro-onde résolue en temps (PR-TRMC : pulse radiolysis time-resolved microwave conductivity) [5, 6]. Si ces techniques sont bien maîtrisées pour cette classe de matériaux, nous proposerons dans le chapitre IV de mettre au point et d'adapter différentes techniques complémentaires de détermination de la mobilité qui sont la spectroscopie d'impédance et la mesure du courant limité par la charge d'espace (SCLC : space charge limited current).

### **I. Mesure de la mobilité par la méthode du FET**

Avec un transistor à effet de champ, on détermine la mobilité à partir de la caractéristique de transfert ( $I_{ds} = f(V_{gs})$  ou  $\sqrt{I_{ds}} = f(V_{gs})$ : figure 1). Dans le cas d'un fonctionnement en régime linéaire (figure 2), le courant de drain ( $I_{ds}$ ) augmente proportionnellement avec la tension drain-source ( $V_{ds}$ ). Par contre, lorsque le potentiel  $V_{ds}$  devient beaucoup plus grand que la tension de seuil ( $V_{Th}$ ), le courant du drain devient indépendant de  $V_{ds}$ , ceci correspond au fonctionnement du transistor en régime de saturation comme montré sur la figure 2.

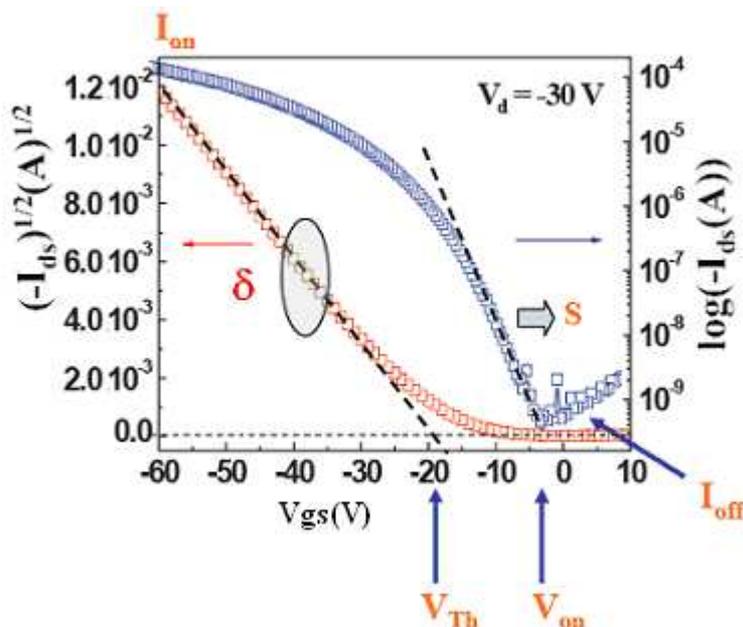


Figure 1 : Caractéristiques du transfert d'un transistor organique à effet de champ de type p montrant les différents paramètres en courant et en tension [7]. La tension  $V_{on}$  est la tension d'allumage du transistor ; tension nécessaire pour que le composant puisse passer de l'état off à l'état on. Les paramètres  $\delta$  et  $S$  de la figure correspondent respectivement à la pente (qui permet de calculer la mobilité) et à l'inversion de la pente sous le seuil.

Comme nous l'avons signalé précédemment, il existe deux régimes qui sont fonction de la tension  $V_{ds}$  (figure 2) :

- **Le régime linéaire:**

Quand  $|V_{ds}| \ll |V_{gs} - V_{Th}|$ , le courant  $I_{ds}$  est lié aux tensions du drain et de la grille par la relation suivante :

$$I_{ds}^{lin} = \frac{WC_i \mu_{lin}}{L} \left( V_{gs} - V_{Th} - \frac{V_{ds}}{2} \right) V_{ds} \quad (1)$$

Ainsi, la mobilité en régime linéaire est donnée par :

$$\mu_{lin} = \left( \frac{\partial I_{ds}}{\partial V_{gs}} \right)_{V_{ds}=cte} \frac{L}{WC_i V_{ds}} \quad (2)$$

- **Le régime de saturation:**

Quand  $|V_{ds}| > |V_{gs} - V_{Th}|$ , le courant  $I_{ds}$  est lié à la tension de la grille par la relation suivante :

$$I_{ds}^{sat} = \frac{WC_i \mu_{sat}}{2L} (V_{gs} - V_{Th})^2 \quad (3)$$

En régime de saturation, la mobilité est donnée par :

$$\mu_{sat} = \left( \frac{\partial (I_{ds,sat})^{\frac{1}{2}}}{\partial V_{gs}} \right)_{V_{ds}=cte}^2 \frac{2L}{WC_i} \quad (4)$$

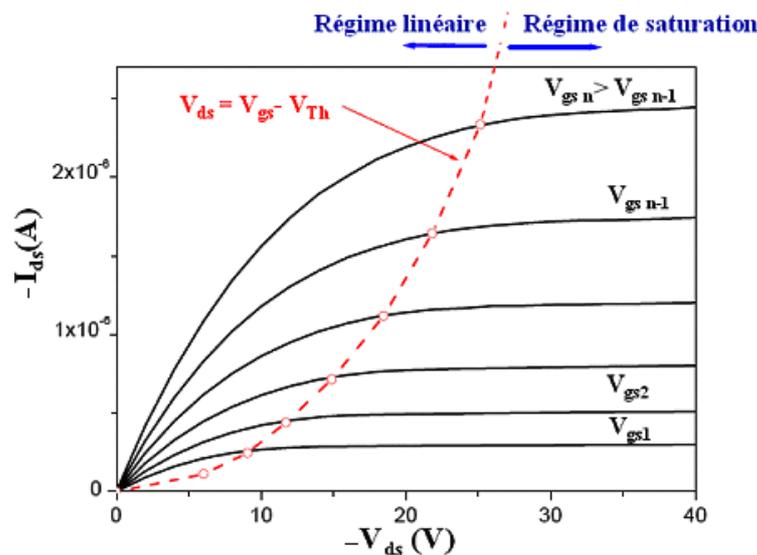


Figure 2 : Exemple de caractéristiques de sortie d'un transistor organique de type p [8].

## II. Mesure de la mobilité par la méthode TOF

Dans le cas de la mesure du temps de vol, l'épaisseur de la couche doit être de l'ordre de micromètre, et la couche doit être insérée entre deux contacts électriques (dont l'un d'entre eux doit être semi-transparent afin de permettre la transmission de l'excitation lumineuse produite sous la forme d'un pulse). L'excitation de la couche et la photo-génération des porteurs qui en résulte, doivent rester limitées à une fine tranche de l'échantillon, pour

qu'elles produisent en définitive un spot étroit de charges se prêtant à une mesure précise de son temps de dérive ; pour cela, la longueur d'onde d'excitation doit être très largement inférieure à la longueur d'onde associée au seuil d'absorption : s'il n'en était pas ainsi, l'excitation pénétrerait fortement dans le matériau et photo-générerait une large distribution de charges. En fonction de la polarité de la tension continue appliquée entre les deux électrodes, un type donné de charges (électrons ou trous) s'écoule vers l'électrode de collecte, avec une vitesse égale à la vitesse de dérive  $V_d$  du type de charges ainsi sélectionnées.

Dans le cas idéal, la couche de charges photo-générées atteint l'électrode arrière après un temps de transit  $t_t$  bien défini, à partir duquel on peut déduire la mobilité de dérive : si  $d$  représente l'épaisseur de l'échantillon, on a alors  $d = v_d t_t$  ; si  $V$  est la tension continue appliquée, le champ électrique entre les électrodes est  $E = V/d$ , et si on appelle  $\mu_d$  la mobilité de dérive des porteurs telle que  $v_d = \mu_d E$ , on a finalement  $d = v_d t_t = \mu_d (V/d)t_t$ , dont on déduit :

$$\mu_d = \frac{d^2}{V t_t} \quad (11)$$

Des mesures sur des matériaux amorphes (comme des couches de sélénium amorphes) montrent un fort écart à la distribution statistique des vitesses selon une gaussienne. Le signal  $I(t)$  a une forme très distribuée et très large se prêtant très mal à la détermination d'un temps de transit. On utilise alors usuellement le tracé de  $\log I(t)$  en fonction du logarithme de  $t$  (figure 3) : cette échelle «log log» conduit en général à la visualisation de deux droites de pentes différentes dont le point d'intersection sert généralement à définir le «temps de transit»  $t_t$ .

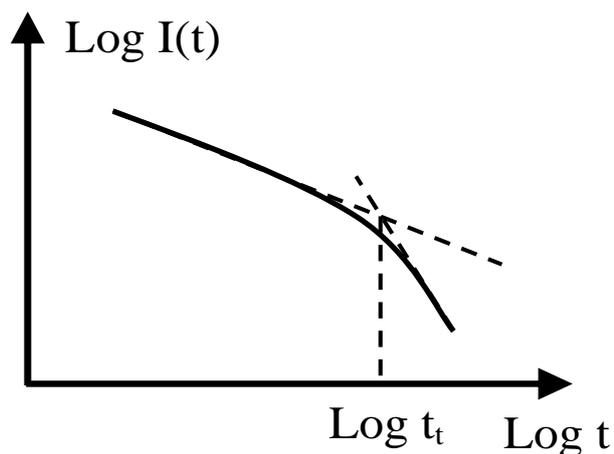


Figure 3: Détermination du temps de transit  $t_t$  à l'aide d'une représentation "log log".

Pour illustrer ce comportement, nous avons représenté sur la figure 4, la détermination du temps de transit  $t_t$  à l'aide d'une représentation "log log" dans le cas de l'Alq3 (tris (8-hydroxyquinolate) d'Aluminium) et du PVK (poly(9-vinylcarbazole)); les valeurs de mobilités mesurées sont respectivement  $\mu_{\text{Alq3}} = 1,47 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{V.s.}$  et  $\mu_{\text{PVK}} = 6,23 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{V.s.}$

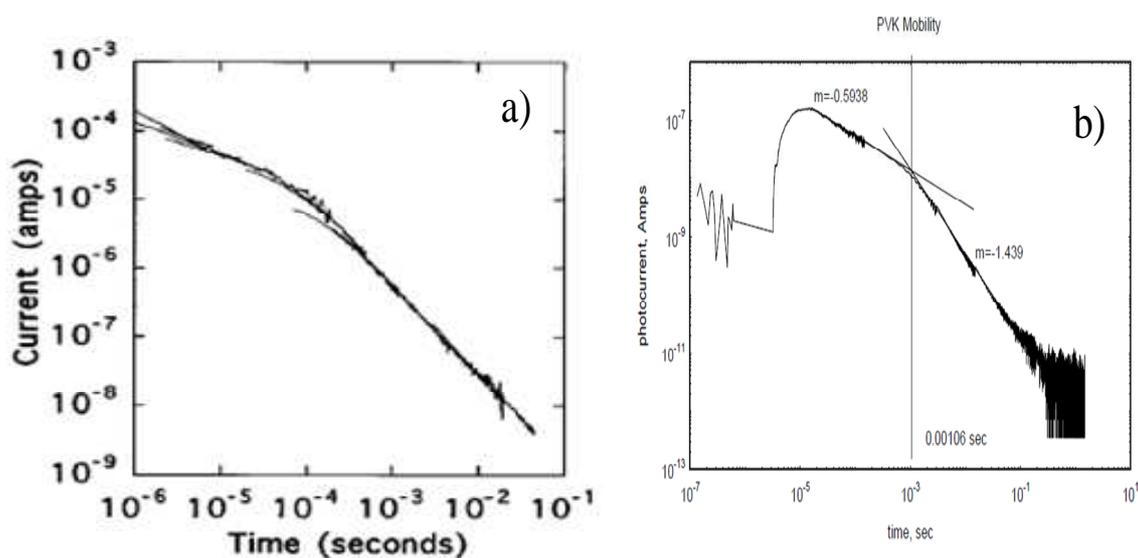


Figure 4:  $\text{Log } I$  (amps) en fonction de  $\text{log } t$  (secondes) pour mesurer la mobilité d'électrons dans un film d'Alq3 (a), et la mobilité de PVK (b) [2,9].

### III. Mesure de la mobilité par la méthode de la conductivité micro-onde résolue en temps (PR-TRMC).

La méthode de réflectivité micro-onde résolue en temps [5' 6] permet de mesurer l'évolution temporelle du coefficient de réflexion d'une onde sur un échantillon soumis à une excitation lumineuse. Les photons absorbés par le matériau créent des paires électron-trou qui vont faire varier la puissance micro-onde réfléchie. Ainsi en considérant que cette variation est proportionnelle au nombre de porteurs dans l'échantillon, le signal transitoire TRMC (figure 5) permet de déterminer la valeur de la mobilité des charges. La mesure s'effectue sur un temps très court, typiquement quelques nanosecondes. La PR-TRMC permet d'une part, de s'affranchir des défauts de la phase et d'autre part, permet de limiter les effets de polarisation électrique en raison du temps d'inversion rapide du champ micro-ondes qui est de l'ordre de quelques dizaines de picosecondes. Un inconvénient de la technique PR-TRMC est que la contribution du courant d'électron et du courant de trou ne peut pas être mesurée séparément.

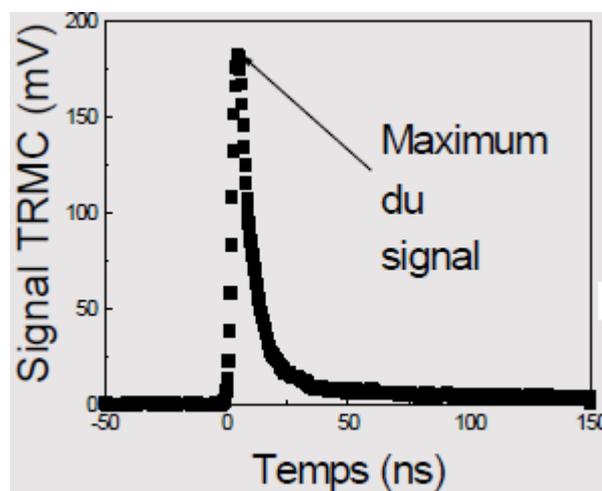


Figure 5 : Variation du signal TRMC en fonction du temps (ns).

---

**Références Bibliographiques :**

---

- [1] P. Nagels, in *Amorphous semiconductors, Electronic transport in amorphous semiconductors*, edited by M. H. Brodsky (Springer, Berlin, 1985).
- [2] Eli Visbal “Time of Flight Mobility Measurement on Conducting Polymers” Carnegie Mellon University.
- [3] S. M. Sze, *Semiconductors amorphous* (J. Wiley, 1985).
- [4] G. Horowitz, in *Semiconducting polymers*, edited by G. Hadziioannou, P. F. van Hutten (Wiley VCH, 2000), Chap. 14, pp. 463-560.
- [5] Anick Marguerite van de CRAATS. *Charge Transport in Self-Assembling Discotic Liquid Crystalline Materials*. These de Doctorat, Technische Universiteit Delft, juni 2000.
- [6] A. M. van de Craats et al, *Adv. Mater.*, 10 (1998) 36.
- [7] Heeger Center for Advanced Materials «Organic Field Effect Transistors (OFETs) Effect Transistors (OFETs)», Gwangju institute of science and technologie.
- [8] D. Dosev «Fabrication, Characterization and Modelling of Nanocrystalline Silicon Thin-Film Transistors obtained by Hot-Wire Chemical Vapour Deposition», Thèse à l’université polytechnique de Catalunya, (2003).
- [9] R. G. Kepler, P. M. Beeson, S. J. Jacobs, R. A. Anderson, M. B. Sinclair, V. S. Valencia and P. A. Cahil «Electron and hole mobility in Alq<sub>3</sub>», *Appl. Phys. Lett.* 66, 3618 (1995).



## **ANNEXE B**

### **Etude classique de l'absorption dipolaire Debye (ADD)**



Cette étude correspond aux phénomènes de relaxation diélectrique associés à l'orientation des dipôles permanents soumis à l'excitation produite par un champ électrique : l'orientation se fait avec un certain retard (déphasage dû à l'inertie des dipôles dont l'orientation est freinée par les frottements visqueux dans la matière) caractérisé par un temps de relaxation.

### **1. Forme de la polarisation en régime continu :**

Quand un champ  $E$  est appliqué à un diélectrique, les électrons puis les noyaux se déplacent presque instantanément car leur inertie (masse) est très faible et la polarisation ( $P_E + P_A$ ) par déformation est établie presque instantanément (polarisation électronique et atomique); il n'en est pas de même pour les dipôles permanents qui font intervenir la réorientation des molécules dans leur entier, ainsi que leurs interactions avec les voisines.

Pour résumer cette situation au bout d'un temps  $t$  très grand (régime statique), on peut donc écrire que la polarisation statique totale est la somme :

- d'une polarisation quasi-instantanée notée  $P_\infty$  (qui existe quelque soit la fréquence du champ appliqué, et égale à la somme des polarisations électronique et atomique),
- d'une polarisation statique dipolaire  $P_S$  (dipole) .

On a alors :  $P_S(\text{totale}) = P_\infty + P_S(\text{dipole})$ . En sachant que l'expression générale de la polarisation est  $P = (\epsilon - \epsilon_0)E$ , soit :  $P_\infty = (\epsilon_\infty - \epsilon_0)E$  et  $P_S(\text{totale}) = (\epsilon_s - \epsilon_0)E$ , on peut en déduire :  $P_S(\text{dipôle}) = P_S(\text{totale}) - P_\infty = (\epsilon_s - \epsilon_0)E - (\epsilon_\infty - \epsilon_0)E = (\epsilon_s - \epsilon_\infty)E$ .

### **2. Etude de la polarisation dipolaire en fonction du temps.**

Si on applique un champ  $E$  à l'instant  $t=0$ , la polarisation  $P_\infty = P_E + P_A$  va donc apparaître instantanément.

Comme au cours du temps les dipôles vont s'orienter, la polarisation à un instant  $t$  sera :  $P(t) = P_\infty + P(\text{dipole}) = (\underline{\epsilon} - \epsilon_0)E(t)$  d'où  $P(\text{dipôle}) = (\underline{\epsilon} - \epsilon_\infty)E$ .

Si on admet que la variation de la polarisation dipolaire est proportionnelle à son écart à sa valeur d'équilibre (ce qui revient à admettre que cette polarisation dipolaire varie avec le temps d'autant plus que son écart à sa valeur finale est grand), on peut écrire :

$$\frac{dP(\text{dipole})}{dt} = \frac{1}{\tau} (P_{S(\text{dipole})} - P_{(\text{dipole})}) \text{ avec } \tau : \text{ temps de relaxation}$$

Comme  $P_{S(\text{dipole})} = (\epsilon_s - \epsilon_\infty)E$ , on a : 
$$\frac{dP(\text{dipole})}{dt} = \frac{1}{\tau} [(\epsilon_s - \epsilon_\infty)E - P_{(\text{dipole})}]$$

Si on applique un champ alternatif sinusoïdal, on a alors :

$$\tau \frac{dP(\text{dipole})}{dt} + P_{(\text{dipole})} = (\epsilon_s - \epsilon_\infty)E_0 e^{j\omega t}$$

L'intégration de l'équation sans second membre conduit à :  $P_{(\text{dipole})} = C \exp(-\frac{t}{\tau})$ .

En appliquant la méthode de la variation de la constante, on trouve en reportant  $C \exp(-t/\tau)$  dans l'équation différentielle :

$$C'(t) = \frac{1}{\tau} (\epsilon_s - \epsilon_\infty) E_0 e^{\frac{1+j\omega\tau}{\tau}t} \text{ d'où : } C = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty) E_0}{1 + j\omega\tau} e^{\frac{1+j\omega\tau}{\tau}t} + K.$$

Par conséquent : 
$$P_{(\text{dipole})} = K e^{-\frac{t}{\tau}} + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty) E_0}{1 + j\omega\tau} e^{j\omega t}.$$

Le premier terme est caractéristique du régime transitoire et tend vers zéro lorsque  $t \rightarrow \infty$  ; le second correspond au régime permanent pour lequel  $P_{(\text{dipole})} = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty) E_0}{1 + j\omega\tau} e^{j\omega t}$

### **3. Equations de Debye ; diagramme d'Argand.**

**a) Formules de Debye :** en identifiant avec  $P(\text{dipôle}) = (\underline{\epsilon} - \epsilon_\infty)E$  où  $\underline{\epsilon} = \epsilon' - j\epsilon''$ , on

obtient : 
$$\underline{\epsilon} = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)(1 - j\omega\tau)}{1 + \omega^2\tau^2}.$$

L'identification des parties réelles et imaginaires conduit aux équations de Debye dont on a indiqué la représentation graphique:

$$\begin{aligned}\varepsilon' &= \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \\ \varepsilon'' &= \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \\ \tan \delta &= \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \omega \tau}{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty + \omega^2 \tau^2 (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}\end{aligned}$$

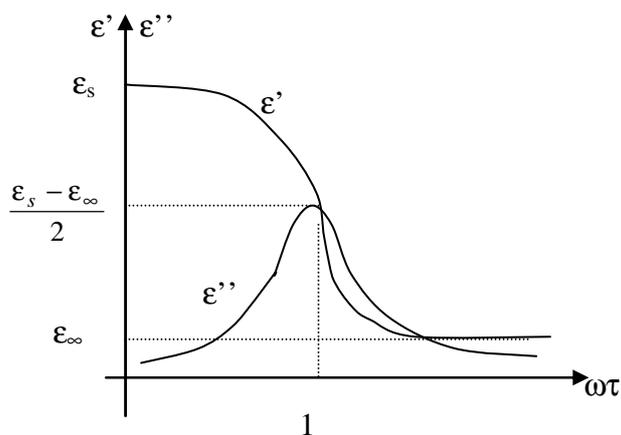


Figure 1

En se reportant au traitement par circuit équivalent, on constatera que les équations de Debye peuvent décrire un spectre de relaxation.

### b) Diagramme d'Argand (représentation de Cole et Cole).

En réarrangeant convenablement les équations de Debye, Cole et Cole ont montré que la représentation de  $\varepsilon''$  en fonction de  $\varepsilon'$  est un cercle.

En effet, ces équations permettent d'écrire :

$$(\varepsilon' - \varepsilon_\infty)^2 + (\varepsilon'')^2 = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \text{ d'où l'on tire :}$$

$$(\varepsilon')^2 - \varepsilon'(\varepsilon_s + \varepsilon_\infty) + \varepsilon_s \varepsilon_\infty + (\varepsilon'')^2 = 0. \quad \text{Pour}$$

$\omega = 0$  et  $\omega = \infty$ , on sait que  $\varepsilon'' = 0$  et que respectivement :  $\varepsilon' = \varepsilon_s$  et  $\varepsilon' = \varepsilon_\infty$ .

Pour  $\omega\tau = 1$ ,  $\varepsilon'' = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2}$  et  $\varepsilon' = \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{2}$ .

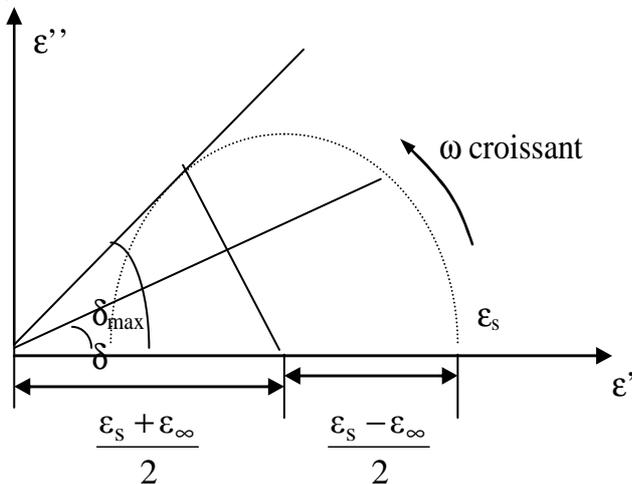


Figure 2

Dans le système d'axe  $x = \varepsilon'$ ,  $y = \varepsilon''$  on a donc les points de coordonnées :

$$((\varepsilon_s, 0), (\varepsilon_\infty, 0) \text{ et } (\frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{2}, \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2})).$$

Tous ces points sont répartis sur la courbe définie par l'équation précédente qui peut être réarrangée sous la forme :

$$\left[ x - \frac{(\epsilon_s + \epsilon_\infty)}{2} \right]^2 + y^2 = \left[ \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{2} \right]^2 .$$

Cette courbe est un cercle dont le centre est le point  $(\frac{\epsilon_s + \epsilon_\infty}{2}, 0)$  , et de rayon  $\frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2} \omega$ .

On a donc la représentation indiquée, avec  $\sin \delta_{\max} = \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{\epsilon_s + \epsilon_\infty}$ .

#### 4. Représentations pratiques.

De façon pratique, il est rare d'observer pour la représentation  $\epsilon'' = f(\epsilon')$  le demi-cercle issu directement des équations de Debye. En effet, dans un même diélectrique, il existe en général plusieurs types de dipôles, avec pour chacun un temps de relaxation, ou aussi pour un seul et même dipôle plusieurs mécanismes de relaxation (liés à différentes positions d'équilibre possibles pour le dipôle). Il en résulte une distribution des temps de relaxation avec une représentation  $\epsilon'' = f(\epsilon')$  qui n'est plus exactement un demi-cercle. Deux types de diagrammes peuvent être en réalité observés.

##### a. Le demi-cercle aplati de Cole et Cole.

Avec  $u = (\epsilon' - \epsilon_\infty) + i\epsilon''$

$v = (\epsilon_s - \epsilon') + i\epsilon''$

et un angle  $\frac{\pi}{2}(1-h)$  entre  $u$  et  $v$ , on

peut montrer que  $\underline{\epsilon} = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau)^{(1-h)}}$

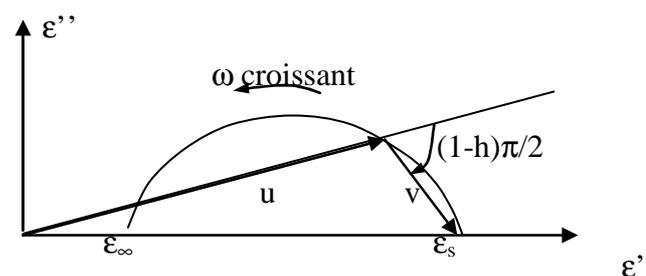


Figure 3

Le paramètre  $h$  ainsi introduit caractérise la distribution des temps de relaxation :  $h = 0$  redonne le demi-cercle de Debye, alors que  $h \rightarrow 1$  correspondrait à une infinité de temps de relaxation.

### b – L'arc oblique de Cole – Davidson.

Il traduit une asymétrie dans la distribution des temps de relaxation, avec une absorption « excédentaire » du côté des hautes fréquences. Ce comportement peut être représenté par l'équation

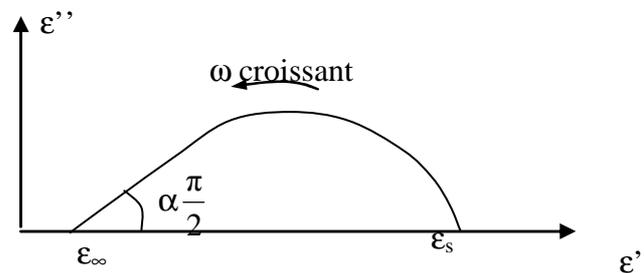


Figure 4

$\frac{\varepsilon - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} = \frac{1}{(1 + i\omega\tau)^\alpha}$ , avec  $0 < \alpha \leq 1$ . On peut montrer analytiquement que  $\frac{d\varepsilon''}{d\varepsilon'} = \operatorname{tg} \frac{\pi\alpha}{2}$ , d'où

la définition géométrique de  $\alpha$  sur la figure représentant l'arc de Cole – Davidson.

### 5. Discrimination pratique de l'influence de la conductivité due à des charges libres sur les pertes diélectriques d'origines dipolaire.

Pour un tel diélectrique (milieu polaire avec charges libres résiduelles), la permittivité diélectrique est  $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \varepsilon' - i(\varepsilon''_{\text{dipolaires}} + \varepsilon''_{\text{libres}})$  ; on peut ainsi écrire :

- Soit  $\varepsilon = \varepsilon' - i(\varepsilon''_{\text{dip}} + \varepsilon''_{\ell})$ , d'où avec des pertes diélectriques de type absorption

dipolaire Debye :  $\varepsilon = (\varepsilon' - i\varepsilon''_{\text{dip}}) + \varepsilon''_{\ell} = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{\omega\tau}{1 + j\omega\tau} - j\frac{\gamma_0}{\omega}$  ; la représentation

$\varepsilon'' = f(\varepsilon')$  n'est plus un cercle mais présente la forme tracée sur la figure 5.

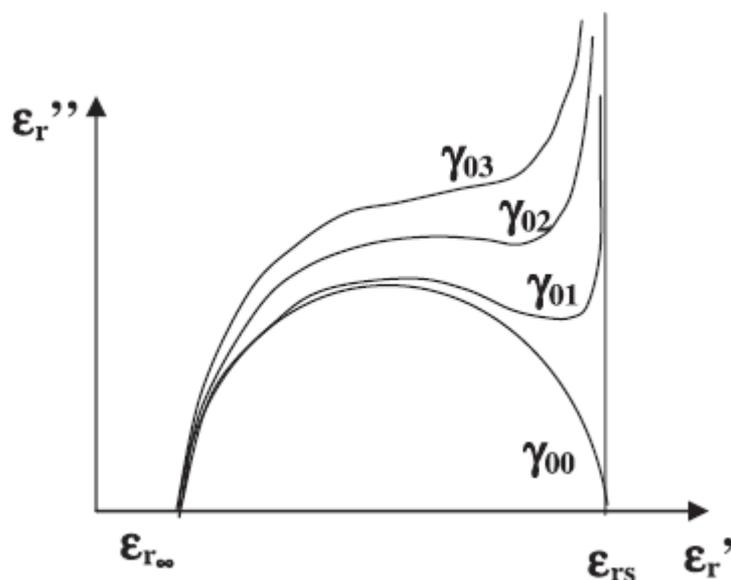


Figure 5 : Influence de la conductivité continue sur le diagramme  $\varepsilon'' = f(\varepsilon')$ .

- Soit  $\varepsilon'' = \varepsilon''_{\ell} + \varepsilon''_{dip}$ , et si les pertes diélectriques sont modélisées selon la théorie de Debye :

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} + \frac{\gamma_0}{\omega}$$

La représentation de  $\log \varepsilon''$  en fonction du logarithme de la fréquence permet de distinguer facilement la conductivité alternative associée à la relaxation dipolaire de la conductivité due aux charges libres.

En effet, de la relation précédente on peut déduire :

- Pour  $\omega\tau \ll 1$  :  $\varepsilon'' = \varepsilon''_I \approx \frac{\gamma_0}{\omega}$  (région I)

$$\Rightarrow \log \varepsilon''_I = \log \gamma_0 - \log \omega \quad (\text{ii})$$

- Pour  $\omega\tau \gg 1$  :  $\varepsilon'' = \varepsilon''_{II} \approx \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})}{\omega\tau}$  (région II)

$$\Rightarrow \log \varepsilon''_{II} = \log \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})}{\tau} - \log \omega \quad (\text{iii})$$

- Pour  $\omega\tau \approx 1$  :  $\varepsilon'' \approx \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{2} + \gamma_0\tau \approx \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{2}$ , car de façon pratique on a  $\gamma_0\tau = 10^{-18} \ll \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{2} \approx 10^{-11}$ .

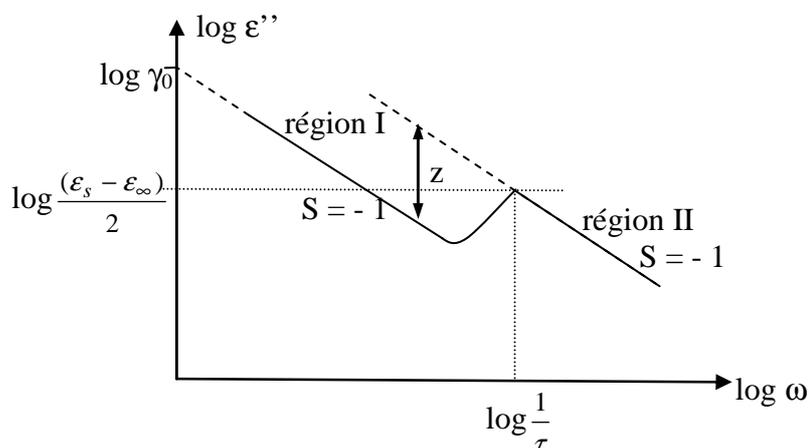


Figure 6 : Représentation  $\log (\varepsilon'') = f \log (\omega)$  permettant de déterminer le paramètre  $z$ .

Il en résulte les courbes :  $\log \varepsilon''_{\text{I}} = f (\log \omega)$  et  $\log \varepsilon''_{\text{II}} = f (\log \omega)$  qui ont une pente, égale à -1, que leur écart  $z = \log \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{\gamma_0\tau}$  est indépendante de  $\omega$ ; cet écart permet au besoin de déterminer  $\gamma_0$  : à partir des courbes  $\log \varepsilon'' = f (\log \omega)$  (figure 6), on peut obtenir  $\frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{2}$  ainsi que  $\tau$ , et en reportant les valeurs  $(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)$  et  $\tau$  dans  $z$  on déduit  $\gamma_0$ .

**Références Bibliographiques :**

- [1] R. Freymann et M. Soutif, La spectroscopie Hertzienne, Dunod, (1956).
- [2] A. Moliton, Applications de l'électromagnétisme dans les milieux matériels, Hermes, London-Paris, (2004).
- [3] C. J. F. Böttcher, P. Bordewijk, Theory of electric polarization, Vol I et II, 2nd ed., Elsevier (1973).
- [4] A. K. Jonscher, Dielectric relaxation in solids, Chelsea Press, (1993).



## Résumé

Nous présentons les propriétés structurales, morphologiques, optiques, électriques, thermoélectriques et de transport de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs (ITO et ZnO dopé ou non) obtenues par pulvérisation ionique (IBS) et par pyrolyse en spray. Nous avons mis en évidence des propriétés originales en fonction de la température comme la transition d'un état métallique à semi-conducteur dans le cas de l'ITO et d'un état semi-conducteur à un comportement de « type métallique » pour le ZnO (dopé ou non). Ces phénomènes ont été expliqués par des mécanismes d'adsorption et de désorption de l'oxygène.

A partir d'une méthode de dépôt facile à mettre en œuvre et peu coûteuse : la pyrolyse en spray, nous avons dopé le ZnO avec différents précurseurs (type n et type p). Si le dopage de type n est bien maîtrisé par cette technique, le dopage de type p reste encore controversé ; les principales raisons sont liées à des effets d'auto-compensation par des défauts intrinsèques et extrinsèques.

Enfin, nous présentons une étude comparative de la détermination de la mobilité dans le pentacène par différentes méthodes. Nous montrons qu'il est intéressant de disposer de méthodes simples à mettre en œuvre pour mesurer la mobilité, comme la spectroscopie d'impédance.

**Mots clés :** Oxydes métalliques (ITO et ZnO) – Pulvérisation par faisceau d'ions (IBS) – Pyrolyse en spray (SP) – Transition métal-semi-conducteur – Conductivité électrique – Coefficient Seebeck – Dopage – Mobilité.

## Abstract

We present structural, morphological, optical, electrical, thermo-electrical and transport properties of thin layers of transparent conducting oxides (ITO and ZnO doped or undoped) obtained by Ion Beam Sputtering and Spray Pyrolysis techniques. We underlined original physical properties as a function of temperature, such as a transition from a metallic to a semi-conductor state in the case of ITO and a transition from a semi-conductor to a metallic state in the case of ZnO (doped or undoped). These phenomena have been explained by oxygen adsorption and desorption.

ZnO thin films have been doped using different precursors (n-type and p-type) by the Spray Pyrolysis technique, which has been chosen because it is cheap and easy to implement. The n-type doping of ZnO by this technique is well controlled, however the p-type doping is still to be discussed due to auto-compensation effects by intrinsic and extrinsic defects.

Finally, we present a comparative study of several methods used to determine the pentacene mobility. We show that the use of dielectric impedance spectroscopy is relevant to extract the mobility as it is one of the easiest method to implement.

**Key words :** Metallic oxides (ITO and ZnO) – Ion Beam Sputtering (IBS) – Spray Pyrolysis (SP) – Transition metal-semiconductor – Electrical conductivity – Seebeck coefficient – Doped – Mobility.