

PROPRIETES ELECTRIQUES DES COUCHES MINCES D'OXYDE DE ZINC

Reçu le 03/04/2002 – Accepté le 14/01/2004

Résumé

Nous avons étudié l'influence des conditions de dépôt de couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) sur les propriétés électroniques. Ces couches sont déposées par la technique de transport en phase gazeuse sur des substrats en saphir (Al_2O_3) d'orientations $(10\bar{1}0)$, (0001) et $(11\bar{2}0)$.

Les mesures électriques d'effet Hall, à 300K, montrent que la concentration et la mobilité des électrons sont comprises entre $2 \times 10^{16} - 8.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ et $140 - 160 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, respectivement.

Les résultats des mesures de la mobilité des électrons en fonction de la température montrent que différents mécanismes limitent la mobilité des électrons dans les films de ZnO.

Mots clés: Couches Minces. Oxyde de zinc. Dépôts Chimique en Phase Vapeur. Mobilité de Hall.

Abstract

We have investigated the growth conditions on the electric properties of ZnO thin films. Samples were deposited on $(10\bar{1}0)$, (0001) and $(11\bar{2}0)$ Al_2O_3 substrates by the chemical vapor transport technique. At room temperature, the carrier concentration and Hall mobility were in the range of $2 \times 10^{16} - 8.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ and $140 - 160 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, respectively. Results of temperature dependent Hall mobility measurements indicate there are different transport mechanisms at high and low temperatures.

Keywords: Thin films. Zinc oxide. Chemical vapor deposition. Hall Mobility.

A. DJELLOUL

Laboratoire des Matériaux
Structure des Systèmes
Electroniques et leur Fiabilité
Centre universitaire
Larbi Ben Mhidi
Oum El Bouaghi, Algérie

ملخص

نهتم في هذه الدراسة بمدى تأثير ظروف تصنيع رقائق أكسيد الزنك على الخواص الكهربائية. أنشأت العينات على قواعد من Al_2O_3 بواسطة تقنية التحميل الكيميائي في الطور البخاري. عند درجة حرارة الغرفة وجدنا أن كثافة وحركية هال محصورة في المجال: $2 \times 10^{16} - 8.4 \times 10^{18} \text{ سم}^{-3}$

و 140-160 $\text{سم}^2\text{V}^{-1}\text{سم}^{-1}$. فولط-1. ثا-1 على التوالي. نتائج تغير حركية هال بدلالة درجة الحرارة تبين أن هناك ميكانيزمات مختلفة للانتشار عند درجات الحرارة العالية والمنخفضة.

الكلمات المفتاحية: الأفلام الرقيقة، أكسيد الزنك، التحميل الكيميائي في الطور البخاري، حركية هال.

En raison des avancées technologiques impressionnantes qui sont réalisées dans le secteur de la micro-électronique, les performances demandées aux matériaux deviennent chaque jour plus pointues. Par nature, l'industrie micro-électronique est extrêmement exigeante sur le plan de la qualité des produits élaborés, puisque le moindre défaut de fabrication peut altérer considérablement les caractéristiques et donc les propriétés des produits finaux. L'étude détaillée du lien existant entre les conditions d'élaboration et les propriétés finales des couches minces présente un intérêt scientifique et technologique considérable. L'oxyde de zinc est un matériau présentant des caractéristiques intéressantes du fait de son gap large ($E_g=3.3 \text{ eV}$) [1]. Il est caractérisé par une conduction de type n . Sa structure est du même type que la würlite, les atomes d'oxygène formant un assemblage hexagonal compact, les atomes de zinc occupant la moitié des sites tétraédriques. Les paramètres de la maille élémentaire à 300 K sont $\mathbf{a} = (3.2492 \pm 0.0442) \text{ \AA}$, $\mathbf{c} = (5.2053 \pm 0.031) \text{ \AA}$, correspondant à un volume de la maille élémentaire $V_{m.e} = 47.623 \text{ \AA}^3$. Sa masse moléculaire est de 81.38 g/mole alors que sa densité à 300 K est égale à 5.676 g cm^{-3} . Le ZnO à une structure cristalline où les liaisons sont à caractère ionique dominant (caractère ionique partiel 62 %) [2], [3].

Les phénomènes de transport électriques dans les semiconducteurs sont d'une grande importance technologique et constituent un moyen d'analyse simple de certaines propriétés. Les mesures par effet Hall en fonction de la température permettent de trouver la densité et l'énergie d'activation de donneurs. Cette énergie d'activation dépend de la concentration de donneurs suivant une loi en $E_a(N_d) = E_a(N_d=0) - \alpha N_d^{1/3}$, α est la constante d'écran [4]. Afin de trouver la densité et l'énergie

d'activation des donneurs, un recuit thermique est effectué sur le monocristal ZnO dans une atmosphère de la vapeur de zinc [5] à la température de l'échantillon $T_{ZnO} = 1300$ K et $T_{Zn} = 773$ K. Les résultats ont abouti à la relation suivante : $E_a = 0.045-2.8 \times 10^{-8} N_d^{1/3}$, pour $g^{-1} = 2$ (donneur de type hydrogène, $1s^1$); $E_a = 0.043-2.4 \times 10^{-8} N_d^{1/3}$, pour $g^{-1} = 0.5$ (donneur de type, $1s^2$), E_a en eV, g^{-1} traduit le degré de dégénérescence.

L'énergie d'activation s'annule pour des densités de donneurs N_d égale à $4.15 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ et $g^{-1} = 2$ et également pour $N_d = 5.75 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ et $g^{-1} = 0.5$.

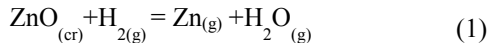
L'effet Hall et la conductibilité électrique du monocristal ZnO en fonction de la température (de 60 à 300 K), ont été étudiés et publiés [6]. Les donneurs sont introduits dans le monocristal par la vapeur de zinc ou d'hydrogène à la température de 770 K; le cristal est ensuite refroidi rapidement. Les résultats montrent que pour des densités de donneurs de $N_d = 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, l'énergie d'ionisation (E_a) est égale à 0.051 eV alors que $E_a = 0$ pour $N_d = 6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Selon certains travaux récents [7], la relation $E_a = 2 E_a$ est satisfaite.

Plusieurs travaux ont été consacrés à l'étude des couches épitaxiales dopées ou non dopées sur des substrats en saphir (Al_2O_3) [8], [9], [10], mais la relation entre les structures et les propriétés électriques de ZnO restent ambiguës. La mobilité de Hall des monocristaux est au-dessus $180 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [11], [12]. Les couches minces de ZnO ont été caractérisées à partir de l'étude de la variation de la concentration de porteurs et de la mobilité des électrons mesurées par la méthode d'effet Hall en fonction de divers paramètres (température de dépôt, recuit thermique).

L'objectif de notre présent travail est de définir l'influence des conditions d'élaboration de couches minces ZnO sur leurs propriétés électroniques et les différents mécanismes qui limitent la mobilité des électrons en fonction de la température.

METHODES EXPERIMENTALES

Les couches minces ZnO sont élaborées à partir de la poudre et cela par la technique de transport en phase gazeuse suivant la réaction :



La figure 1 résume l'enchaînement des étapes de dépôt.

Il est établi que les conditions de dépôt conditionnent directement la microstructure de la couche élaborée. Au niveau du substrat, la concentration des molécules d'eau est inférieure à celle de la vapeur de zinc, ce qui amène à l'enrichissement des couches minces en atomes de zinc. Cette cause n'est pas la seule qui favorise la non-stœchiométrie, mais elle en est la principale dans les conditions de la réaction (1). Le degré de la non-stœchiométrie du composé (ZnO), en phase gazeuse dans la zone de substrat, peut être diminué en introduisant de l'hydrogène combiné à la vapeur d'eau pour éviter la diminution de la concentration des molécules d'eau. Les couches de ZnO monocristallin proches de la perfection cristallographique sont obtenues sur des substrats en saphir

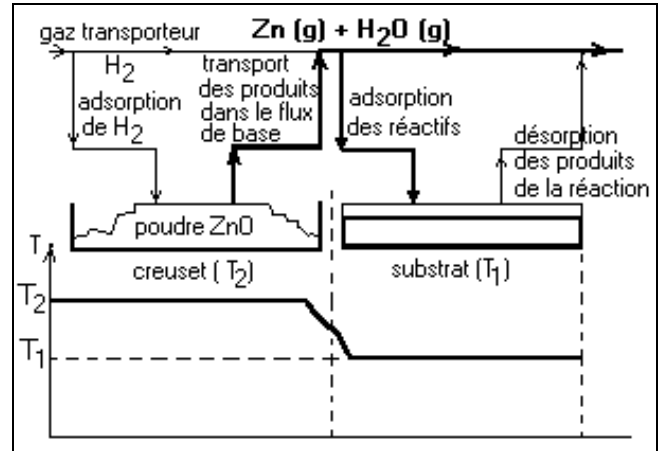


Figure 1: Enchaînement des étapes de dépôt à partir de la phase vapeur.

(Al_2O_3) quand le gradient de température entre la zone du creuset et la zone du substrat est compris entre 100 – 120 K (ce gradient correspond à un rendement $[\eta = P_{Zn(T1)} / P_{Zn(T2)}]$ de 3.5 % du zinc dans la phase gazeuse, la pression totale dans le système étant égale à 0.166 MPa). Les calculs montrent que les couches minces de ZnO, proches de la stœchiométrie, sont obtenues si la pression partielle de la vapeur d'eau dans le mélange (hydrogène – vapeur d'eau), est supérieure à 13 – 14 % de la pression partielle de la vapeur de zinc attendue à la température de creuset.

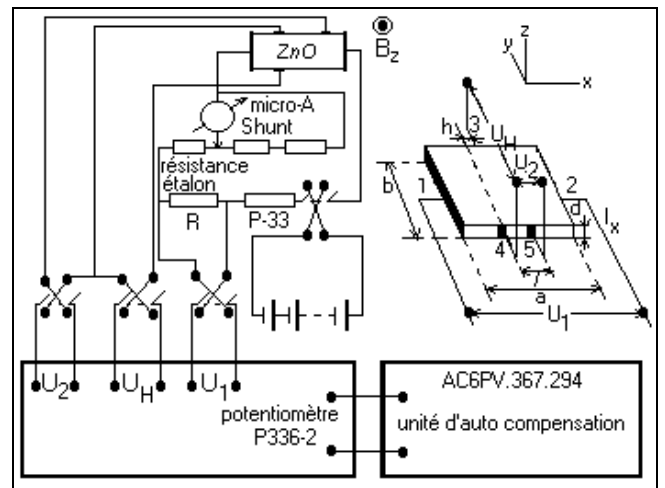


Figure 2a: Schéma synoptique de l'appareillage, qui permet de mesurer la conductivité et l'effet Hall.

L'appareillage dont le schéma synoptique est donné sur la figure 2a, permet de mesurer la conductivité et l'effet Hall. La différence de potentiel (tension de Hall), qui apparaît entre les faces latérales de l'échantillon, est mesurée par la méthode de compensation à l'aide d'un potentiomètre de type P336-2 avec une unité d'auto-compensation de type AC6PV.367.294. La boîte de résistance P-33 connectée en série à l'échantillon, règle le courant dans le circuit. Le micro-ampèremètre avec shunt permet d'évaluer l'intensité du courant (I_x) qui transverse l'échantillon. Les mesures exactes de l'intensité du courant

transversal sont effectuées à l'aide de la détermination de la chute de tension ($U_1=RI_X$) dans la résistance étalon R , connectée en série à l'échantillon. La force électromotrice de Hall est mesurée dans un champ magnétique d'intensité de 10^4 œrsted, créé par un électro-aimant à courant continu. Les mesures des paramètres électriques en fonction de la température sont effectuées sous un vide de 133×10^{-4} Pa, obtenu par un système de pompage [pompe mécanique (limite 10^2 Pa) et pompe à diffusion (10^{-5} Pa)]. Le porte échantillon en cuivre a un bon contact avec le Dewar rempli d'azote liquide (Fig. 2b). Des échantillons de forme rectangulaire dotés de contacts en Indium, déposés par évaporation thermique sous vide à travers un masque (lame en Al_2O_3 préparée par la méthode du traitement ultrasonore) de dimension (b et d) correspondant aux directions y et z et la distance entre les contacts (l) dans la direction x , ont été utilisés. Les dimensions du masque ont été choisies à partir des exigences d'Isenberg [13] concernant la relation entre la longueur de l'échantillon et sa largeur.

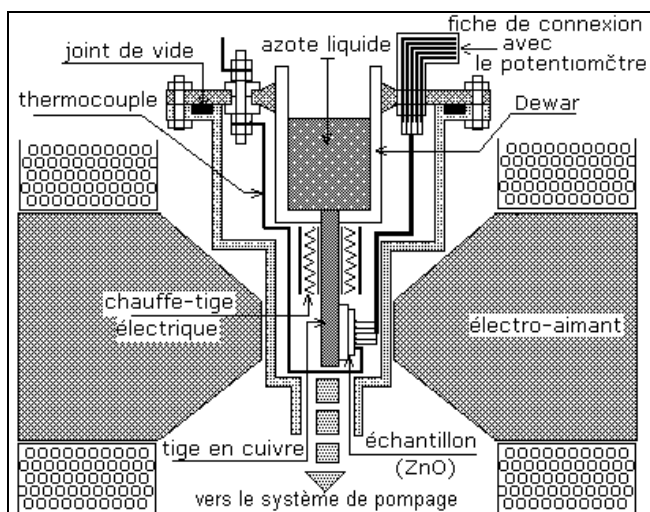


Figure 2b: Schéma de l'emplacement de l'échantillon par rapport à l'électro-aimant pour mesurer l'effet Hall en fonction de la température.

Le coefficient de Hall est donné par la relation [14]:

$$R_H = 10^8 R \frac{U_H d}{U_1 H}, \quad (\text{cm}^3 \cdot \text{C}^{-1}).$$

Pour le calcul des paramètres électriques essentiels des couches minces ZnO on utilise les formules suivantes :

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = R \frac{U_2 d b}{U_1 l}, \quad (\text{Ohm} \cdot \text{cm}).$$

$$\mu = 10^8 \frac{U_H l}{U_2 H b}, \quad (\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}).$$

$$n = \frac{1}{|R_H| e}, \quad (\text{cm}^{-3}).$$

Comme indiqué sur la figure 2a, l est la distance entre les contacts 4 et 5 (en cm), b est la largeur de l'échantillon (en cm), d est l'épaisseur (en cm), U_H est la différence de potentiel entre les faces latérales de l'échantillon (tension de Hall) (en V), U_1 est la différence de potentiel aux bornes de la résistance étalon R (en V), U_2 est la différence de potentiel longitudinale (en V), I_X est l'intensité du courant

transversal (en A), H est l'intensité du champ magnétique (en Oe), R_H est la constante de Hall, n et μ sont la concentration et la mobilité des électrons, respectivement, R est la résistance étalon (en Ohm) et h est la distance entre le contact 3 et la projection, à son niveau, du contact 4. Le facteur de Hall r a été choisie égal à 1.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Les paramètres des couches ZnO ont été étudiés en utilisant les mesures d'effet Hall et de la conductibilité électrique. Les conditions d'élaboration des couches ZnO sont le temps ou la grandeur de rendement relatif de la réaction η , la pression partielle de la vapeur d'eau dans le mélange gazeux de base, la pression totale des gaz dans le système et la concentration des impuretés.

Le zinc en excès (solubilisé) dans le ZnO se trouve en interstice [15],[16]. L'hydrogène solubilisé à une température inférieure à 850 K, forme avec les ions d'oxygène du réseau le groupe $(\text{O-H})^{2-}$ [17]. Pour des températures inférieures à 360 K, l'hydrogène forme avec les atomes de zinc interstitiels et du réseau, des groupes de type $(\text{Zn-H})^{2+}$ et $(\text{Zn-H})^+$ [17]. A des température supérieures à 360 K, l'existence du groupe de type Zn-H dans ZnO devient peu probable du point de vue thermodynamique (l'énergie de liaison ZnH est égale 0.21 eV). Les atomes de zinc interstitiels et le groupe (O-H) dans ZnO se comportent comme des donneurs simples quelle que soit la température. Ils sont totalement ionisés à la température ambiante, et par conséquent leur concentration totale est déterminée complètement par la concentration de Hall des porteurs de charges.

Dans les couches ZnO, on observe à température ambiante des atomes de zinc neutres à condition que l'élaboration des couches ZnO orientées ou non orientées se produise (pendant le processus de dépôt) à haute température du substrat et qu'il ait un manque de vapeur d'eau dans l'hydrogène de base. Les atomes de zinc neutre dont la distribution est non uniforme dans les échantillons, ont une tendance à se disposer le long des défauts linéaires (les frontières de petits cristaux, les dislocations) (Fig. 3, 4).

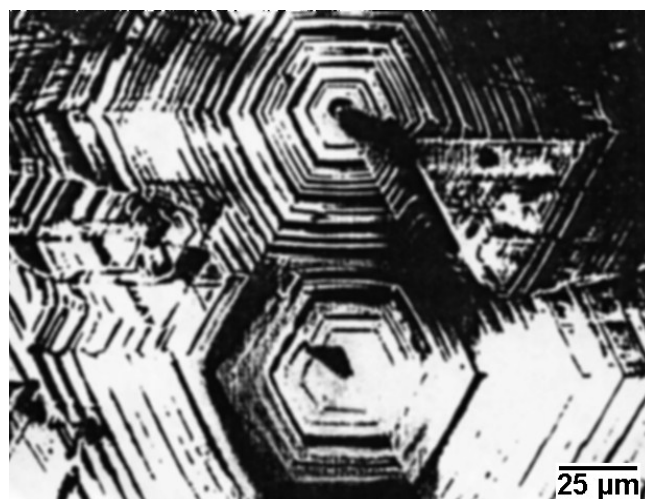


Figure 3: Microphotographie de la couche mince ZnO élaborée sur substrat de (0001) Al_2O_3 .



Figure 4: Veinules de Zn métallique dans les couches minces ZnO.

La présence des atomes de zinc neutres dans les couches minces leur donne une couleur grise. Avec la concentration élevée des atomes de zinc neutres, la conductibilité des échantillons s'élève jusqu'à $10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bien que la concentration des porteurs ne dépasse pas $6 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$. Le recuit à l'air de telles couches à la température 820 K est suivi par la diminution de la conductibilité et par la croissance de la concentration et la mobilité des porteurs de charges. Avec la diminution de la température du substrat de 880 à 820 K, la concentration de Hall des porteurs est réduite jusqu'à $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$, mais la conductibilité a augmenté. Parallèlement, une diminution de la transparence optique des échantillons et du renforcement de l'éclat métallique a été observée à l'œil nu. Si pendant le processus d'élaboration des échantillons, la température du substrat est maintenue constante et la valeur de la pression partielle de l'eau dans le système est augmentée de 0 à 14%, alors la quantité de zinc en excès dans les couches serait graduellement diminuée. Par conséquent, la mobilité des électrons augmente jusqu'à $160 \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ et leur concentration diminue. Par exemple, dans les couches de ZnO, obtenues avec $\eta = 4\%$ à la température du substrat égale à 850 K, la concentration des électrons varie dans les limites de $10^{16} - 10^{17}\text{cm}^{-3}$. Dans les mêmes conditions, une augmentation de la température jusqu'à 890 K, donne une concentration d'électrons de $4 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$. Dans les couches de ZnO obtenues dans ces conditions, on trouve en plus du zinc interstitiel et de l'hydrogène solubilisé, des atomes de zinc neutres. Donc, avec le chauffage des échantillons, la concentration des électrons augmente. Mais pour des couches qui ont été recuites à l'air (à 900 K), jusqu'à la température 650 K, on ne constate aucune augmentation de la concentration des électrons. Nous avons étudié les propriétés électriques des échantillons à la température ambiante. Pour cela l'étude a porté sur des échantillons obtenus avec le rendement de réaction $\eta = 3.5 \%$, la pression de l'eau dans le système est 13% et la température du substrat 900 K. Les échantillons ont une épaisseur de 2-3 μm . Les mesures dans ces conditions ont donné les résultats suivants: la mobilité des électrons $90 \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, la

concentration des électrons $62 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ et la résistivité $1.7 \times 10^{-2} \Omega.\text{cm}$. Pour des températures inférieures à 300K, les résultats obtenus à l'aide de la relation $\ln(n \times T^{3/4}) = f(1/T)$ montrent que l'énergie d'ionisation des centres donneurs E_d est égale à 0.054 eV. Cette valeur de l'énergie correspond au résultat obtenu par Hutson [6].

Pour les couches recuites à des températures au-delà de 920 K, la mobilité des électrons est indépendante des conditions d'élaboration et est supérieure à $60 \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$.

En fixant la température du creuset à 990 K et en faisant varier la température du substrat de 840 à 930 K et la pression partielle de l'hydrogène dans le système de 0.117 à 0.216 MPa, la mobilité maximale des électrons $\mu = 150 \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ à la température ambiante a été obtenue dans les conditions suivantes :

- température de substrat égale à 880 K,
- pression de l'hydrogène dans le système égale à 0.166 MPa (Fig. 5).

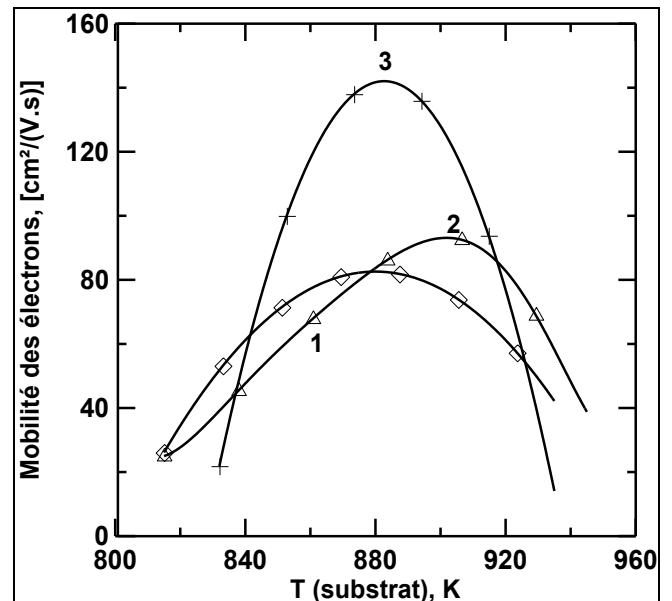


Figure 5: Mobilité des électrons des couches minces ZnO en fonction de la température du substrat et de la pression partielle de l'hydrogène dans le système.

1. $P_1=0.216 \text{MPa}$, 2. $P_2=0.117 \text{MPa}$, 3. $P_3=0.166 \text{MPa}$.

La dépendance de la mobilité des électrons dans les échantillons en fonction de leurs températures de dépôt et de la pression de l'hydrogène dans le système peut s'expliquer par la variation de la nature et la concentration des centres de diffusion.

Dans les couches de ZnO obtenues à basse température de substrat et à basse pression d'hydrogène dans le système, la plupart des centres de dispersion sont des groupes (O-H) (l'énergie de liaison (O-H) est égale 0.44 eV) [17]. Pour les échantillons obtenus à haute température et haute pression d'hydrogène dans le système, la majorité des centres de diffusion dans le réseau de ZnO sont des lacunes d'oxygène et des atomes de zinc interstitiels.

Dans le domaine des températures de la croissance épitaxiale (température de substrat $T_1= 680 - 1060 \text{K}$), les propriétés électriques des couches obtenues à une pression

de l'hydrogène dans le système de 0.157 MPa, dépendent fortement de la température du creuset. Pour établir cette dépendance au cours du dépôt des couches, nous avons utilisé comme substrat des faces Al_2O_3 d'orientation (0001), $(10\bar{1}0)$ et $(11\bar{2}0)$. Les résultats des mesures sont donnés sur la figure 6.

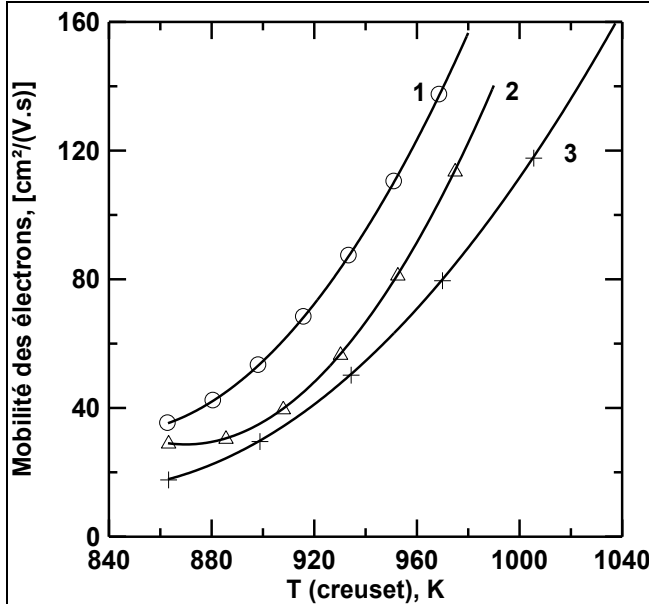


Figure 6: Mobilité des électrons des couches minces ZnO en fonction de la température du creuset pour différentes orientations du substrat Al_2O_3 , $P=0.157$ MPa.
1- (0001), 2- $(11\bar{2}0)$ et 3- $(10\bar{1}0)$ Al_2O_3 .

Les couches de ZnO ont été élaborées dans des conditions identiques et elles ont une épaisseur de 20 μm , la température de creuset variant de 800 à 1050 K. Pour les couches obtenues sur les substrats d'orientations (0001), $(11\bar{2}0)$ et $(10\bar{1}0)$, la mobilité atteint la valeur maximale pour une vitesse de croissance dans le domaine 5.5- 6 $\mu\text{m}/\text{min}$ (Fig. 7). La valeur de la vitesse de croissance des couches de ZnO pour les substrats d'orientations indiquées ne change pas avec la température du substrat (voir les données du tableau 1).

Substrat (Al_2O_3)	T_{creuset} K	T_{substrat} K	n 10^{16}cm^{-3}	μ $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$	v $\mu\text{m}/\text{min}$
$(10\bar{1}0)$	1040	890	3.5	160	5.6
(0001)	990	890	4.3	157	6.0
$(11\bar{2}0)$	980	900	5.0	146	6.0

Tableau 1: Vitesse de croissance des couches ZnO (épaisseur 20 μm) pour les substrats de différentes orientations.

Avec l'augmentation de la température du creuset jusqu'à 900 K, la concentration des électrons dans les couches augmente de 1.8×10^{16} à 10^{17}cm^{-3} et ne change pas jusqu'à 990 K. L'augmentation ultérieure de la température du creuset conduit à la diminution de la concentration des électrons jusqu'à $3.2 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$. Avec l'augmentation de la

température du creuset de 850 à 1050 K, la résistivité des échantillons diminue constamment, ce qui peut s'expliquer par l'entrée du zinc stœchiométrique dans la composition du dépôt. La relation typique de la résistivité en fonction de la température dans le processus de dépôt des couches de ZnO avec l'orientation $(3\bar{1}24)$ est donnée sur la figure 8.

Nous avons étudié l'influence de l'épaisseur des couches sur leur résistivité, mobilité et concentration des électrons. Les résultats de ces expériences sont donnés dans le tableau 2. D'après ces données, on constate qu'avec la

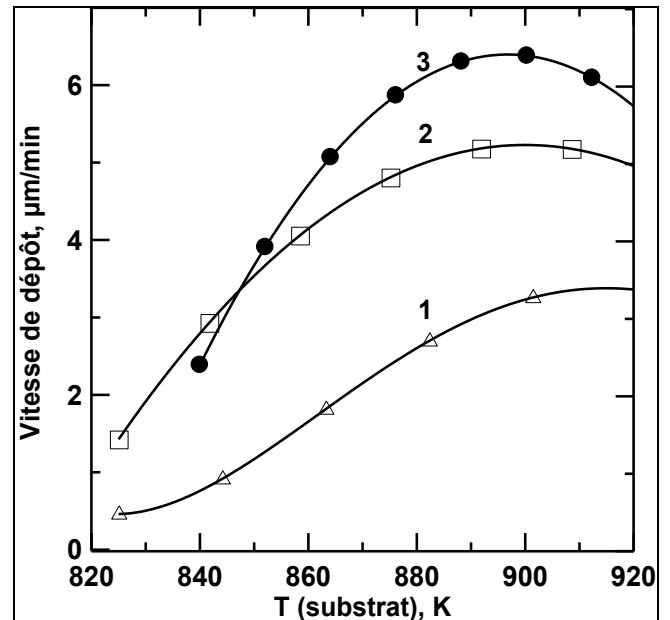


Figure 7a: Evolution de la vitesse de dépôt de couches minces ZnO en fonction de la température du substrat Al_2O_3 pour différentes pressions partielles de l'hydrogène dans le système.
1. $P_1=0.216$ MPa, 2. $P_2=0.117$ MPa, 3. $P_3=0.166$ MPa.

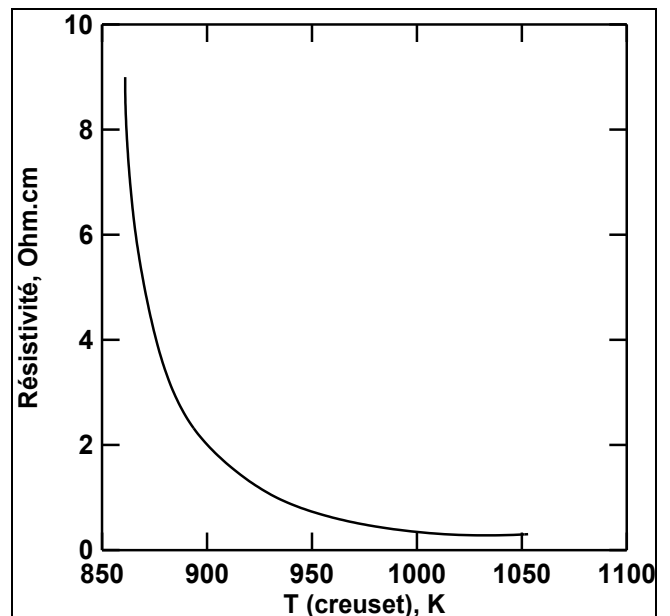


Figure 8: Résistivité des couches minces ZnO en fonction de la température du creuset.

Epaisseur μm	μ $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$	σ $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	n 10^{16}cm^{-3}
20	140	1.5	7
10	120	3.6	20
5	115	11	60
1.3	100	43	200
0.8	92	83	900
0.14	45	90	1200
0.04	37	208	3400

Tableau 2: Influence de l'épaisseur des couches ZnO sur leur résistivité, mobilité et concentration des électrons, à 300K.

diminution de l'épaisseur de la couche mince, la mobilité des électrons diminue régulièrement et leur concentration augmente. Cet effet peut s'expliquer soit par les propriétés des défauts donneurs et des niveaux superficiels, soit par la croissance de la solubilité des impuretés donneurs (zinc interstitiel et hydrogène) pendant la diminution de l'épaisseur des couches.

Pour les couches de ZnO plus épaisses, nous avons mesuré les paramètres électriques par effet Hall en fonction de la température dans l'intervalle de 77 à 500 K. Nous avons déterminé les valeurs numériques des paramètres d'une couche avec des pas de 10-15 degrés au régime de chauffage et de refroidissement.

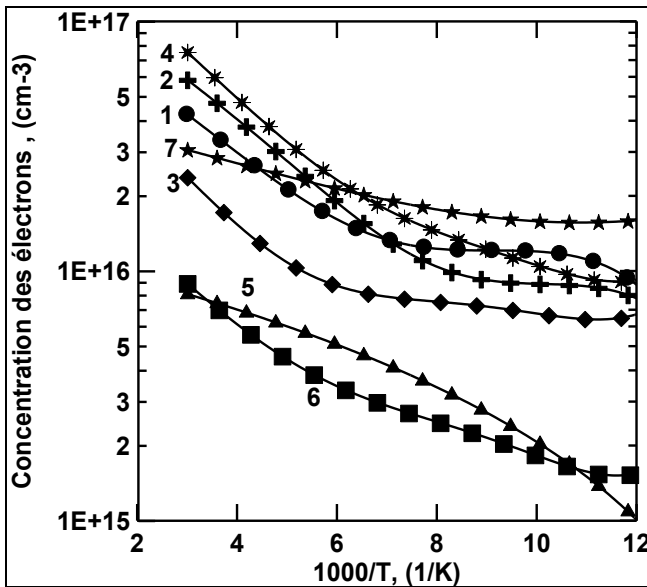


Figure 9: Concentration électronique des couches minces de ZnO non intentionnellement dopées en fonction de la température, les numéros correspondent aux numéros d'échantillons.

N° échantillon	1	2	3	4	5	6	7
T_{substrat} , K	880	900	910	870	850	920	850
T_{creuset} , K	990	990	1000	1000	990	990	1000

Tableau 3: Numéros d'échantillons et conditions de dépôts des couches ZnO sur la face (11 $\bar{2}$ 0) Al₂O₃, P=0.18 MPa.

Dans le tableau 3 sont représentées les conditions de dépôt des couches de ZnO sur la face (11 $\bar{2}$ 0) de Al₂O₃.

Nous avons indiqué les conditions d'obtention des couches d'épaisseur de 10 à 15 μm et d'orientation (10 $\bar{1}$ 1) avec une pression d'hydrogène dans le système de 0.18 MPa; la vitesse moyenne de croissance (5.5-6 $\mu\text{m}/\text{min}$) et la pression partielle de la vapeur d'eau est égale à zéro dans l'hydrogène de base. La relation de la concentration des électrons en fonction de la température est représentée sur la figure 9. On constate que l'énergie d'ionisation des donneurs diminue avec l'augmentation de la concentration. Cette concentration des porteurs atteint la valeur de saturation au-delà de 500 K, qui s'explique par l'effet de court-circuit des couches à cause des veinules de zinc métallique (Fig. 4) qui se forment le long des dislocations linéaires du réseau de ZnO. Ce fait a été constaté pendant la mesure de la conductibilité des échantillons obtenus à des températures différentes (Fig. 10).

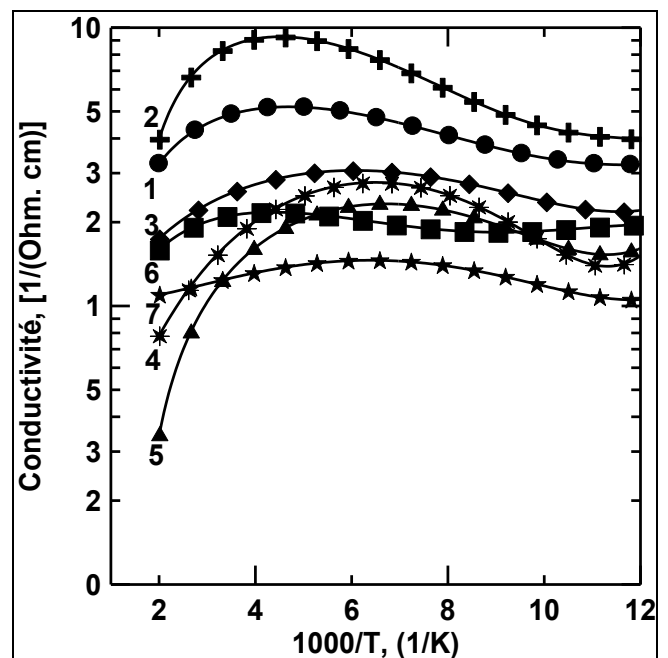


Figure 10: Conductivité des couches minces ZnO en fonction de la température de mesure. N° 1---7 : numéros d'échantillons.

Ainsi, quelles que soient les conditions d'obtention des couches de ZnO, la concentration des électrons augmente avec l'augmentation de la température à cause de la forte solubilité des impuretés donneurs (Zn, H). En effet, on peut obtenir des couches de ZnO avec une concentration des électrons supérieure à $6 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ et une énergie d'activation des centres donneurs égale à zéro. Pour fixer la concentration des électrons dans le ZnO dans l'état dégénéré, il faut refroidir très rapidement la couche juste après son élaboration, car pendant le refroidissement lent, une partie du zinc donneur passe à l'état neutre et les électrons dans la couche se trouvent à l'état non dégénéré [12]. On peut diminuer la concentration des électrons jusqu'à 10^{14}cm^{-3} si les couches de ZnO ont subi une opération thermique de recuit à l'air à la température 1200 K, à condition que ces couches soient obtenues dans les conditions optimales (échantillon 1 dans le tableau 3); par

contre, la résistivité de telles couches est inférieure à $10^3 \Omega \text{ cm}$.

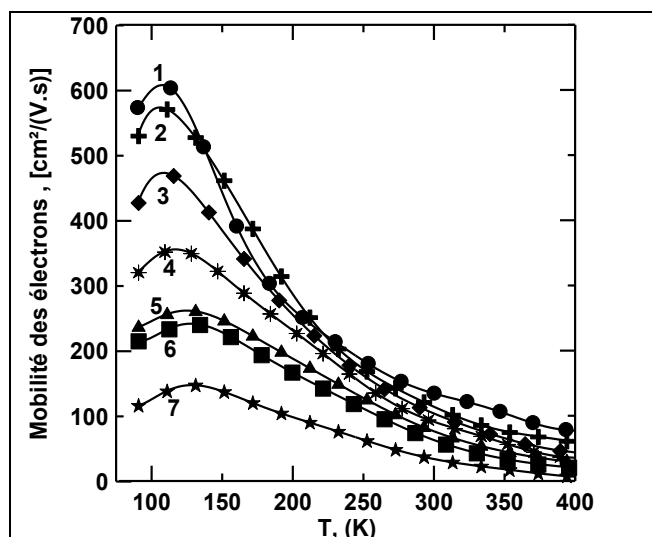


Figure 11: Mobilité des électrons des couches minces ZnO non intentionnellement dopées en fonction de la température de mesure.

On peut mieux examiner les résultats énumérés plus haut si on représente la mobilité des électrons en fonction de la température (Fig. 11). Pour les couches de ZnO obtenues à la température $T(\text{substrat}) = 870 - 910 \text{ K}$ et $T(\text{creuset}) = 990 - 1000 \text{ K}$, les mesures électriques d'effet Hall (à 300 K) montrent que la concentration des électrons est de $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ et la mobilité est égale à $140 - 160 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Pour la température 115 K, la valeur de la mobilité est égale à $600 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Pour l'oxyde de zinc, le comportement de μ en fonction de T est semblable à celui des semiconducteurs à liaisons covalentes bien que le pourcentage de liaisons ioniques dans ZnO soit égal à 62. Dans le domaine des basses températures, la mobilité des électrons augmente proportionnellement à T^α puis passe par un maximum et diminue proportionnellement à T^α dans le domaine des hautes températures. Comme pour la plupart des semiconducteurs, l'exposant α n'est pas égal à l'exposant théorique dont la valeur est égale à 1.5. Dans le domaine des basses températures, l'exposant α varie de 0.5 à 2.3 et ceci dépend des conditions d'élaboration des couches. D'après les données expérimentales énumérées plus haut, il en résulte que dans les réseaux des couches de ZnO, les champs des ions sont fortement masqués (effet d'écran) en raison du caractère fortement ionique des liaisons. Leurs périodicités de disposition sont perturbées, à des degrés différents suivant les conditions d'élaboration, par des défauts tels que : atomes de zinc chargés et neutres, dislocations, les frontières des blocs etc. Pour cette raison, le mécanisme de diffusion des électrons dans ZnO a un caractère combinatoire (diffusion par les impuretés neutres ou chargées et les phonons) suivant la température.

CONCLUSION

Pour les couches de ZnO obtenues à la température $T(\text{substrat}) = 870 - 910 \text{ K}$ et $T(\text{creuset}) = 990 - 1000 \text{ K}$, les

mesures électriques par effet Hall montrent que la mobilité des électrons est maximale vers 115 K ($600 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) et vaut $140 - 160 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à 300 K. La concentration des électrons augmente avec la température à cause de la plus forte solubilité des impuretés donneurs (Zn, H₂).

Selon la température, différents mécanismes limitent la mobilité des électrons dans ZnO. Dans le domaine des basses températures, la mobilité des électrons est décrite par la diffusion par les atomes d'impuretés ionisées et neutres. Dans le domaine des hautes températures ($> 150 \text{ K}$), la mobilité des électrons est limitée par la diffusion due au réseau c'est-à-dire par les phonons.

En vertu de ces résultats expérimentaux, on peut conclure que la méthode de réactions chimiques de transport permet d'élaborer des couches épitaxiales de ZnO ayant les propriétés caractéristiques du meilleur monocristal. Cette méthode a un autre grand avantage qui consiste à utiliser le dopage des échantillons pendant leurs croissances (dépôts dopés *in situ*) en choisissant des impuretés convenables. Il est possible de varier la résistivité des couches de 10^{-4} à $10^3 \Omega \text{ cm}$.

REFERENCES

- [1]- Srikant V. and Clarke D.R., *J. Appl. Phys.*, Vol.83, N.10, (1998), p. 5447.
- [2]- Phillips J. C., "Bonds and bands in semiconductors", Academic Press (New York), (1973), p.42.
- [3]- Kittel C., "Physique de l'état solide", Dunod, Paris, (1998), p. 71.
- [4]- Blakemore J.S., "Solid State Physics", Cambridge University Press, (1985), p. 423.
- [5]- Hagemark K.J. and Chaacka L.C., *J. Solid state chem.*, Vol.15, (1975), p. 261.
- [6]- Hutson A.R., *Phys. Rev.*, Vol. 108, N.2, (1957), p.222.
- [7]- Gil J.M., Alberto H.V., Vilão R.C., Piroto Duarte J., Mendes P.J., Foreira L.P., Ayres de Campos N., Weidinger A., Krause J. Niedermayer Ch., and Cox S.F.J., *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 83, (1999), p. 5294.
- [8]- Sarikant V., Sergio V., and Clarke D.R., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.78, (1995), p. 193.
- [9]- Igasaki Y., and Saito H., *J. Appl. Phys.*, Vol.69, (1991), p. 2190.
- [10]- Shimizu M., Katayama T., Tanaka Y., Shiosaki T., and Kawabata A., *J. Cryst. Growth.*, Vol.101, (1990), p. 171.
- [11]- Look D.C., Reynolds D.C., Sizelove J.R., Jones R.L., Litton C.W., Cantwell G., and Harsch W.C., *Solid State Commun.*, Vol.105, (1998), p. 399.
- [12]- Ataev B.M., Bagamedova A.M., Djabrailov A.M., Mamedov V.V. and Rabadanov R.A., *Thin solid films*, Vol. 260, (1995), p.19.
- [13]- Isenberg I., Russel B.R., Greene R.F., *Rev. Sci. Instr.*, Vol.19, N°10, (1948), p. 685.
- [14]- Allgaier R.S., *Phys. Rev. B*, Vol. 2, N° 10, (1970), p. 3869.
- [15]- Zhang S.B., Wei S.-H., and Zunger A., *Phys. Rev. B*, Vol.63, (2001), p. 75305.
- [16]- Vanheusden K., Seager C.H., Warren W.L., Tallant D.R., and Voigt J.A., *Appl. Phys. Lett.*, Vol 68, (1996), p.403.
- [17]- Ghiotti G., Chiorino A., Boccuzzi F., *Surf. Sci.*, 287/288 (1993), p.228. □