

Etude de l'influence de la puissance de dépôt sur les propriétés électriques de films minces d'oxyde de zinc non dopé

M. Bouderbala*, S. Hamzaoui, M. Adnane, T. Sahraoui et M. Zerdali

Laboratoire de Microscopie Electronique et des Sciences des Matériaux,
Département de Physique, Université des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf,
B.P. 1505, El M'Naouer, Oran, Algérie

(reçu le 21 Avril 2009 – accepté le 21 Juin 2009)

Résumé - La réalisation de films d'oxyde de zinc par pulvérisation cathodique est largement répandue en raison des multiples avantages qu'offre cette technique. Nous avons élaboré, au laboratoire, des couches minces de ZnO par ce procédé et nous en avons étudié l'évolution des caractéristiques en fonction de certains paramètres de dépôt. Dans cet article, l'attention a été focalisée sur la puissance de dépôt radiofréquence appliquée à un plasma d'argon qui sert de gaz pulvérisateur. L'étude a montré que l'influence de la puissance de dépôt s'est particulièrement manifestée dans la vitesse de croissance et dans les propriétés électriques. Ainsi, pour des substrats disposés perpendiculairement à la cible, la vitesse de croissance des couches est passée de ~ 140 à 390 nm/h, lorsque la puissance étudiée passe de 50 à 200 W. L'effet de la puissance s'est également manifesté dans les propriétés électriques. Pour des échantillons de faible épaisseur (< ~ 0.25 - 0.30) μm la résistivité électrique ρ des films décroît avec la puissance, tandis que la mobilité μ , des porteurs de charge et leur concentration n croissent. Les valeurs mesurées de ρ , μ et n , dans l'intervalle de puissance 50 - 200 W et pour une épaisseur des couches égale à 100 nm, valent respectivement $(147 - 6.19) \times 10^{-5} \Omega\text{m}$, $(2.7 - 6.8) \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ et $(4.06 - 14.8) \times 10^{25} \text{m}^{-3}$. Pour des échantillons de plus grande épaisseur (> ~ 0.25-0.30) μm , la résistivité électrique, est plutôt constante et, donc, indépendante de la puissance de dépôt. Elle vaut ~ $(1.5 - 2) \times 10^{-5} \Omega\text{m}$ pour une couche d'épaisseur égale à 0,9 μm . La mobilité et la concentration des porteurs de charge affichent également, dans cette gamme d'épaisseurs, un comportement indépendant de la puissance de dépôt et sont plutôt constantes. Les valeurs mesurées de ces deux grandeurs valent respectivement ~ $(44 - 48) \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ et ~ 10^{26}m^{-3} dans une couche d'épaisseur égale à 0,9 μm . L'interprétation de ces résultats a été faite en termes de comportement de la microstructure et des joints de grain dans les échantillons.

Abstract - We have prepared ZnO thin films by the radio frequency sputtering process and we have studied the variations of their characteristics as a function of some deposition parameters. In this paper, the attention was focused on the radio frequency power effect. The study has shown that the influence of this parameter particularly appeared in growth rate and electrical properties. Thus, for substrates kept perpendicular to ZnO target, the films growth rate varied from about 140 to 400 nm/h when the radio frequency power varied from 50 to 200 W. Concerning the electrical properties, the sputtering power effect was not the same for all thickness cases. Indeed, for samples whose thicknesses were small (< ~ 0.25 - 0.30) μm , electrical resistivity ρ decreased while mobility μ and carrier concentration n increased when the sputtering power increased. The measured values of ρ , μ and n , in the power range of 50 - 200 W and for a 0.1 μm -thick film, were respectively $(147 - 6.19) \times 10^{-5} \Omega\text{m}$, $(2.7 - 6.8) \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ and $(4.06 - 14.8) \times 10^{25} \text{m}^{-3}$. For larger thicknesses (> ~ 0.25 - 0.30) μm , electrical characteristics exhibited a more different behavior. Resistivity, mobility and carrier concentration were rather constant and no effect of deposition power was noticed. The

* boudermstf@yahoo.fr

measured values, in a 0,9 μm -thick film, were respectively $(1.5 - 2) \times 10^{-5} \Omega\text{m}$, $(44 - 48) \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ and 10^{26}m^{-3} . The obtained results were explained in terms of microstructure behavior and grain boundary effect.

Mots clés: Couches minces - Oxyde de zinc - Puissance de dépôt - Propriétés électriques - Joints de grain.

1. INTRODUCTION

Une forte concurrence s'est établie ces dernières années entre les différents oxydes conducteurs et transparents tels que l'oxyde d'étain SnO_2 , l'oxyde d'indium In_2O_3 et l'oxyde de zinc ZnO qui sont largement utilisés en optoélectronique et en cellules solaires. Jusqu'à l'heure actuelle, ce sont les deux premiers matériaux - SnO_2 et In_2O_3 - qui sont le plus abondamment utilisés pour, en particulier, leurs meilleures propriétés électriques lorsqu'ils sont adéquatement dopés.

Mais la cherté de leurs éléments constituants pousse les recherches vers d'autres matériaux plus accessibles du point de vue prix et tout aussi compétitifs électriquement et optiquement. Beaucoup de ces recherches s'orientent actuellement vers l'oxyde de zinc. Les résultats obtenus sont très encourageants. De basses résistivités électriques comparables à celles obtenues avec les autres oxydes concurrents et de fortes transmissions optiques ont été atteintes avec des couches minces d'oxyde de zinc [1-5].

Maintes études ont été effectuées sur différents paramètres qui peuvent avoir des incidences sur le comportement structural [6-8], électrique et optique [1-5, 9] de ces couches. Des méthodes diverses de préparation ont servi à la réalisation de ces matériaux.

Nous en citons le dépôt chimique en phase vapeur (C.V.D.) et ses différentes variantes [5, 10-12], le spray [13, 14], l'évaporation [15], la technique sol-gel [16, 17], l'ablation par laser [18, 19] et la pulvérisation cathodique [2-4, 6-9].

Dans des études précédentes, nous avons reporté sur l'évolution des propriétés cristallographiques, électriques et optiques de couches minces de ZnO en fonction de la position du substrat par rapport à la cible [20] et en fonction de la température et de l'environnement du recuit [21].

Dans le présent article, nous présentons les résultats d'une étude relative à l'effet de la puissance radiofréquence (R.f.) appliquée au plasma pulvérisant sur l'évolution de la résistivité électrique, la mobilité des porteurs de charge et leur concentration dans des couches minces de ZnO préparées par pulvérisation cathodique R.f.

2. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Dans la présente étude, un pulvérisateur cathodique en radiofréquence (R.f.) de fréquence $f = 13,56 \text{ MHz}$ a été utilisé pour élaborer des couches minces d'oxyde de zinc non dopé.

La configuration substrat-cible est reportée sur la figure 1. La cible est un disque de 80 mm de diamètre. Elle a été préparée au laboratoire par frittage d'une poudre d'oxyde de zinc. Les substrats sont en verre ordinaire et mesurent $10 \times 25 \text{ mm}^2$. Ils sont placés perpendiculairement à la cible et à une distance égale à 50 mm de celle-ci.

La pression du plasma d'argon est de l'ordre de 3,5 Pa. La température du substrat est mesurée à l'aide d'un thermocouple placé dans un trou pratiqué dans le porte-substrat. Les substrats ne sont pas délibérément chauffés.

La puissance R.f. appliquée à la décharge varie entre 1 à 4 W/cm² afin d'en étudier l'effet sur le comportement de la résistivité électrique, la mobilité des porteurs de charge et leur concentration.

Dans ces conditions de travail, la température ambiante des substrats atteignait 120 à 180 °C lorsque la puissance passait de 1 à 4 W/cm². D'autres détails sur les différentes conditions de travail peuvent être trouvés dans une étude antérieure [20].

L'épaisseur des couches est estimée à partir de l'observation au microscope électronique à balayage d'une tranche pratiquée dans la couche. La résistivité électrique ρ est mesurée par la méthode des quatre points carrées à des courants faibles compris entre 50 μ A et 1 mA.

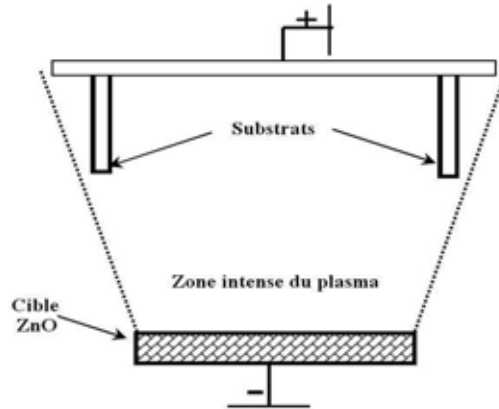


Fig. 1: Schéma décrivant la position des substrats

Les substrats sont perpendiculaires et légèrement en retrait par rapport à la cible. Cette position permet d'obtenir des films conducteurs et texturés selon l'arrangement (002).

La constante de Hall R_H est mesurée par la méthode potentiométrique. Le champ magnétique utilisé est compris entre 3000 et 7000 G. Le courant injecté dans l'échantillon est de l'ordre de quelques centaines de μ A.

Nous avons pris soin d'inverser le courant et le champ afin d'avoir pour chaque sens du courant deux mesures avec le champ magnétique et pour chaque sens du champ magnétique deux mesures avec le courant.

La concentration n des porteurs de charge et leur mobilité μ sont déduites de la constante de Hall R_H et de la résistivité ρ à partir des relations suivantes:

$$n = \frac{1}{(e \times R_H)} \quad (1)$$

$$\mu = \frac{1}{(e \times n \times \rho)} \quad (2)$$

où e est la charge de l'électron.

3. RESULTATS ET DISCUSSION

3.1 Vitesse de dépôt

La vitesse de dépôt ou de croissance des couches est calculée en divisant l'épaisseur de la couche par le temps mis pour atteindre cette épaisseur. La figure 2 montre l'évolution de la vitesse de dépôt en fonction de la puissance R.f. appliquée au plasma.

On doit s'attendre à ce que la vitesse augmente avec la puissance car l'énergie cinétique des ions du plasma pulvérisant croît quand cette puissance croît. Il s'ensuit une croissance du taux d'atomes pulvérisés et par conséquent une croissance du taux d'atomes déposés.

La figure 2 montre qu'effectivement la vitesse de dépôt croît proportionnellement avec la puissance R.f.

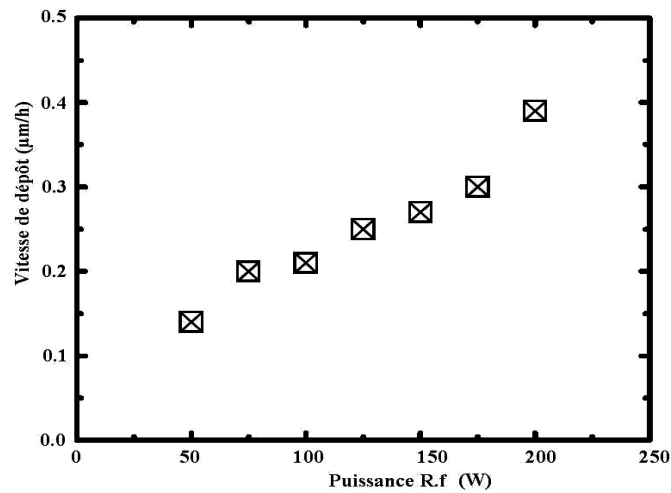


Fig. 2: Vitesse de croissance de couches minces de ZnO en fonction de la puissance de dépôt R.f.

3.2 Propriétés électriques

L'évolution de la résistivité électrique ρ de couches de ZnO en fonction de la puissance de pulvérisation pour différentes épaisseurs est représentée sur la figure 3. Il faut noter que, pour chaque puissance, quatre échantillons de différentes épaisseurs ont été étudiés.

Les épaisseurs étudiées sont: 50, 100, 200 et 900 nm. Le choix de ces épaisseurs a été dicté par le fait que le comportement des propriétés électriques est très dépendant de l'épaisseur des couches, en particulier, dans la région des petites épaisseurs.

Nous avons donc élaboré des échantillons dont les épaisseurs sont telles que les principales variations des propriétés électriques seront complètement représentées.

Nous remarquons que la résistivité électrique ρ décroît fortement avec la puissance R.f. dans le domaine des couches de faible épaisseur (Fig. 3, a et b). A partir de l'épaisseur 200 nm, ρ devient presque indépendant de la puissance, lorsque cette puissance est suffisamment grande (Fig. 3, c et d).

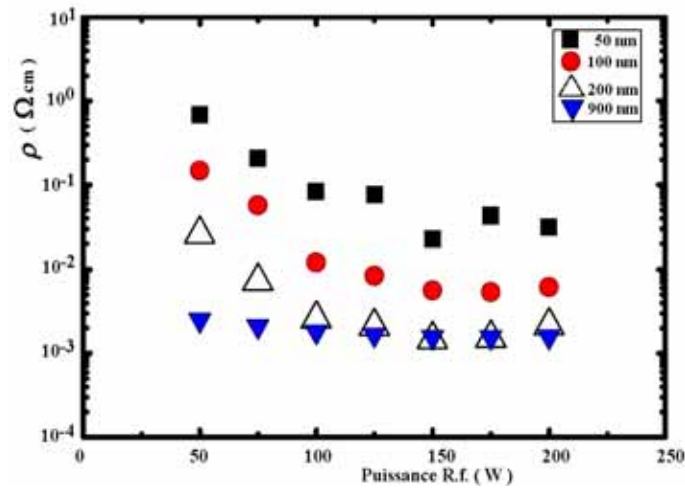


Fig. 3: Comportement de la résistivité ρ de couches de ZnO en fonction de la puissance R.f. pour différentes épaisseurs

Pour expliquer les variations de la résistivité ρ , il fallait étudier celles de la mobilité μ et de la concentration n des porteurs de charges, auxquelles elle est liée par la relation (2).

Cette relation montre que le comportement de ρ peut être dû à celui de n et/ou de μ . L'étude de ces deux grandeurs μ et n a conduit aux résultats qui sont reportés sur les figures 4 et 5.

Ces résultats correspondent aux mêmes échantillons que ceux de la figure 3. La lecture de la figure 4 montre que la mobilité μ croît avec la puissance appliquée au plasma pulvérisant.

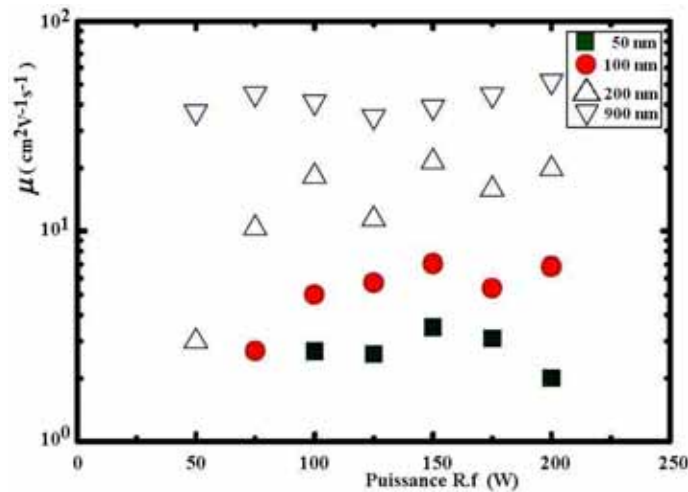


Fig. 4: Comportement de la mobilité μ des porteurs de charge en fonction de la puissance R.f. dans des couches de ZnO de différentes épaisseurs

Cette croissance est plus marquée vers les petites puissances et pour des épaisseurs faibles inférieures à 200 nm. La concentration des porteurs de charge n se comporte de la même manière que la mobilité comme le montre la figure 5.

Dans le même intervalle des épaisseurs inférieures à ~ 200 nm, elle croît avec la puissance et se stabilise vers les grandes puissances.

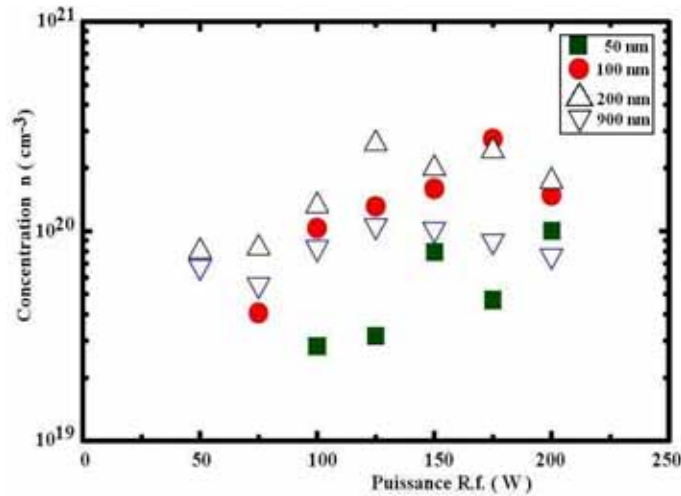


Fig. 5: Evolution de la concentration n des porteurs de charge en fonction de la puissance R.f. dans des couches de ZnO de différentes épaisseurs

La décroissance de la résistivité est due à la croissance simultanée de μ et de n . Dans la zone des puissances où ρ se stabilise la mobilité μ et la concentration n en font de même également. Vers les grandes épaisseurs ($> \sim 200$ nm) les trois grandeurs ρ , μ et n deviennent quasiment indépendantes de la puissance R.f.

Il importe de noter que, pour certains échantillons, il manque des données sur la mobilité μ et la concentration n . Il s'agit d'échantillons sur lesquels il n'a pas été possible d'effectuer des mesures d'effet Hall.

Dans la littérature, peu de travaux ont été consacrés à l'effet de la puissance de dépôt sur le comportement des propriétés électriques de couches minces de ZnO.

K. Ito *et al.* [22] ont reporté que, pour des couches de ZnO élaborées par pulvérisation cathodique, la résistivité diminue lorsque la puissance de dépôt R.f. diminue et atteint un minimum de $5 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ dans un intervalle de puissance allant de 40 à 70 W.

Cette diminution est due en grande partie à une croissance de la concentration des porteurs, alors que la mobilité demeure sensiblement constante. Leurs dépôts étaient réalisés sur le côté supérieur des substrats qui sont maintenus parallèles à la cible.

Les échantillons les plus conducteurs sont ceux réalisés aux faibles puissances R.f., tandis que ceux réalisés aux grandes puissances sont moins conducteurs.

Analysées aux rayons X, les couches réalisées aux faibles puissances R.f. se sont avérées amorphes. Par contre, celles qui ont été réalisées à de plus grandes puissances présentent des pics (100) intenses et des pics (101) moins intenses.

Un tel arrangement structural correspond au cas où l'axe C (002) est parallèle à la surface du substrat. Il leur semble que, dans un tel arrangement, les joints de grain forment une barrière de potentiel au courant des porteurs et réduisent par conséquent leur mobilité. L'excès de zinc dans le grain semble être piégé aux joints de grain à cause de l'augmentation de la température du substrat avec la puissance R.f.. Le piégeage de l'excès de zinc conduirait à des dépôts plus stœchiométriques et donc plus résistifs.

H. Nanto *et al.* [4] ont rapporté qu'ils n'ont pas remarqué un effet net de la puissance de dépôt R.f. sur les caractéristiques électriques de couches minces de ZnO.

Analysées aux rayons X, toutes nos couches présentent une texture orientée selon l'axe C (002) de la structure wurtzite caractéristique de l'oxyde de zinc. Le pic (002) est plus prononcé et plus étroit dans les couches les plus épaisses ($> \sim 200 - 300$ nm).

Leurs grains sont donc plus grands. Le pic C (002) tend à devenir plus large et à disparaître définitivement dans les couches les plus minces (épaisseur inférieure à ~ 50 nm). Aucun autre pic n'apparaît dans nos couches, quelle que soit leur épaisseur, du moins dans la gamme des épaisseurs que nous avons étudiées.

La taille des grains, déduite des spectres de diffraction des rayons X, augmente quand l'épaisseur des couches augmente. La densité des joints de grain diminue en conséquence; ce qui contribue à l'augmentation de la mobilité des porteurs libres.

L'inverse a lieu quand l'épaisseur des couches diminue. Ce comportement microstructural (taille des grains et texture) de nos couches permet d'affirmer que les joints de grain ont un impact déterminant sur leurs propriétés électriques.

4. CONCLUSION

Nous avons étudié des couches minces d'oxyde de zinc, ZnO en fonction de la puissance radiofréquence appliquée à une décharge de gaz d'argon.

L'étude a montré que l'effet de la puissance se manifeste plus dans les échantillons de plus faible épaisseur. Cet effet se traduit par une décroissance de la résistivité électrique ρ en fonction de la puissance, lorsque l'épaisseur des échantillons est petite ($< \sim 0.25 - 0.30$ μm), tandis qu'aux grandes épaisseurs ($> \sim 0.25 - 0.30$ μm), elle en est pratiquement indépendante. L'évolution de la mobilité μ des porteurs de charge et de leur concentration n explique bien celle de la résistivité ρ .

L'analyse des couches aux rayons X permet d'affirmer que la microstructure et, en particulier, les joints de grain ont un effet prépondérant sur le comportement de leurs propriétés électriques.

REFERENCES

- [1] H. Agura, A. Suzuki, T. Matsushita, T. Aoki and M. Okuda, 'Low Resistivity Transparent Conducting Al-Doped ZnO Films Prepared by Pulsed Laser Deposition', Thin Solid Films, Vol. 445, N°2, pp. 263 – 267, 2003.
- [2] 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.
- [3] R.J. Hong, X. Jiang, B. Szyszka, V. Sittinger and A. Pflug, 'Studies on ZnO:Al Thin Films Deposited by In-Line Reactive Mid-Frequency Magnetron Sputtering', Applied Surface Science, Vol. 207, N°1-4, pp. 341 – 350, 2003.

- [4] H. Nanto, T. Minami, S. Shooji and S. Takata, 'Electrical and Optical Properties of Zinc Oxide Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering for Transparent Electrode Applications', *Journal of Applied Physics*, Vol. 55, N°4, pp. 1029 – 1034, 1984.
- [5] J. Hu and R.G. Gordon, 'Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition of Gallium Doped Zinc Oxide Thin Films from Diethyl Zinc, Water and Triethyl Gallium', *Journal of Applied Physics*, Vol. 72, N°4, pp. 5381 – 5392, 1992.
- [6] C.-H. Choi and S.-H. Kim, 'Effects of Post-Annealing Temperature on Structural, Optical, and Electrical Properties of ZnO and Zn_{1-x}Mg_xO Films by Reactive RF Magnetron Sputtering', *Journal of Crystal Growth*, Vol. 283, N°1-2, pp. 170 – 179, 2005.
- [7] T. Minami, T. Yamamoto and T. Miyata, 'Highly Transparent and Conductive Rare Earth-Doped ZnO Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering', *Thin Solid Films*, Vol. 366, N°1-2, pp. 63 – 68, 2000.
- [8] D.J. Kang, J.S. Kim, S.W. Jeong, Y. Roh, S.H. Jeong and J.H. Boo, 'Structural and Electrical Characteristics of R.F. Magnetron Sputtered ZnO Films', *Thin Solid Films*, Vol. 475, N°1-2, pp. 160 – 165, 2005.
- [9] C. Agashe, O. Kluth, G. Schöpe, H. Siekmann, J. Hüpkes and B. Rech, 'Optimization of the Electrical Properties of Magnetron Sputtered Aluminum-Doped Zinc Oxide Films for Opto-Electronic Applications', *Thin Solid Films*, Vol. 442, N°1-2, pp. 167 – 172, 2003.
- [10] S. Faj, U. Kroll, C. Bucher, E. Vallat-Sauvain and A. Shah, 'Low Pressure Chemical Vapour Deposition of ZnO Layers for Thin-Film Solar Cells: Temperature-Induced Morphological Changes', *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 86, N°3, pp. 385 – 397, 2005.
- [11] K. Kobayashi, T. Matsubara, S. Matsushima et G. Okada, 'Growth of ZnO Films by Low-Pressure Organometallic Chemical Vapor Deposition', *Thin Solid Films*, Vol. 235; N°1-2, pp. 20 – 21, 1993.
- [12] M. Purica, E. Budianu, E. Rusu, M. Danila and R. Gavrilă, 'Optical and Structural Investigation of ZnO Thin Films Prepared by Chemical Vapor Deposition (CVD)', *Thin Solid Films*, Vol. 403-404, pp. 485 – 488, 2002.
- [13] S. Major, A. Banerjee and K.L. Chopra, 'Annealing Studies of Undoped and Indium-Doped Films of Zinc Oxide', *Thin Solid Films*, Vol. 122, N°1, pp. 31 – 43, 1984.
- [14] R. Romero, D. Leinen, E.A. Dalchiele, J.R. Ramos-Barrado and F. Martín, '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.
- [15] 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.
- [16] S.W. Xue, X.T. Zu, W.G. Zheng, H.X. Deng and X. Xiang, 'Effects of Al Doping Concentration on Optical Parameters of ZnO:Al Thin Films by Sol-Gel Technique', *Physica B: Condensed Matter*, Vol. 381, N°1-2, pp. 209 – 213, 2006.
- [17] S. Mridha and D. Basak, 'Thickness Dependent Photoconducting Properties of ZnO Films', *Chemical Physics Letters*, Vol. 427, N°1-3, pp. 62 – 66, 2006.
- [18] L. Zhao, J. Lian, Y. Liu and Q. Jiang, 'Structural and Optical Properties of ZnO Thin Films Deposited on Quartz Glass by Pulsed Laser Deposition', *Applied Surface Science*, Vol. 252, N°24, pp. 8451 – 8455, 2006.
- [19] N. Scarisoreanu, D.G. Matei, G. Dinescu, G. Epurescu, C. Ghica, L.C. Nistor and M. Dinescu, 'Properties of ZnO Thin Films Prepared by Radio-Frequency Plasma Beam Assisted Laser Ablation', *Applied Surface Science*, Vol. 247; N°1-4, pp. 518 – 525, 2005.
- [20] M. Bouderbala, S. Hamzaoui, A.B. Stambouli and H. Bouziane, 'Effects of the Position Substrate upon the Structural Behaviour, Electrical and Optical Properties of Zinc-Oxide Films used in Solar Cells', *Applied Energy*, Vol. 64, N°1, pp. 89 – 96, 1999.
- [21] M. Bouderbala, S. Hamzaoui, M. Adnane, T. Sahraoui and M. Zerdali, 'Annealing Effect on Properties of Transparent and Conducting ZnO thin films', *Thin Solid Films*, Vol. 517, N°5, pp. 1572 – 1576, 2009.
- [22] K. Ito and T. Nakazawa, 'Transparent and Highly Conductive Films of ZnO Prepared by RF Sputtering', *Japan Journal of Applied Physics*, Vol. 22, N°4, pp. L245 - L247, 1983.