

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université des Sciences et de la Technologie d'Oran

« Mohamed BOUDIAF »  
Faculté des sciences  
Département de physique

**Spécialité** : Physique

**Option** : Technologie des Matériaux  
et Physique des Dispositifs

**Présenté par** : LARBAH YOUSSEF

Soutiendra publiquement son mémoire de Magister intitulé :

**Elaboration et caractérisation des couches minces conductrices  
et transparentes pour les cellules solaire de type TCO/ZnS/CIS**

Soutenue le : .../.../2011.

Devant le jury composé de :

SAÏD HIADSI	Professeur	USTO (MB)	Président
MOHAMED ADNANE	Maître de conférences A	USTO (MB)	Rapporteur
SAAD HAMZAOU	Professeur	USTO (MB)	Examineur
BOUDERBALA MOSTAPHA	Professeur	USTO (MB)	Examineur
SAHRAOUI TOUFIK	Maitre-Assistant A	USTO (M B)	Invité

**Année Universitaire 2010/2011**

## Remerciements

*Ce mémoire a été réalisé au sein du laboratoire de Microscopie Electronique et Sciences des Matériaux « L.M.E.S.M » de l'université des Sciences et de la Technologie d'Oran « Mohammed Boudiaf »*

*Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur **Saad HAMZAoui** Professeur et directeur du laboratoire de Microscopie Electronique et Sciences des Matériaux (L.M.E.S.M) à l'université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohammed Boudiaf de m'avoir reçu au sein de son laboratoire, pour ces précieux conseils qu'il m'a donné et pour ces connaissances théoriques et expérimentales que j'ai exploité durant mon mémoire de magistère et qui a accepté aussi de juger mon travail.*

*Je tiens à remercier énormément mon rapporteur Monsieur **Mohamed ADNANE** Maître de conférences à l'université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohammed Boudiaf pour ses conseils ainsi que ces connaissances scientifiques qui m'ont aidé à mener mon travail dans des bonnes conditions.*

*Je tiens à remercier Monsieur le co-encadreur **Tewfik SAHRAoui** Maître Assistant à l'université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohammed Boudiaf pour l'encadrement au long de ce travail.*

*Je tiens à remercier Monsieur **Saïd HIADSI** Professeur à l'université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohammed Boudiaf pour ses qualités humaines et d'avoir accepté de présider mon jury de thèse*

*Je tiens à remercier Monsieur **Mostefa BOUDERBALA** Professeur à l'Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohammed Boudiaf qui a bien, voulu juger ce travail en acceptant de faire partie de mon jury.*

*Je tiens à remercier **Denis CHAUMONT** MCF-HDR Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne ICB (Université de Bourgogne) pour les caractérisations optique de nos couches.*

*Je tiens aussi à remercier également **Nicolas GEOFFROY** qui fait les caractérisations DRX de notre travail.*

*Mes remerciements les plus chaleureux vont également :  
à toutes les personnes que j'ai côtoyées au L.M.E.S.M en particulier Messieurs **M. ZERDALI, H. BOUZIANE.***

*à tous mes collègues du laboratoire de Microscopie Electronique et Science des Matériaux (L.M.E.S.M) avec qui j'ai partagé ces années de post graduation.*

## Dédicace

Je dédie le présent mémoire :

A ma mère et mon père pour leurs affections et amours,

A mes sœurs et frères pour leurs encouragements et leurs  
soutiens,

A Toute ma famille,

A tous mes amis,

A tous mes enseignants en graduation et en post-  
graduation

A tous ceux et celles que j'aime de près comme de loin

Carbah youssef

## Sommaire

Résumé	i
Introduction général	ii
<b>Chapitre I : TCO (SnO<sub>2</sub>, ZnO) &amp; ZnS Propriétés et applications</b>	
I. Introduction	1
I.1. Les propriétés des TCO	1
I.1.1. Généralités : qu'est-ce qu'un TCO	1
I.1.2. Les propriétés optiques	3
I.1.3. Les propriétés électriques	4
I.1.3.1. Conductivité	4
I.1.3.1.1. Dopage n	4
I.1.3.1.2. Dopage p	5
I.1.3.1.3. Mobilité	5
I.1.3.4. Propriétés générales figure de mérite	7
I.2. Propriétés Physiques de l'oxyde étain (SnO <sub>2</sub> )	7
I.2.1 Structure cristallographique et électronique de l'oxyde d'étain	7
I.2.1.a. Structure cristallographique	7
I.2.1.b. Structure électronique de bandes	8
I.2.1.c. Structure de bandes d'énergie de l'oxyde d'étain	9
I.3. Propriétés optiques de l'oxyde d'étain	9
I.3.1. Propriétés physico-chimiques	10
I.3.2 Choix de l'oxyde d'étain SnO <sub>2</sub>	10
I.4. Propriétés physiques de l'oxyde de zinc et le sulfure de zinc	10
I.4.1 Propriétés cristallographiques	11
I.4.1.1. Structure cristalline	11
I.4.1.2 L'énergie de liaison cristalline	12
I.4.1.3 Structure électronique de bandes	13
I.4.2 Propriétés électriques de ZnO	13
I.4.3. Propriétés optiques	15
I.4.4 Couches de ZnO dopé à L'aluminium	16
I.4.5 Les principaux avantages de ZnO	17
I.5. Propriétés générales de sulfure de zinc (ZnS)	18
I.5.1 Propriétés cristallographiques : Structure de blende ZnS	18
I.5.2. Propriétés optiques de ZnS	18
I.5.3. : Les principaux avantages du ZnS	19
I.6. Différents types de défauts dans le SnO <sub>2</sub> et ZnO	19
I.7. Applications des TCO	19
I.7.1 Application aux photopiles solaires	19

<i>1.7.1.1 Principe de fonctionnement</i>	20
<i>1.7.1.2 Composition d'une photopile à base de CuInSe<sub>2</sub></i>	20
<i>1.7.1.2 .a La couche absorbante</i>	21
<i>1.7.1.2.b La couche tampon</i>	21
<i>1.7.1.2 .c La couche fenêtre d'oxyde transparent conducteur (TCO)</i>	21
<i>1.7.2. Capteurs à gaz</i>	22
<i>1.7.3. Systèmes optoélectroniques</i>	23
<i>1.7.4. Applications piézoélectriques</i>	23

## **Chapitre II Couches mince : Croissance, Elaboration et caractérisation**

<i>II.1 Introduction</i>	24
<i>II.1. Les couches minces</i>	24
<i>II.2 Les mécanismes de croissance</i>	24
<i>II.2.1. Modes de croissance</i>	24
<i>II.2.2 La croissance bidimensionnelle</i>	24
<i>II.2.3. La croissance tridimensionnelle</i>	24
<i>II.2.4. La croissance de Stranski-Krastanov</i>	25
<i>II.3. Techniques de dépôt</i>	25
<i>II.3.1 Processus physique</i>	26
<i>II. 3.1.1 L'évaporation sous vide</i>	26
<i>II.3.1.2 L'ablation laser</i>	27
<i>II.3.1.3 Epitaxie par jets moléculaires</i>	28
<i>II.3.1.4 Pulvérisation cathodique</i>	29
<i>II.3.2 Processus Chimique</i>	30
<i>II.3.2.1 Dépôts chimiques en phase vapeur</i>	30
<i>II.3.2.2 Sol -gel</i>	31
<i>II.3.2.3 Spray pyrolyse</i>	32
<i>II.3.2.3.1. Principe de la méthode spray</i>	34
<i>II.4 Les méthodes des caractérisations</i>	35
<i>II.4.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)</i>	36
<i>II.4.2. Spectrométrie en énergie (Energy dispersive spectrometry)</i>	36
<i>II.5. Caractérisations optiques</i>	37
<i>II.5.1 Détermination de l'épaisseur</i>	38
<i>II.5.2 Détermination du coefficient d'absorption</i>	40
<i>II.5.3 Détermination du gap optique</i>	40
<i>II.5.4 Energie d'Urbach (désordre)</i>	41
<i>II.6. Caractérisation électrique</i>	41
<i>II.6. 1. Détermination type du semiconducteur par la technique de la pointe chaude</i>	41
<i>II.6 .2 Mesure de la résistivité électrique</i>	43
<i>II.7. Mesure des propriétés structurales</i>	44

II.7.1. Diffraction de rayons X	44
III.7.2. Principe	44
II.7.3. Détermination des distances interréticulaires et des paramètres de maille	44
II.7.4. Détermination taille des grains	46
II.7.5. Détermination des coefficients de texturations	46

### **Chapitre III : Démarches expérimentale, Résultats et discussions**

III.1-Introduction	47
III.2- Préparation des substrats	47
III.2.1 Procédure de nettoyage des substrats	47
III.2.2 Les conditions de dépôt de nos films	48
III.3-Etude des couches minces d'oxyde d'étain non dopé	49
III.3.1. Protocole expérimental	49
III.3.2. Choix de l'étude et des paramètres	50
III.3.3. Propriétés électriques des couches minces SnO <sub>2</sub> non dopé	51
III.3.4. Transmission du SnO <sub>2</sub> non dopé	51
III.4 -Couches minces de SnO <sub>2</sub> dopé fluor (SnO <sub>2</sub> : F)	53
III.4 .1. Propriétés électriques	54
III.4 .1.1. Type de conductivité	54
III.4.1.2. Concentration des porteurs N et Mobilité $\mu$	55
III .4.2. Propriétés optiques	56
III .4 .2.1. Spectres de transmission des couches SnO <sub>2</sub> :F	56
III .4 .2.2. Gap optique des couches SnO <sub>2</sub> :F	57
III .4 .2.3. Détermination de l'indice de réfraction pour les couches SnO <sub>2</sub> :F	59
III .4 .2.4 . Figure de mérite des couches SnO <sub>2</sub> : F	59
III .4 .2.5. La moyenne de $\alpha$ des couches SnO <sub>2</sub> : F	61
III.4.2.6. Energie d'Urbach	62
III.5-Caractérisation microstructurale	63
III.5.1. Films de SnO <sub>2</sub> non dopé	63
III.5.2. Paramètres de maille du SnO <sub>2</sub> pur et dopé	65
III.5. 3. Taille de grains	66
III.5.4. coefficients de texturations	67
III.5.5. Morphologie des échantillons	68
III.5.5. Conclusion I	68
III.6- Etude des couches minces de ZnO non dopées et dopées aluminium	69
III.6.2 Propriétés physiques de L'acétate de zinc	69
III.6.4. L'effet de la température sur propriété du ZnO non dopé	70
III.6.5. L'effet de température sur la transparence des couches minces ZnO	72
III.6.6. L'effet de température sur le gap optique des couches minces ZnO	73
III.7- Elaboration et Caractérisation des couches minces de ZnO dopé Al	74

<i>III. 7.1. Détermination des quantités de masse du dopage</i>	75
<i>III.7.2 .Caractérisation électrique de ZnO dopé Al</i>	75
<i>III.7.2.1. Type de conductivité de ZnO dopé Al</i>	75
<i>III.7.2.2. La résistivité électrique de ZnO dopé Al</i>	75
<i>III.7.2.3. Concentration des porteurs N et Mobilité de ZnO dopé Al</i>	76
<i>III.7.3- Caractérisation optique de ZnO dopé Al</i>	77
<i>III.7.3.1. Transmission optiques de ZnO dopé Al</i>	77
<i>III.7.3.2. Gap optique de ZnO dopé Al</i>	78
<i>III.7.3.3. gap en fonction de pourcentage de à l'aluminium</i>	79
<i>III.7.3.4. Détermination de l'indice de réfraction</i>	81
<i>III.7.3.5. Figure de mérite</i>	81
<i>III.7.3.6. Energie d'Urbach de ZnO:Al</i>	82
<i>III.8- Diffraction X pour les couches ZnO pur est dope d'Al</i>	83
<i>III.8.1. Diffraction X pour les couches ZnO</i>	84
<i>III.8.2. Taille moyenne des cristallites ZnO</i>	86
<i>III.8.3. Paramètres de maille du ZnO non dopé et dopé aluminium</i>	88
<i>III.8.4. Les taille de grains ZnO : Al</i>	89
<i>III.8. 5. coefficients de texturations</i>	89
<i>III.9- Morphologie des échantillons</i>	89
<i>III.10- Morphologie et analyse EDX</i>	91
<i>III.11- Conclusion2</i>	92
<i>III.11.1. Comparaison les paramètres de nos dépôts élaboré par Spray pyrolyse</i>	93
<i>III.12- Photoconductivité des films SnO2 : F et ZnO:Al</i>	93
<i>III.13- Principes généraux d'utilisation de couches de TCO dans les cellules solaires en couches mince de (TCO /ZnS/CIS)</i>	93
<i>III.13 .1. Hétérojonction</i>	94
<i>III.13.2. Caractéristique I(V) de contacte avant de TCO /ZnS</i>	95
<i>III.13.3. Caractérisation I(V) de contacte SnO2: F / ZnS</i>	95
<i>III.13.4. Caractérisation I(V) de contacte ZnO: Al / ZnS</i>	95
<b>Conclusion générale</b>	97
<b>Bibliographie</b>	

# **Elaboration et caractérisation des couches minces conductrices et transparentes pour les cellules solaire de type TCO/ZnS/CIS**

## **Résumé**

Les oxydes métalliques sont des matériaux pouvant présenter la double propriété d'avoir une haute conductivité électrique et une bonne transparence dans le domaine du visible. Ils sont appelés « oxydes transparents et conducteurs », TCO. L'objectif de notre travail est l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'oxyde métallique transparent et conducteur : SnO<sub>2</sub> : F, ZnO : Al nous avons élaboré nos films d'oxyde d'étain non dopé et dopé fluor, l'oxyde de zinc non dopé et dopé aluminium par la technique pyrolyse de spray (technique simple et économique) les conditions de dépôt optimales pour l'oxyde d'étain non dopé et dopé fluor sont : Ts=400°C et [Sn<sup>+4</sup>]=0,4mol.l<sup>-1</sup> pour l'oxyde de zinc non dopé et dopé aluminium Ts=450°C et [Zn<sup>+2</sup>] =0,2mol.l<sup>-1</sup>, nous avons ensuite effectué une série de caractérisation : mesures électrique et optique, DRX, EDX, et microscopie électronique à balayage et I(V) des jonctions SnO<sub>2</sub> :F/ZnS et ZnO :Al/ZnS les caractérisation électrique et optique sont révélés que la résistivité des films SnO<sub>2</sub> :F et ZnO :Al diminue avec le taux de dopage par le fluor et l'aluminium respectivement les couches minces de SnO<sub>2</sub> :F donné une résistivité de l'ordre 1,6 10<sup>-3</sup> et une transmission de l'ordre de 85% à 9% de fluor . les couches minces de ZnO :Al présentent les paramètres suivants  $\rho = 1,810^{-1} \Omega\text{cm}$  et T=90% à un taux d'Al égal à 0,9% .

La caractérisation I(V) des jonctions montre un contact ohmique pour les deux jonctions SnO<sub>2</sub> : F/ZnS et ZnO : Al/ZnS.

**Mots-clés :** couche minces, SnO<sub>2</sub>:F, ZnO : Al, spray, propriétés électriques et optiques.

## Introduction général

### Introduction général :

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du Laboratoire de Microscopie Electronique et Structure des Matériaux « L.M.E.S.M. » de l'Université des Sciences et de la Technologie d'Oran « Mohammed Boudiaf ».

L'élaboration de couches minces de matériaux semi-conducteurs tel que le ZnO, SnO<sub>2</sub> et CuInSe<sub>2</sub> par diverses techniques de dépôt (pulvérisation cathodique RF, sol gel ...), l'analyse et la caractérisation de ces couches, ainsi que la réalisation et la modélisation de dispositifs électroniques (photopiles solaires, transducteurs, capteur à gaz, capacité M.O.S...) font l'objet principal des recherches et des études menées au laboratoire « L.M.E.S.M.».

L'objectif de ce travail consiste à considérer les dépôts de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par une technique innovante de Spray pour une application photovoltaïque.

Depuis une trentaine d'années, de nombreuses études portent sur l'élaboration des films conducteurs transparents à un moindre coût. Trois matériaux sont à l'honneur : l'oxyde d'indium dopé étain In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Sn, ou encore ITO (indium tin oxyde), l'oxyde de zinc dopé aluminium ZnO : Al [1] et l'oxyde d'étain dopé au fluor [2] ou d'antimoine (SnO<sub>2</sub> : F ou SnO<sub>2</sub> : Sb) [3]. Ces oxydes ont en commun trois caractéristiques principales :

- (1) La largeur de la bande interdite (gap) est importante ( $> 3\text{eV}$ )
- (2) Le composé stœchiométrique est un isolant
- (3) Le matériau dégénéré possède une densité de porteurs élevée mais pas au point de créer une absorption dans le visible. En fait les fréquences d'absorption plasma se situent dans l'infrarouge, à la limite du visible, le matériau est transparent au visible.

Les procédés de déposition des films en TCO ont fait l'objet de nombreuses recherches. Nous pouvons citer l'évaporation sous vide, la pulvérisation cathodique (sputtering) [4], le dépôt chimique en phase vapeur CVD [5] et pyrolyse spray [2,6].

Selon la littérature, la déposition de TCO en couches minces peut être réalisée par différentes techniques mais la qualité n'est pas toujours la même. Les propriétés du matériau alors varient entre des limites plus ou moins définies. Avec le même procédé, les écarts entre les propriétés mesurées dans différents laboratoires sont souvent appréciables, à cause des différences qui peuvent être dans les paramètres de contrôle. Par conséquent, il ne suffit pas de

## Introduction général

réaliser une machine de dépôt, aussi sophistiquée soit-elle, pour être certain d'obtenir un matériau ayant de bonnes propriétés électroniques. Un réel travail d'optimisation est nécessaire pour définir les meilleures conditions de préparation; ce qui exige une analyse systématique (statistique) des propriétés optiques et électriques du matériau élaboré. Les propriétés fondamentales de ces couches sont étudiées, c'est-à-dire la structure cristallographique, la conductivité électrique, et la transmission optique.

Dans ce travail, nous sommes d'abord intéressés à l'élaboration de couche minces d'oxyde d'étain (dopée, non dopées) et l'oxyde de Zinc (dopée, non dopées) à l'aide de la technique dite pyrolyse spray puis nous avons passé à la caractérisation de nos couches pour voir l'effet des deux dopant Al et F sur les propriétés structurales, optiques, électriques de nos couches, enfin une étude pour la réalisation d'une cellule solaire de type TCO/ZnS /CIS. Notre travail s'est concentré sur l'étude et la caractérisation des hétérojonctions de type [(ZnO : Al)/ZnS], [(SnO<sub>2</sub> : F)/ZnS].

La présentation de notre travail comprend trois chapitres:

Dans le premier chapitre, nous faisons une présentation assez générale des propriétés de (TCO) puis l'oxyde de zinc, d'oxyde d'étain et ses applications sous forme de couches minces.

Le deuxième chapitre est consacré à la description des montages expérimentaux utilisés dans ce travail et méthode d'élaboration des couches minces ainsi qu'une description détaillée des techniques de caractérisation utilisées dans cette étude.

Dans le troisième chapitre nous présentons démarche expérimentales et les résultats obtenus ainsi que leurs discussions et interprétations.

L'ensemble de ce travail est finalisé par une conclusion générale.

***Chapitre I : TCO (SnO<sub>2</sub>, ZnO) et ZnS***  
***Propriétés et applications***

## I. Introduction

Dans ce premier chapitre, nous présentons l'état de l'art des TCO puis une étude bibliographique générale, sur l'oxyde étain ( $\text{SnO}_2$ ), l'oxyde de Zinc ( $\text{ZnO}$ ) et le sulfure de zinc ( $\text{ZnS}$ ) dans leurs aspects fondamentaux, à savoir les structures du réseau cristallin, la structure des bandes électroniques, et les caractéristiques optiques générales etc.... Enfin nous évoquerons quelques applications de ces oxydes.

### I.1. Les propriétés des TCO

Historiquement, la première coexistence d'une conductivité électrique et d'une transparence optique dans le visible a été observée en 1957 sur des couches minces d'oxydes de cadmium  $\text{CdO}$  [1]. Depuis ces vingt dernières années les couches minces d'oxyde d'étain et l'oxyde de Zinc ont connu un intérêt croissant dans de nombreuses recherches en raison de ses multiples applications potentielles [2].

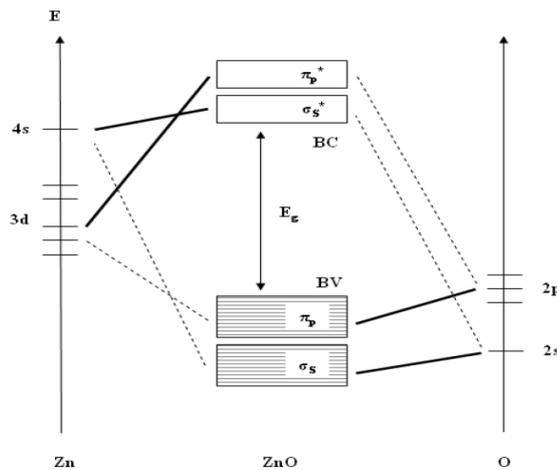
#### I.1.1. Généralités sur TCO

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

Un matériau, avec une transparence dans le visible et des propriétés de conduction, a des propriétés antinomiques d'un point de vue physique. En fait, les matériaux conducteurs tels que les métaux réfléchissent une grande partie du spectre électromagnétique dont la partie du visible grâce à leurs électrons libres. Les verres sont des matériaux communs transparents dans le visible. Un verre est un matériau amorphe, *i.e.* sa structure n'est pas cristallisée. Ce matériau a une valeur de gap très élevée et ne peut conduire un courant électrique. Il est alors dit isolant. A première vue, l'association des deux propriétés est incompatible. Cependant, les semi-conducteurs possédant un large gap (au minimum supérieur à  $3.1 \text{ eV}$  correspondant à une longueur d'onde de  $400 \text{ nm}$ ) sont théoriquement transparents dans le domaine du visible. Le dépôt en couche mince de ce type de matériau assure une faible absorption. Grâce au dopage du matériau, soit un apport d'impuretés qui augmente le nombre d'électrons libres, la conduction est accrue pour en faire un « mauvais métal ».

Les oxydes métalliques sont en général des semi-conducteurs à grand gap. Ils peuvent être symbolisés par  $MO$  avec  $M$  un atome de métal et  $O$  un atome d'oxygène. La méthode CLOA (méthode de Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques) permet de donner une vision simple de la structure de bandes d'un tel matériau. La combinaison des orbitales  $2p$  de  $O$  et  $nd$  de  $M$  ( $n$  étant le nombre quantique principal,  $n > 2$  pour avoir des couches d dans notre exemple) forment les liaisons  $\pi p$  liantes et  $\pi p^*$  antiliantes. L'orbitale  $2p$  de  $O$  est prédominante et contribue principalement à  $\pi p$  formant le haut de la bande de valence (BV).

De même la combinaison des orbitales s, l'orbitale  $2s$  pour l'oxygène et  $ns$  pour  $M$ , forment les orbitales  $\sigma_s$  liantes et  $\sigma_s^*$  antiliantes. L'orbitale  $ns$  de  $M$  sera prédominante et contribuera principalement à la formation de  $\sigma_s^*$  créant le bas de la bande de conduction (BC). Un exemple de cette application est donné dans la [figure I.1](#) pour la formation de  $\text{ZnO}$  où l'écart entre  $\sigma_s^*$  et  $\pi p$  forme le gap  $E_g$ .



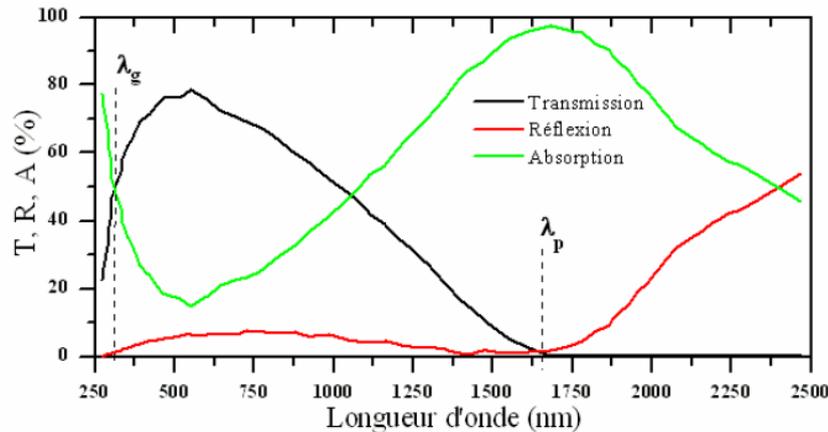
**Figure I.1 :** Diagramme simplifié de la structure de bandes du  $\text{ZnO}$ .

Selon le niveau des orbitales et les différentes interactions possibles, certains oxydes métalliques ne sont pas des semi-conducteurs à grand gap. Par exemple, pour les oxydes composés des éléments de la colonne IV, l'oxyde de silicium  $\text{SiO}_2$  est isolant comme l'oxyde de germanium  $\text{GeO}_2$ , l'oxyde d'étain  $\text{SnO}_2$  est un semi-conducteur et l'oxyde de plomb  $\text{PbO}_2$  a un comportement métallique.

Avant de décrire en détail les propriétés optiques et électriques des TCO, des solutions alternatives à l'utilisation de ces matériaux sont possibles. Des films de métaux extrêmement fins inférieurs à 10 nm, peuvent jouer le rôle de matériaux transparents et conducteurs. En effet, des couches d'or, d'argent ou de cuivre peuvent être utilisées à cet effet. De même, des fines couches de chrome et de nickel égalisent les performances de l'ITO comme le montrent Ghosh *et al.* Dans leurs travaux [3].

### I.1.2. Les propriétés optiques

L'existence d'une fenêtre optique couvrant tout le domaine du visible est caractéristique des TCO. La transmission optique est définie comme le rapport entre l'intensité de la lumière incidente et l'intensité de la lumière transmise à travers le matériau considéré. Un exemple de spectre de transmission d'un TCO, ici une couche de  $\text{SnO}_2:F$ , est représenté à la figure I.2 par une courbe noire. Le spectre d'absorption a été déduit des spectres de transmission



**Figure I.2 :** Spectres de transmission, réflexion et absorption d'un échantillon de  $\text{SnO}_2:F$  de  $1 \mu\text{m}$  d'épaisseur [4]

La fenêtre optique est centrée entre deux longueurs d'onde caractéristiques où la lumière n'est plus transmise avec pour chaque zone un phénomène différent. A faible longueur d'onde dans le domaine de l'UV proche ( $\lambda < \lambda_g$ ), l'absorption est dominée par les transitions bande à bande. Les photons incidents avec une énergie égale à celle du gap ou supérieure seront absorbés par des électrons de la bande de valence ce qui leur permettront d'aller dans la bande de conduction. A haute longueur d'onde dans le domaine de proche l'infrarouge ( $\lambda > \lambda_p$ ), la lumière incidente est réfléchiée par le matériau.  $\lambda_p$  est appelée longueur d'onde de plasma. Ce phénomène peut être décrit par la théorie classique des électrons libres de Drude [5].

Dans le modèle des électrons libres, les électrons peuvent être vus comme un plasma où la mise en mouvement est réalisée par la composante électrique du champ électromagnétique incident. Le plasma oscille à une fréquence naturelle de résonance  $\omega_p$ , correspondant à la longueur d'onde  $\lambda_p$  selon la relation suivante :

$$\lambda_p = \frac{2\pi \cdot c}{\omega_p} \quad (\text{I.1})$$

Où :  $c$  : célérité de la lumière

A cette longueur d'onde caractéristique, la couche mince absorbe une partie du rayonnement incident. Ce pic d'absorption dû à la présence d'électrons libres dans le matériau dépend de leur concentration et de leur mobilité [6].

La transmission des TCO peut s'exprimer :

$$T = (1 - R)e^{-\alpha \cdot e} \quad (\text{I.2})$$

Où :  $T$  : le coefficient de transmission

$R$  : le coefficient de réflexion

$e$  : l'épaisseur du film considéré

$\alpha$  : le coefficient d'absorption dépendant de la longueur d'onde  $\lambda$ .

Ce dernier est défini suivant la relation :

$$\alpha = \frac{1}{e} \ln \left( \frac{100}{T} \right) \quad (\text{I.3})$$

### I.1.3. Les propriétés électriques

#### I.1.3.1. Conductivité

La physique des semi-conducteurs à grand gap décrit les propriétés électriques des TCO. La conductivité  $\sigma$  s'exprimant en  $S.cm^{-1}$  ou  $\Omega^{-1}.cm^{-1}$  est le produit de la densité de porteurs de charges  $n$  en  $cm^{-3}$ , de la mobilité  $\mu$  de ces charges en  $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$  et de la charge électrique élémentaire de l'électron  $q$  (formule I.4). La résistivité  $\rho$ , définie comme l'inverse de la conductivité, s'exprime en  $\Omega.cm$ .

$$\sigma = (qn_v \mu) = \frac{1}{\rho} \quad (\text{I.4})$$

Une propriété électrique de surface importante dans le domaine des TCO est la résistance surfacique  $R_s$  définie comme le rapport de la résistivité par l'épaisseur de la couche suivant la relation :

$$R_s = \frac{\rho}{e} \quad (\text{I.5})$$

##### I.1.3.1.1. Dopage n

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

l'anion (l'oxygène). Des paramètres tels que la solubilité solide du dopant dans le réseau du matériau hôte ou la taille du dopant, influenceront également la possibilité d'un dopage. Il existe de nombreux dopages par substitution du cation. L'oxyde d'indium peut être dopé par du molybdène le dopage à l'étain donnant l'oxyde d'indium dopé étain : *ITO*. La littérature relate peu de travaux concernant des études de dopage autre qu'avec l'étain. Le dopage de l'oxyde de zinc  $\text{ZnO}$  est possible avec de nombreux éléments tels que l'aluminium(*Al*)[\[7\]](#), le gallium (*Ga*) et l'indium(*In*)[\[8\]](#), etc. Il en est de même pour le  $\text{SnO}_2$  avec des éléments tels que Antimoine (*Sb*), ou des métaux de transitions *Cu*, *Fe*, *Co* et *Ni* [\[9\]](#). La liste des éléments n'est pas exhaustive et ils existent de nombreux travaux sur beaucoup de sortes de dopage. Des exemples d'étude sur le co-dopage se trouvent dans la littérature comme par exemple le co-dopage *Al-Ti* du  $\text{ZnO}$ .

Les dopages par substitution de l'anion oxygène sont plus rares. Or, le dopage au fluor est l'un des meilleurs dopants pour  $\text{SnO}_2$ . Pour  $\text{ZnO}$ , des recherches sont menées sur des dopages au fluor mais aussi au bore.

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

#### **I.1.3.1.2. Dopage p**

Le dopage de type *p* reste, quant à lui, encore controversé. Comme vu précédemment, les TCO tels que le  $\text{SnO}_2$  ou le  $\text{ZnO}$  sont intrinsèquement de type *n*. Un calcul théorique Confirme cette tendance. Néanmoins, depuis quelques années, de plus en plus de travaux expérimentaux portent sur les couches minces de TCO de type *p* grâce à différents dopages :  $\text{ZnO}: \text{N}$ ,  $\text{ZnO}: \text{Al-N}$ ,  $\text{SnO}_2: \text{Sb}$  etc.

#### **I.1.3.1.3. Mobilité**

Concernant les propriétés électriques, une autre possibilité d'augmenter la conductivité est d'accroître la mobilité. Cependant, la mobilité est dépendante intrinsèquement des mécanismes de diffusion et par conséquent, ne peut être contrôlée directement. En général, ces mécanismes limitent la mobilité quand la concentration des porteurs augmente. La mobilité est donc un facteur important comme paramètre influençant la conductivité.

Pour qu'un matériau soit conducteur, il a besoin d'une certaine densité de porteurs appelée concentration critique, notée *nc*. En dessous de *nc*, le matériau est considéré comme isolant et au-dessus comme conducteur. Le critère pour définir *nc*, est appelé critère de Mott [\[10\]](#) défini selon la relation suivante :

$$n_c^{1/3} \cdot a_0^* \approx 0.25 \quad (\text{I.6})$$

Où :  $a_0^*$  : rayon de Bohr effectif du matériau.

$$a_0^* = \frac{h^2 \epsilon_0 \epsilon_r}{\pi q^2 m^*} \quad (\text{I.7})$$

Où :  $h$  : la constante de Planck

$\epsilon_0$  : la permittivité du vide

$\epsilon_r$  : la permittivité relative du matériau

$q$  : la charge électrique élémentaire de l'électron

$m^*$  : la charge effective de l'électron dans le matériau

Le calcul pour l'*ITO* donne  $n_c = 6.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  avec  $\epsilon_r = 8.9$  et  $m^* = 0,35 m_0$  ( $m_0$  : la masse de l'électron au repos) et  $a_0^*$  valant 1,35 nm. En général, les *TCO* dopés ont une concentration de porteurs entre  $10^{19}$  et  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . au-dessus de la valeur critique du critère de Mott, les électrons peuvent être considérés comme des électrons libres. Les états donneurs de dopants sont confondus avec la bande de conduction et le semi-conducteur est dit dégénéré. Dans ce cas, l'énergie de Fermi déterminant l'état le plus haut occupé, peut être déterminé selon la relation :

$$E_f = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} = \frac{\hbar^2}{2m^*} (3\pi n_v)^{2/3} \quad (\text{I.8})$$

Où :

$\hbar$  : la constante réduite de Planck

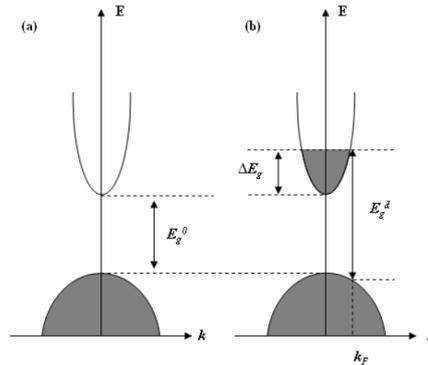
$k$  : le module du vecteur d'onde de l'électron

$n_v$  : la concentration de porteurs

L'état occupé le plus haut en énergie dépend de la concentration de porteurs  $n_v$ . La structure de bande des *TCO* peut être approximée par une structure de bande parabolique comme le montre la **figure I.3**. Quand le maximum de *BV* et le minimum de *BC* sont localisés à la même valeur de  $k$  ici  $\vec{k} = 0$  le semi-conducteur est qualifié de semi-conducteur à gap direct. Pour des valeurs différentes, le semi-conducteur est à gap indirect. La mobilité est essentielle pour une bonne conductivité des *TCO*. La mobilité peut également être définie selon la formule

$$\mu = \frac{q \cdot \tau}{m^*} = \frac{q \cdot l}{m^* \cdot V_f} \quad (\text{I.9})$$

Où :  $\tau$  : le temps de relaxation entre deux collisions ;  $l$  : le libre parcours moyen ;  $V_f$  : la vitesse de l'électron



**Figure 1.3 :** Illustration des structures de bandes paraboliques (a) TCO non dopé et (b) TCO dopé.

Les parties grisées représentent les états occupés.

Où :  $E_g^0$  : la valeur du gap du matériau intrinsèque,

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

#### I.1.3.4. Propriétés générales figure de mérite

En plus le contrôle des paramètres de la méthode de dépôt est d'une grande importance pour la croissance de films de TCO de haute qualité. Les propriétés physiques du film mince de TCO sont fortement liées à la structure, à la morphologie et à la composition du dépôt. Ces facteurs sont influencés par les paramètres de dépôts des différentes techniques. Pour les TCO, une grande variété de techniques de dépôt est utilisée.

Les TCO doivent posséder une haute conductivité électrique et une faible absorption dans le visible. Haacke [11] a défini un rapport entre le coefficient de transmission  $T$  et la résistance surfacique  $RS$ , appelé la figure de mérite et notée  $\Phi_{TC}$  s'exprimant en  $\Omega^{-1}$  d'après la relation (I.10). Cette figure de mérite permet une comparaison entre différents TCO.

$$\phi_{TC} = \frac{T_{moy}^{10}}{R_s} \quad (I.10)$$

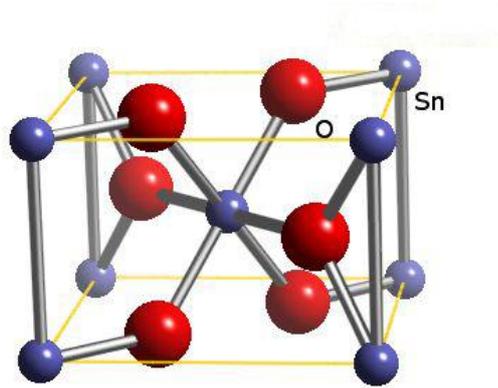
### I.2. Propriétés Physiques de l'oxyde étain ( $\text{SnO}_2$ )

#### I.2.1. Structure cristallographique et électronique de l'oxyde d'étain

##### I.2.1.a. Structure cristallographique

L'oxyde d'étain cristallise avec une structure tétragonale de type rutil. Les paramètres du réseau cristallin sont les suivants :  $a = b = 4.74 \text{ \AA}$  et  $c = 3.19 \text{ \AA}$ . Ce dernier est constitué de deux atomes d'étain ( $R_{\text{Sn}^{4+}} = 0,71 \text{ \AA}$ ) placés aux sommets d'un triangle équilatéral et de quatre atomes d'oxygène ( $RO^{2-} = 1,40 \text{ \AA}$ ) placés aux sommets d'un octaèdre régulier.

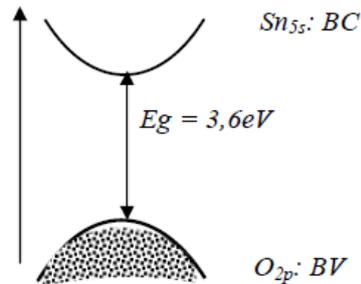
La description de l'orientation cristallographique de la maille varie selon le mode d'élaboration de l'oxyde d'étain [12].



**Figure I.4:** Maille élémentaire d'oxyde d'étain (structure de type Rutile).

### I.2.1. b. Structure électronique de bandes

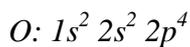
Parmi les oxydes métalliques les plus usuels, l'oxyde d'étain est le plus représentatif des semi-conducteurs à large bande interdite [13]. Les propriétés électriques des films d'oxyde d'étain peuvent être interprétées en considérant le modèle de bandes proposé par Robertson [14] la Structure de bandes de  $\text{SnO}_2$  pur représenté sur la **figure. I.5**.



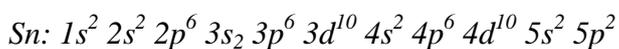
**Figure I.5:** Structure de bandes de  $\text{SnO}_2$  pur

La structure de bandes est caractérisée par :

- ✓ Une bande de valence (BV) constituée d'orbitales moléculaires faisant intervenir majoritairement les orbitales atomiques  $2p$  des atomes d'oxygène ( $\text{O}_{2p}$ ).



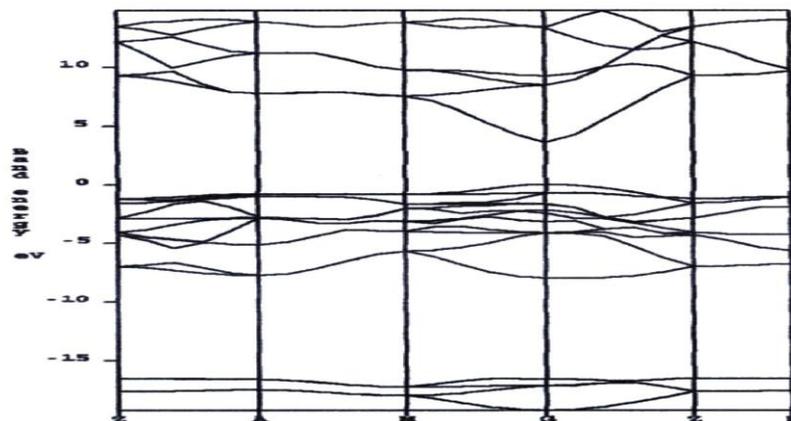
- ✓ Une bande de conduction (BC) constituée d'orbitales moléculaires issues du recouvrement des orbitales atomiques  $5s$  et  $5p$  des atomes d'étain (respectivement  $\text{Sn}5s$ ,  $\text{Sn}5p$ ), avec 90% de caractère S au niveau le plus bas



- ✓ En raison de son caractère bien spécifique, à savoir une bande très large, les électrons générés dans cette bande peuvent acquérir une forte mobilité.
- ✓ Une large bande interdite (gap directe) de 3,6 eV [15]

### I.2.1.c. Structure électronique de bandes d'énergie de l'oxyde d'étain

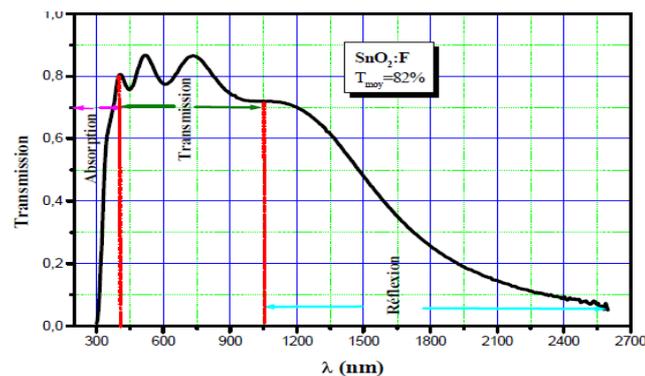
La figure I. 8 représente un schéma de structure de bandes de l'oxyde d'étain  $\text{SnO}_2$  ayant été construit par MI [16] La position relative des niveaux d'énergie est exposée gap direct d'environ 3,6 eV, et différence d'énergie entre la bande de conduction et celle immédiatement supérieur d'environ 2,5 eV.



**Figure I. 6 :** Structure électronique de bandes d'énergie de l'oxyde d'étain rutile  $\text{SnO}_2$  par la méthode *ab-initio*.

### I.3. Propriétés optiques de l'oxyde d'étain

Les propriétés optiques de l'oxyde d'étain sont fortement liées aux propriétés électriques de l'oxyde [17] et peuvent être interprétées à partir du modèle de bande. L'interaction d'une radiation électromagnétique avec le matériau peut en effet conduire à des transitions électroniques d'états occupés vers des états vides. La figure I.7 représente un spectre de transmission optique d'un film  $\text{SnO}_2:\text{F}$



**Figure I. 7:** Spectre de transmission d'un film d'oxyde d'étain dope fluor. [17]

### I.3.1. Propriétés physico-chimiques

Dans le **tableau I. 1**, nous avons représenté les données physico-chimiques essentielles de l'oxyde d'étain [17]:

Masse moléculaire	150,70 g.mol <sup>-1</sup>
Densité spécifique	6,915
Point de Fusion	1630°C
Point d'ébullition	2330°C
Température de Debye	760°C
Masse effective	m* = 0.3m <sub>0</sub>
Résistivité à l'état pur	3 10 <sup>8</sup> Ω.cm
Gap direct	3,5-3,8 eV
Indice de réfraction	2,093
Masse volumique	6,915 g.cm <sup>-3</sup>

**Tableau I. 1:** les données physico-chimique essentielles de l'oxyde d'étain

### I. 3.2 Choix de l'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub>

Le choix du SnO<sub>2</sub> comme électrode transparente repose sur ses propriétés optiques et électroniques:

- ✓ Bon conducteur surtout s'il est dopé fluor.
- ✓ Présentant une forte transmittance: plus de 85 % dans le visible.
- ✓ Moins coûteux que l'ITO dont la rareté de l'indium constitue un frein pour son utilisation
- ✓ Bonne stabilité thermique, chimique, mécanique
- ✓ Faible toxicité comparée à d'autres TCO.

### I.4. Propriétés physiques de l'oxyde de zinc et le sulfure de zinc

Dans la famille des semi-conducteurs II-VI, l'oxyde de Zinc (ZnO) et le sulfure de zinc (ZnS) dans ses dernières années à cause de leurs propriétés qualifiées uniques ; ils présentent une large bande interdite, une conductivité électrique variable avec une transmittance supérieure à 80% dans le visible. En plus, leurs composants sont non toxiques et très abondants sur Terre. Ceci est un atout indéniable car il permet de réduire les coûts de production.

Depuis la découverte de ces deux matériaux, un grand effort a été effectué pour exploiter leurs propriétés optiques et électriques dans le domaine optoélectronique et microélectronique.

Leur conductivités peuvent être contrôlées par l'ajustement des paramètres d'élaboration et au moyen d'un dopage par des impuretés, habituellement celles des éléments III du tableau périodique (Ga, In, ou Al).

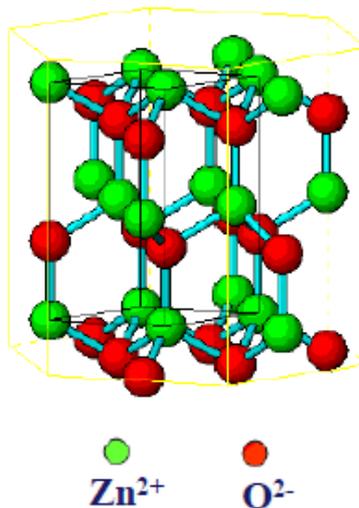
Les couches minces de  $\text{ZnO}$  et de  $\text{ZnS}$  peuvent être aussi bien employées en tant que capteurs acoustiques ou comme électrodes transparentes dans la fabrication des piles solaires.

### I.4.1. Propriétés cristallographiques

L'oxyde de zinc fut connu dans son état naturel sous le nom de *zincite*. Certains auteurs ont signalé l'existence de dérivés oxygénés du zinc contenant moins d'oxygène que l'oxyde de zinc, mais l'étude à la diffraction des rayons X ne permet pas de déceler de composé défini correspondant à un sous-oxyde. Cependant, dans certaines conditions, *Faivre* [18] a observé une variation des paramètres de la maille élémentaire qui, d'après les analyses chimiques, est due à la formation de solutions solides de métal dans l'oxyde.

#### I.4.1.1. Structure cristalline

L'oxyde de zinc cristallise en un réseau hexagonal compact, dans lequel les ions d'oxygène sont disposés suivant un réseau de type *wurtzite*, et où les ions de zinc occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène, tel qu'illustré sur les figures suivantes (I.8).



**Figure I.8 :** Réseau hexagonal de la wurtzite. [19].

En fait l'environnement de chaque ion n'est pas une symétrie exactement tétraédrique. Au lieu de cela, la distance entre les proches voisins dans la direction  $c$ 'est plus petite que pour les trois autres voisins. Ceci est à l'origine de la pyroélectricité du  $\text{ZnO}$ . Chaque atome de zinc est entouré par quatre atomes d'oxygène et vice-versa (*coordination est de 4:4*).

La structure *wurtzite* contient quatre atomes par maille dont les positions sont :

$$\begin{aligned} \text{O}^{2-} &: (0,0,0) ; \quad (2/3,1/3,1/2) \\ \text{Zn}^{2+} &: (0,0,3/8) ; \quad (2/3,1/3,7/8) \end{aligned}$$

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

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

$$u = \frac{1}{4} + \frac{c^2}{3a^2} \quad (I.11)$$

La distance séparant les plans réticulaires d'indices  $(hkl)$  est donnée par la relation:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3a^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2} \quad (I.12)$$

La condition de stabilité de cette structure est donnée par la relation suivante :

$$0.225 \leq R_a/R_c \leq 0.414 \quad (I.13)$$

Où  $R_a$  et  $R_c$  représentent respectivement le rayon de l'anion et celui du cation.

L'origine de cette condition provient des considérations suivantes :

- Pour une structure hexagonale compacte, nous avons :

$$R_a + R_c = \frac{3}{8}c \quad , \quad \frac{c}{a} = 2\sqrt{\frac{2}{3}} \quad (I.14)$$

$$2R_a < a \quad (I.15)$$

- Comme la structure  $H.C$  dérive de la structure  $C.F.C.$  de la *blende*, nous avons :

$$\frac{R_a}{R_c} \leq 0.414 \quad (I.16)$$

#### I.4.1.2. L'énergie de liaison cristalline

L'énergie de liaison cristalline est l'énergie nécessaire pour former le cristal à partir des ions qui le composent pris à l'état gazeux appelée aussi *énergie totale de liaison* des ions dans le cristal. En thermodynamique cette énergie correspond à la quantité de chaleur échangée pendant la réaction chimique de formation du cristal. Cette quantité de chaleur est égale à la variation de l'énergie de l'enthalpie  $\Delta H$ , donc on peut écrire :

$$E = \Delta H \quad (I.17)$$

Cette énergie de liaison des cristaux ioniques comporte essentiellement deux termes, un terme représentant l'énergie d'attraction et l'autre l'énergie de répulsion.

$$E = E_{att} + E_{rép} \quad (I.18)$$

D'après l'approximation de *Born-Mayer*, l'énergie totale  $E$  est donnée en fonction de la distance  $r$  séparant les atomes les plus proches voisins par la relation suivante :

$$E = \Delta H = -\left[ Z^+ \cdot Z^- \cdot e^2 \cdot N_a \cdot \frac{M}{r} \right] + B \cdot \exp\left( -\frac{r}{\rho} \right) \quad (I.19)$$

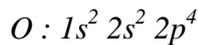
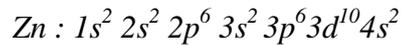
Où  $Z^+$ ,  $Z^-$  sont les nombres atomiques pour les deux types d'ions (*cation et anion*),  $M$  est la constante de *Madelung* et  $B$  est une constante qu'on peut déterminer en minimisant l'énergie  $E$  par rapporte  $r$

$$E_{\text{équi}} = -\left[ \frac{Z^+ \cdot Z^- \cdot e^2 \cdot N_a \cdot M}{r_0} \right] \cdot \left( 1 - \frac{\rho}{r_0} \right) \quad (I.20)$$

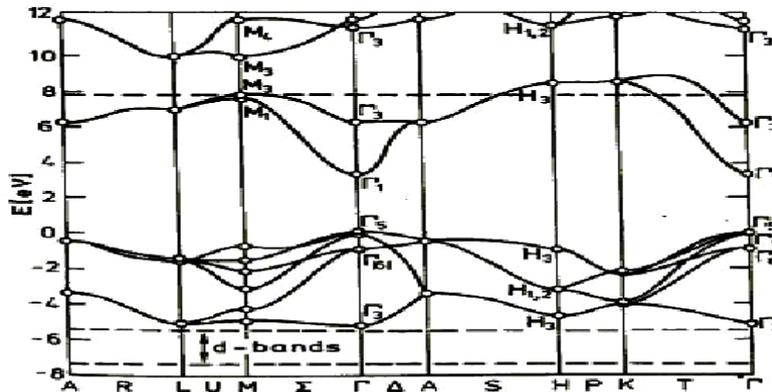
$\rho$  peut être déterminé expérimentalement en faisant appel à la compressibilité des solides . Dans le cas de ZnO on trouve que :  $E_{\text{équi}} = -255.98 \text{ Kcal/mol}$

### I.4.1.3. Structure électronique de bandes

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



Les états  $2p$  de l'oxygène forment la bande de valence, les états  $4s$  de zinc constituent la zone de conduction.



**Figure I.9 :** Structure de bande de ZnO en utilisant le pseudopotentiel de  $O^{6+}$  [20].

La structure électronique de bandes montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct. La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3.2 eV.

### I.4.2. Propriétés électriques de ZnO

On dit qu'un semi-conducteur est dégénéré, lorsque le niveau de Fermi est situé dans l'une des bandes permises c'est-à-dire la bande de conduction ou la bande de valence, or le ZnO est

un semi-conducteur dégénéré, de conductivité de type n, due notamment à un excès de zinc en position interstitielle et/ou la déficience en oxygène. Les états donneurs se trouvent juste au-dessous ou à l'intérieur de la bande de conduction suivant la concentration des atomes donneurs.

En conséquence, le niveau de Fermi  $E_F$  est situé dans la bande de conduction tel que :

$$E_F - E_C \gg k_B T \quad (I.21)$$

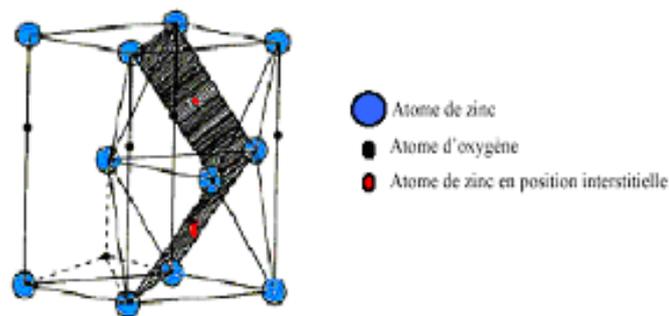
Où :  $E_C$  est le minimum de la bande de conduction,  $k_B$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température ambiante.

Les propriétés électriques de ZnO peuvent être largement modifiées par traitement thermique sous hydrogène, ou par dopage approprié, en particulier par substitution cationique. Dans ce dernier cas, des atomes de zinc sont substitués par des atomes trivalents si l'on veut augmenter la conductivité, ou par des atomes monovalents si l'on veut la réduire. Ceci modifie également les propriétés optiques du matériau.

Le principal paramètre qui fait l'objet de l'étude des propriétés électriques des couches minces de ZnO est la résistivité qui peut être contrôlée sur une large gamme allant de  $10^{12}$  à  $10^{-4}$   $\Omega \cdot \text{cm}$  par effet de la stœchiométrie et du dopage

En effet, la grande conductivité des couches d'oxydes purs est due à la forte concentration en porteurs de charge libres (électrons), étant donné que la mobilité dans ces couches est nettement plus faible que celle en volume du matériau correspondant. La forte concentration en électrons est attribuée à la déviation par rapport à la stœchiométrie (ou défauts dans la structure).

La déviation par rapport à la stœchiométrie peut être due aux lacunes d'anions ou à un excès de cations en position interstitielle. La nature exacte des défauts de structure dans la plupart des cas est encore incertaine. La réaction de formation de ZnO stœchiométrique est :



**Figure I.10:** La non stœchiométrie de l'oxyde de zinc [19].

### I.4.3. Propriétés optiques

L'interaction de la lumière (onde électromagnétique) avec la matière (électrons du matériau) peut expliquer clairement les propriétés optiques d'un matériau. Lors de l'application de la théorie de dispersion sur un matériau, il convient de séparer l'absorption fondamentale de l'absorption des porteurs libres. Si seule la première contribution est présente, le matériau est qualifié de diélectrique. Le cas échéant, le matériau est un isolant. Pour les semi-conducteurs, les deux contributions sont importantes. La première correspond au seuil d'absorption inter-bandes et sépare la zone d'absorption dans l'ultraviolet de la zone à forte transparence dans le visible. La seconde repère le front de la montée de la réflectivité dans l'infrarouge correspondant aux oscillations de plasma des électrons de conduction.

Une onde électromagnétique interagissant avec le semi-conducteur sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée à l'onde électromagnétique est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction, c'est-à-dire, si cette énergie est au moins égale à celle de la largeur de la bande interdite.

L'indice de réfraction de l'oxyde de zinc sous la forme massive est égal à 2,0. En couches minces, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration des couches. L'indice de réfraction a une valeur variant entre 1,7 et 2,2 suivant les auteurs. L'amélioration de la stœchiométrie du  $\text{ZnO}$  conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite. L'oxyde de zinc dopé entre dans la classe des oxydes transparents conducteurs. Très peu dopé, il peut être utilisé en luminescence.

Sous l'effet d'un champ électromagnétique intense, d'une énergie supérieure à l'énergie de la bande interdite (dans notre cas supérieure à 3,24 eV), l'oxyde de zinc émet des photons, c'est ce qu'on appelle la photoluminescence. En pratique différentes émissions (bandes de luminescence) peuvent être observées en fonction des méthodes d'élaboration et de traitement.

Dans les couches minces de  $\text{ZnO}$ , la luminescence visible est due aux défauts liés aux émissions des niveaux profonds (niveaux virtuels entre la bande de conduction et la bande de valence), tels que les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène. Fons et al. [21] ont rapporté que l'étude des propriétés de photoluminescence des couches dans la région du visible peut fournir des informations sur la qualité et la pureté du matériau. Le [tableau 1.2](#) résume les propriétés optiques de l'oxyde de Zinc :

Constante diélectrique	$\varepsilon_{//} = 8.7$ $\varepsilon_{\perp} = 7.8$
Coefficient d'absorption	$10^4 \text{ cm}^{-1}$
Indice de réfraction à 560 nm	1.8-1.9
Indice de réfraction à 590 nm	2.013-2.029
Largeur de la bande excitonique	60 meV
Transmittance	>90 %

**Tableau 1.2 :** Récapitulatif des propriétés optiques de l'oxyde de Zinc

Les traitements thermiques tels que les recuits thermiques ont un effet important sur les propriétés optiques de ZnO. L'absorption optique de ZnO dans la région violette et UV augmente considérablement après un recuit sous air ou sous une atmosphère d'azote, et que l'intensité de l'émission verte dépend fortement des conditions d'élaboration et de la température de recuit, cette intensité varie en fonction de la température de recuit selon la loi d'Arrhenius:

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT_r}\right) \quad (1.23)$$

Avec :

$T_r$  : température de recuit

$E_a$  : énergie d'activation = 1,035eV.

D'autre part N. Pawar et al [22] ont remarqué que la transparence optique de ZnO dans les régions visibles et proches infrarouge du spectre solaire est une conséquence de son grand gap ( $E_g=3.3\text{eV}$ ), le seuil fondamental d'absorption de ZnO se situant dans l'ultraviolet. La forme du spectre d'absorption intrinsèque peut être observée seulement sur les couches minces à cause de leur grand coefficient d'absorption. Cette étude a montré une montée abrupte du coefficient d'absorption aux environs de  $\lambda = 385\text{nm}$  ( $E_g=3,3\text{eV}$ ).

#### I.4.4. Couches de ZnO dopé à L'aluminium

L'effet du dopage conduit au contrôle de la valence des semi-conducteurs et par conséquent à une grande conductivité électrique due à une forte concentration en porteurs de charge libres (électrons).

Le tableau suivant récapitule les propriétés physiques de l'oxyde de zinc.

[23]	Type du matériau	Oxyde métallique semi-conducteur	
	Coordinnence	Tétraédrique	
	Type de conductivité	n	
	Type du gap	Direct	
	Valeur du gap intrinsèque	3,2 eV	
	Masse molaire	81,63 g/mole	
	Masse volumique	5,61 g/cm <sup>3</sup>	
	Température de fusion	1975 C°	
	Dureté	4 à 4,5	
	Résistivité	10 <sup>-4</sup> à 10 <sup>12</sup> selon le dopage	
Autres propriétés	piézoélectrique, pyroélectrique, non toxique, moins coûteux que d'autres matériaux		
[24]	Réseau	Hexagonal, Wurtzite	
	Paramètre de maille	a= 3,2499 Å , c=5,2060 Å c/a = 1,6019	
	Distance entre O <sup>2-</sup> et Zn <sup>2+</sup> , les plus proches voisins	Suivant l'axe c	d= 1,96 Å
		Pour les trois autres	d= 1,98 Å
	Rayon Ionique pour une coordination tétraédrique	Liaison covalente	Zn neutre = 1,31 Å , O neutre = 0.66 Å
	Liaison ionique	Zn <sup>2+</sup> = 0,60 Å , O <sup>2-</sup> = 1.38 Å	
	Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique	Zn <sup>2+</sup> = 0,74 Å , O <sup>2-</sup> = 1.24 Å	

**Tableau I.3 :** Récapitulatif des caractéristiques de l'oxyde de zinc.

#### I.4.5. Les principaux avantages de ZnO

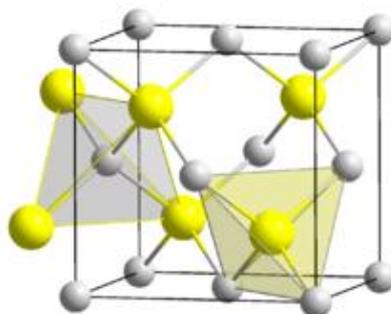
Les principaux avantages de ZnO sont les suivants :

1. Conductivité thermique élevée de 0.54 Wcm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> (comparés a 0.5 pour la GaAs).
2. La plus grande énergie de liaison d'excitons des semi-conducteurs 60meV
3. Détecteurs UV avec une réponse spectrale maximale à 350nm.
4. non toxiques
5. très abondants sur Terre

## I.5. Propriétés générales de sulfure de zinc ( $\text{ZnS}$ )

### I.5.1. Propriétés cristallographiques : Structure de blende $\text{ZnS}$

Le Sulfure de Zinc ( $\text{ZnS}$ ) cristallise en plusieurs poly types, les deux principaux étant la sphalérite et la wurtzite. La sphalérite est le polytype  $\text{ZnS}$ -3C stable dans les conditions ambiantes. Cubique, Chaque maille élémentaire comporte quatre molécules de  $\text{ZnS}$  [figure I.11](#), dont les atomes occupent des positions bien déterminées, définies par les coordonnées suivantes: quatre atomes de S dans les positions :  $(0,0,0)$  ;  $(0,1/2,1/2)$  ;  $(1/2,0,1/2)$ ;  $(1/2,1/2,0)$  et quatre atomes de Zn dans les positions:  $(1/4,1/4,1/4)$  ;  $(1/4,3/4,3/4)$  ;  $(3/4,1/4,3/4)$  ;  $(3/4,3/4,1/4)$ .



**Figure.11:** Structure cristalline de la sphalérite [25]

En général, le  $\text{ZnS}$  est un semi-conducteur de type n, La conductivité des couches de sulfure pures est due à la forte concentration en porteurs (électrons). Etant donné que la mobilité dans ces couches est considérablement plus faible que celle en volume du matériau correspondant. La forte concentration en électrons est attribuée à la déviation par rapport à la stoechiométrie (ou défauts dans la structure). Le  $\text{ZnS}$  non dopé a une résistivité très élevée ( $\sim 70000$  ohm cm) ont trouvé une résistivité plus faible que  $0.64$  ohm couche mince le  $\text{ZnS}$  peut être dopé soit un excès Zn ou par l'utilisation des dopant substitutionnels comme Al ou In

### I.5.2. Propriétés optiques de $\text{ZnS}$

Le  $\text{ZnS}$  est un semi-conducteur à gap direct comme  $\text{ZnO}$  le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence est située au point  $\Gamma$  de la zone de Brillouin. La bande interdite est de l'ordre  $3,65$  eV [25] lui permet des transitions radiatives. Cette valeur de bande interdite peut varier, suivant le mode de préparations et le taux de dopage, entre  $3.65$  et  $3.7$  eV. Ce dernier est possible avec des atomes comme Al, In, Mn...etc donne un comportement de type n ; la transparence optique du  $\text{ZnS}$  dans la région visible et proche de l'infrarouge du spectre solaire est une conséquence de son large gap ( $E_g=3,65$ ), le seuil fondamental d'absorption de  $\text{ZnS}$  se situant dans l'ultraviolet .

### I.5.3. Les principaux avantages du $\text{ZnS}$

Les principaux avantages de  $\text{ZnS}$  sont les suivants :

- Non toxique pour l'environnement,
- Le gap du  $\text{ZnS}$  est plus large ce qui permet au photon d'énergie plus élevés d'être transmise et augmente l'absorption de la lumière au niveau de la couches absorbante
- Une énergie de liaison d'excitations relativement élevée (34meV),
- Indice de réfraction élevée (2.35)

### I.6. Différents types de défauts dans le $\text{SnO}_2$ et $\text{ZnO}$

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

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

Il existe d'autres types de défauts d'ordre thermique (Phonon) ou électrique (électrons, trou ..)

### I.7. Applications des TCO

Les propriétés des TCO démontrées précédemment permettent d'envisager leur emploi dans de nombreuses applications. Dans cette partie, nous allons présenter les principales utilisations de ces matériaux.

#### I.7.1. Application aux photopiles solaires

Les cellules solaires à base de  $\text{CuInSe}_2$  ont atteint des rendements de conversion avoisinant les 19 %, les plus hauts parmi les photopiles en couches minces, principalement par des progrès empiriques et malgré une compréhension relativement faible des mécanismes sous-jacents et des défauts électroniques qui contrôlent le comportement du composant.

La majorité des connaissances fondamentales sur les composés ternaires à base de  $\text{CuInSe}_2$  a été établie avant les années 1980 tandis que les propriétés électriques, optiques et structurelles de chalcopyrites ternaires semi-conductrices ont été examinées dans les années 1960 et les années 1970. Cependant, l'examen de la physique des défauts dans ces matériaux est toujours en cours dans le but d'améliorer le rendement des cellules solaires [26].

### I.7.1.1. Principe de fonctionnement

La cellule photovoltaïque ou cellule solaire ou encore photopile est un composant électronique capable de fournir de l'énergie électrique s'il est éclairé convenablement. Le principe général est le suivant :

L'absorption de photons d'énergie suffisante ( $E > E_g$ ) dans le semi-conducteur (couche absorbante) génère des paires électrons-trous. Ces charges électriques sont séparées par un champ électrique interne (jonction) et collectées entre une grille face avant et un contact ohmique réalisé face arrière de la cellule puis débitées dans la charge. La cellule photovoltaïque constitue ainsi un générateur électrique élémentaire.

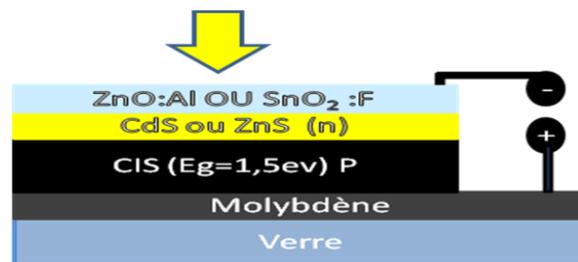
### I.7.1.2. Composition d'une photopile à base de $\text{CuInSe}_2$

La structure de base d'une photopile à base de  $\text{CuInSe}_2$  est illustrée sur la [figure I.12](#):



**Figure I.12:** Coupe de la cellule à base de  $\text{ZnO:Al}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ ,  $\text{Mo}$ , verre [27].

La [figure \(I.13\)](#) montre une structure schématique d'un élément photovoltaïque à base de CIS.



**Figure I.13:** Structure et conception schématique d'un élément photovoltaïque à base de CIS

Comme nous pouvons le voir, il existe six éléments principaux dans la photopile en couches minces, à savoir :

- *le substrat* : le plus utilisé est le verre, on peut aussi utiliser des substrats flexibles ou métalliques.
- *un contact ohmique inférieur* : souvent le *Molybdène (Mo)*.
- *une couche absorbante* : dans le cas présenté, de type p.

- *une couche tampon* : souvent le  $\text{CdS}$  ou bien le  $\text{ZnS}$ , de type n. c'est à cette interface que se situe la jonction p-n.
- *un oxyde transparent conducteur (OTC)* :  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  ou bien l'*I.T.O*,  $\text{SnO}_2:F$  et  $\text{ZnO}:F$ .

A ceci sont ajouté : un *contact ohmique supérieur* (grille métallique composée de  $\text{Ni-Al}$ ) et parfois une couche *anti-réflexion* ( $\text{MgF}_2$ ).

Ces matériaux ne sont bien évidemment pas choisis au hasard et doivent posséder des propriétés physico-chimiques bien particulières que nous allons décrire maintenant.

#### **I.7.1.2 .a La couche absorbante**

Une couche absorbante doit être constituée d'un matériau à grand coefficient d'absorption dans le domaine du visible, il est donc préférable que celui-ci ait une bande interdite directe, dont la valeur soit de l'ordre de 1,1 à 1,7 eV. Sa conductivité des de l'ordre de  $1 \cdot 10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  et de type *p*.

#### **I.7.1.2 .b La couche tampon**

La couche tampon est une couche située entre la couche absorbante et la couche d'oxyde transparent conducteur (TCO). Si un contact couche absorbante/TCO est directement réalisé, une jonction photovoltaïque peut exister mais son rendement sera limité par:

- ✓ l'inadaptation des bandes interdites.
- ✓ les courants de fuite dus à la présence de zones désordonnées aux joints de grains.

De ce fait il est préférable d'introduire une fine couche, dite couche tampon, entre ces deux composés afin d'optimiser les performances de la cellule. Cette couche doit avoir les propriétés suivantes :

- une bande interdite intermédiaire permettant une transition «souple » entre celle du semi-conducteur et celle de l'*OTC*, soit une valeur comprise entre 2,4 et 3,2 eV.
- une conductivité de type n pour former la jonction avec la couche absorbante qui est, elle, de type p; de plus, afin d'éviter les effets de fuites de courant, sa conductivité doit être plus faible que celle de la couche absorbante, soit de l'ordre de  $10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .
- elle doit être morphologiquement très homogène pour éviter tout effet de court-circuit au niveau des joints de grains.

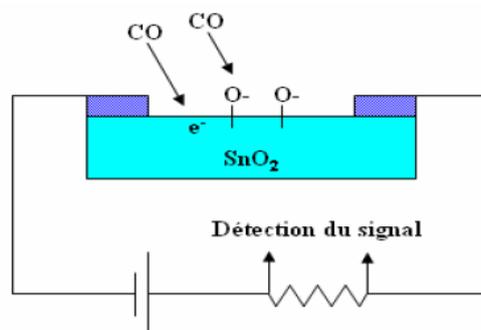
#### **I.7.1.2 .c La couche fenêtre d'oxyde transparent conducteur (TCO)**

Celle-ci doit être simultanément transparente et conductrice. Dans le domaine du spectre solaire la transmission des couches doit être supérieure à 80 %. La conductivité de ces mêmes couches doit être supérieure  $10^3 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ .

De telles propriétés sont obtenues en utilisant des couches minces de  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ , de leur alliage  $\text{ITO}$  ainsi que  $\text{ZnO}$ . Leur transparence est liée à la valeur de leur bande interdite tandis que leurs propriétés électriques dépendent de la composition des couches et d'un éventuel dopage. On dépose généralement une première couche non dopée de  $\text{ZnO}$  puis une couche dopée de  $\text{ZnO}:\text{Al}$  ou de  $\text{SnO}_2:\text{F}$ . En effet, la couche de  $\text{ZnO}$  intrinsèque, donc non-conductrice, évite tout courant de fuite entre la couche absorbante et le contact supérieur. Il a été montré que cette couche pouvait être évitée si l'on déposait une couche tampon ( $\text{ZnS}$  par exemple) plus épaisse.

### I.7.2. Capteurs à gaz

En présence de certains gaz, les propriétés électriques des TCO peuvent changer. Le gaz considéré s'adsorbe à la surface de la couche mince ou des joints de grains de celui-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 à la [figure I.14](#) pour la détection du monoxyde de carbone  $\text{CO}$ . Parmi les différentes performances exigées des capteurs de gaz (coûts, facilité d'emploi, reproductibilité, ...), on insiste généralement sur la nécessité d'obtenir le meilleur compromis entre sensibilité, sélectivité et stabilité dans le temps. La recherche actuelle focalise ses efforts sur l'obtention du meilleur compromis.



**Figure I.14 :** Exemple de capteur à  $\text{CO}$  basé sur une couche mince de  $\text{SnO}_2$ .

Les TCO ont démontré une grande réactivité en présence de nombreux gaz. Des capteurs à éthanol et à humidité peuvent être ainsi réalisés grâce à des couches minces de  $\text{SnO}_2$  et  $\text{ZnO}$ . Leur sensibilité. Des capteurs sont aussi réalisés avec du  $\text{ZnO}$  dopé à l'étain. Le dopage joue également un rôle important et Shishiyanu *et al.* Montrent que le dopage étain détient la plus

grande sensibilité comparé aux dopages Al, Cu ou Pd [28]. D'autres études optimisent la concentration du dopant pour augmenter la sensibilité comme, par exemple, le dopage à l'indium de couche de  $\text{SnO}_2$  pour détecter du CO. Les capteurs à gaz sont plus sensibles en augmentant leur surface active. Plusieurs solutions existent comme, par exemple, l'augmentation de la porosité du  $\text{SnO}_2$  ou l'utilisation de nanostructures telles que des nanofils de  $\text{ZnO}$ .

### I.7.3. Systèmes optoélectroniques

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

Par exemple, des LED sont fabriquées avec la jonction n- $\text{ZnO}$ /p- $\text{GaN}$  [29].

Grâce à l'émergence de TCO de type p, des systèmes basés sur des jonctions PN réalisées tout en TCO ont vu le jour. Ils ne sont qu'au stade expérimental mais la porte est ouverte pour l'électronique transparente. Des jonctions PN ont été réalisées avec les TCO de type n communs tels que la jonction p- $\text{SrCu}_2\text{O}_2$ /n- $\text{ZnO}$  pour construire une LED [30].

### I.7.4. Applications piézoélectriques

Les matériaux piézoélectriques sont des composés particulièrement intéressants en électronique, notamment dans les dispositifs *SAW* (*Surface Acoustic Wave*) et *B.A.W.* (*Bulk Acoustic Wave*). L'oxyde de zinc est un semi-conducteur fortement piézoélectrique. Il doit cette forte piézoélectricité à son coefficient de couplage électromécanique, l'un des plus grands,  $k = 0.28$ .

Une couche mince amorphe ou aléatoirement orientée ne peut être le siège de phénomènes piézoélectriques car les différents axes cristallins manquent, dans ce cas, de symétrie de réflexion nécessaire alors qu'une certaine symétrie de ce type est nécessaire. En effet, pour les transducteurs d'ondes longitudinales en volume, le champ est appliqué parallèlement à l'axe *C* de la couche ; ce dernier étant perpendiculaire au plan de la couche.

Divers travaux ont été effectués sur  $\text{ZnO}$  en vue d'applications piézoélectriques bien avant son avènement dans le domaine de la photovoltaïque et de l'optoélectronique. Ces travaux avaient des objectifs divers : l'étude de l'effet des conditions de dépôt (température, pression, composition du gaz ambiant...), de la nature du substrat et de la cible sur la qualité de l'orientation de la couche le long de l'axe *C*(002) et de l'état de la surface. Ces deux derniers paramètres - orientation de la couche et état de la surface- ont un effet déterminant sur les *B.A.W.* et les *S.A.W* [31].

***Chapitre II : Couches minces :  
Croissance, Elaboration et caractérisation***

## II.1. Introduction

Ce chapitre rappelle les modes de croissance, les méthodes d'élaboration, et les techniques de caractérisation des couches minces. Nous verrons dans une première partie, la définition de couches minces, leurs modes de croissance et ainsi que les techniques de fabrication des couches minces, plus particulièrement la technique dite spray pyrolyse, Dans la seconde partie nous citerons les méthodes de caractérisation des couches minces.

### II.1. Les couches minces

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est la matière déposée sur un support que l'on appelle substrat, l'une des dimensions (épaisseur) de ce dépôt a été fortement réduite. C'est cette quasi-bidimensionnalité qui donne la première caractéristique de la couche mince. Par conséquent l'effet des interfaces jouera un rôle non négligeable sur les propriétés physiques du matériau.

### II.2. Les mécanismes de croissance

Tous les procédés de films minces se font en trois étapes :

- La production des espèces ioniques, moléculaires, atomiques appropriées.
- Le transport de ces espèces vers le substrat
- La condensation sur ce même substrat soit directement soit par l'intermédiaire d'une réaction chimique ou électrochimique afin de former le dépôt solide.

#### II.2.1. Modes de croissance

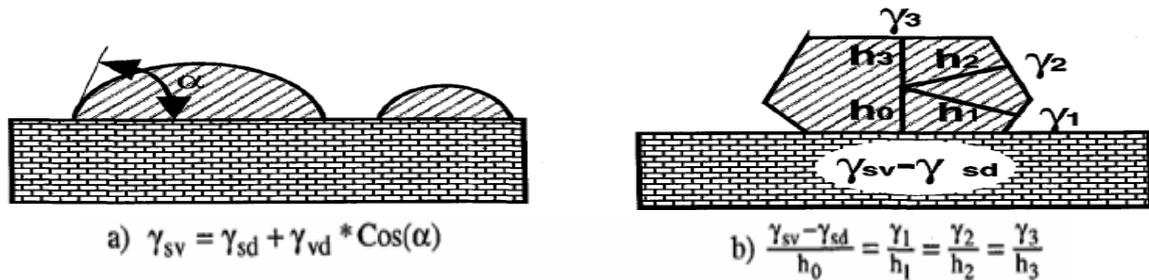
Classiquement, on distingue 3 modes de croissance :

##### II.2.1.1. La croissance bidimensionnelle (dite de Frank Van Der Merve)

Sur une face d'un cristal, les couches atomiques croissent les unes après les autres et la surface reste atomiquement plane au cours du dépôt. En terme d'énergie superficielle  $\gamma$ , on s'attend à avoir ce type de croissance si :  $\gamma_{s,v} > \gamma_{s,d} + \gamma_{v,d}$  où s, v et d désignent respectivement le substrat, le vide et le dépôt.

##### II.2.1.2. La croissance tridimensionnelle (dite de Volmer-Weber)

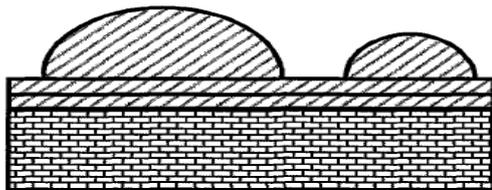
Cette fois-ci, il y a formation d'îlots formés de plusieurs couches atomiques (figure II.1). A l'équilibre thermodynamique, on peut relier les énergies superficielles et interfaciales à la forme de l'îlot à l'aide de la formule de Young (a) [1] ou du théorème de Wulff (b), selon l'anisotropie de l'énergie superficielle [2].



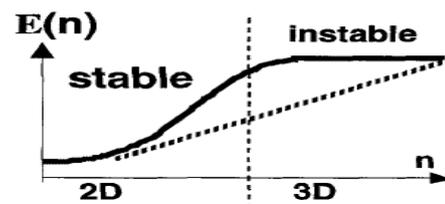
**Figure II.1 :** Relation entre la forme de l'îlot et l'énergie superficielle et interfaciale dans la croissance tridimensionnelle

### II.2.1.3. La croissance de Stranski-Krastanov

C'est une croissance qui débute comme celle de Frank Van-der-Merve (Croissance 2D) mais après quelques couches atomiques, la croissance devient tridimensionnelle (figure II.2). On peut modéliser la transition de régime de croissance à partir de la courbe donnant l'énergie de la couche déposée en fonction du nombre des couches,  $n$  (figure II.3). Si elle présente un point d'inflexion, le système sera instable vis à vis de fluctuations des hauteurs au-delà de ce point d'inflexion, ce qui tendra vers la formation d'îlots 3D quand l'épaisseur critique sera dépassée.



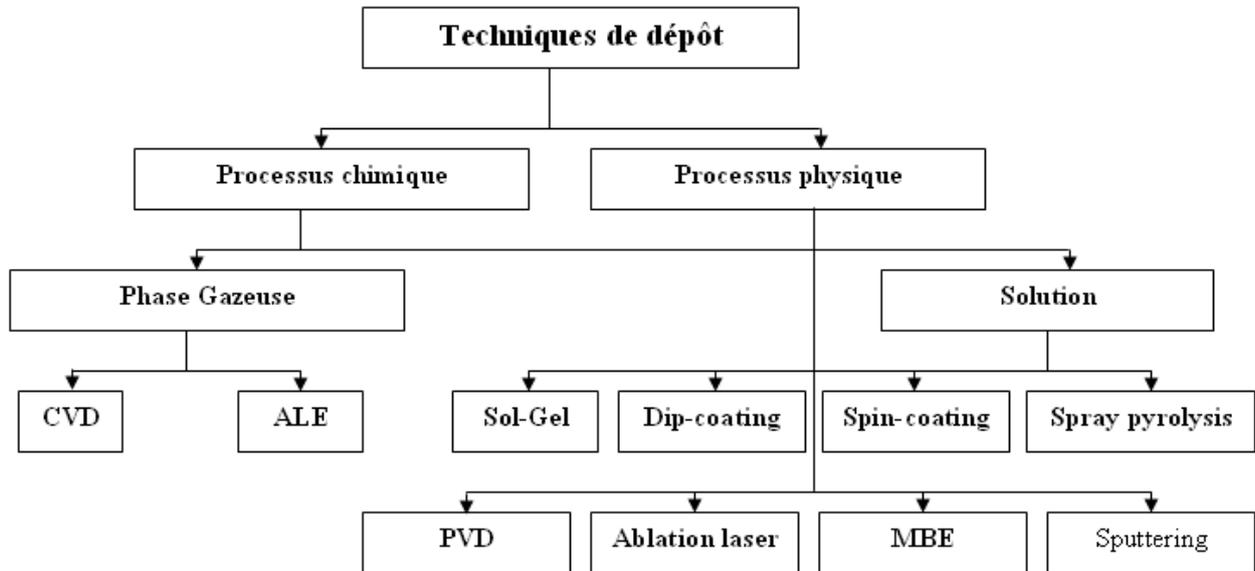
**Figure II.2 :** Mode de croissance de Stranski-krastanov



**Figure II.3:** Energie en fonction de nombre de couche présentant un point d'inflexion

### II.3. Techniques de dépôt

Les techniques utilisées pour le dépôt des couches minces peuvent être divisées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt. Les méthodes physiques incluent le dépôt à vapeur physique dite "PVD" ( Physical Vapor Deposition), l'ablation laser, épitaxie par jet moléculaire "MBE", et la pulvérisation Cathodique "Sputtering". Les méthodes chimiques incluent, les méthodes à dépôt en phase gazeuse et les techniques à solution (figure II.4). Les méthodes en phase gazeuse sont le dépôt à vapeur chimique (Chemical Vapor Deposition CVD) et l'épitaxie à couche atomique (Atomic Layer Epitaxy ALE), tandis que les méthodes de spray pyrolyse [3], sol-gel, spin-coating et dip-coating [4] emploient des solutions comme précurseurs.



**Figure II.4 :** Techniques de dépôt des couches minces

### II.3.1. Processus physique

Les procédés par PVD regroupent principalement l'évaporation, l'ablation laser et la pulvérisation sous toutes ses formes. Dans la réalisation d'une couche on peut distinguer les trois étapes suivantes:

- la création de la ou des espèces à déposer, sous forme d'atomes, de molécules ou de clusters (groupes d'atomes ou de molécules),
- le transport de ces espèces en phase vapeur de la source vers le substrat,
- le dépôt sur le substrat et la croissance de la couche.

#### II. 3.1.1. L'évaporation sous vide

Les vapeurs du matériau à déposer sont obtenues en chauffant celui-ci par différents moyens : effet Joule, induction (couplage d'une génératrice haute fréquence), canon à électrons, faisceau laser ou arc électrique. L'évaporation est effectuée sous un vide poussé (pression de l'ordre de  $10^{-3}$  à  $10^{-4}$  Pa) [5] dans le but d'augmenter sa vitesse.

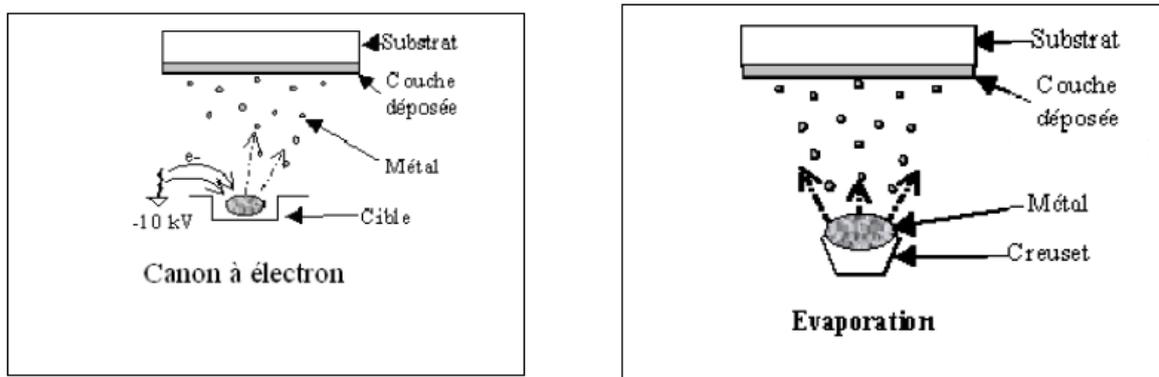
Comme le flux de vapeur est localisé et directionnel, il est souvent nécessaire d'imprimer au substrat un mouvement de rotation ou de translation par rapport à la source d'évaporation, de manière à réaliser un dépôt homogène et d'épaisseur uniforme. Les meilleurs résultats sont obtenus sur des surfaces pratiquement perpendiculaires au flux de vapeur [6]. Lorsque la pression n'est pas suffisamment basse les dépôts sont peu adhérents et souvent amorphes.

### a. L'évaporation directe

Les films de Zn sont déposés par évaporation directe de Zn sur des substrats de verre portés à 200°C. La pression dans la chambre est de l'ordre de  $10^{-4}$  pa. Après le dépôt, les films seront oxydés dans un four thermique. Afin d'empêcher l'évaporation du Zn, on traite les échantillons avec un recuit par étapes comme suit : La première étape est effectuée dans une atmosphère à oxygène ambiant à 300°C pendant 2h. Elle sera suivie par les recuits, sous oxygène, suivant 600°C, 700°C, 800°C, 900°C, respectivement [7].

### b. L'évaporation réactive

Le chauffage de l'évaporant formé du matériau composé à haute température provoque souvent une décomposition partielle ou totale de la molécule. On observe généralement dans la couche déposée une perte de l'élément le plus volatil surtout si celui-ci est un gaz à l'état pur ( $N_2$ ,  $O_2$ ). Pour conserver la stœchiométrie, on doit compenser cette perte par l'évaporation réactive ; on introduisant l'élément déficitaire sous forme de gaz réactif dans l'enceinte d'évaporation. C'est le cas de nombreux oxydes pour lesquels on peut introduire un flux d'oxygène dont le débit et la pression doivent être ajustés en réaction d'oxydation qui se produit en général au niveau du substrat. Notons que la température du substrat joue un rôle très important dans le mécanisme de dépôt [8]. La figure II.5 schématise le principe général de l'évaporation.



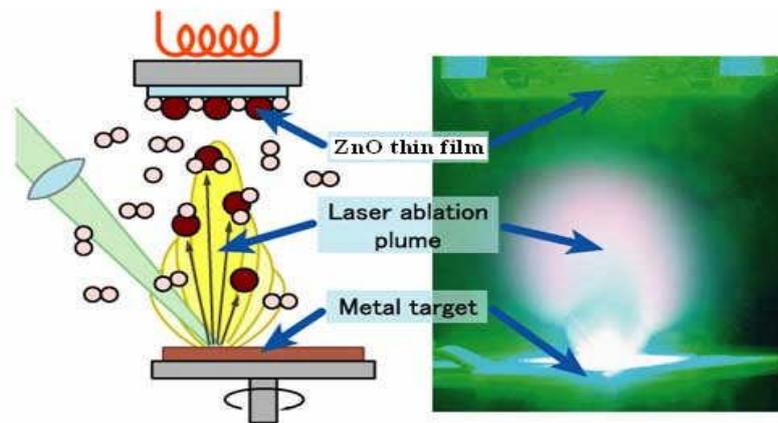
**Figure II.5 :** Schéma de principe de l'évaporation

### II.3.1.2. L'ablation laser

L'ablation laser (PLD pour Pulsed Laser Deposition) consiste à focaliser un faisceau laser sur un matériau dans le but de le vaporiser puis de condenser les particules ionisées sur un substrat chauffé ou non (figure II.6). Il est à noter que les particules ionisées ont une haute énergie cinétique (quelques dizaines d'électronvolts). Le dépôt des couches minces de TCO

par PLD a l'avantage de pouvoir utiliser des pressions d'oxygène élevées et celui de réaliser des films cristallins de haute qualité avec une vitesse de croissance élevée même à basse température . La microstructure, la cristallinité, l'orientation et les propriétés optiques des couches de ZnO sont d'autant meilleures que la pression d'oxygène est importante. L'élévation de pression peut réduire les défauts tels que les lacunes d'oxygène [09].

Matsubara et al. [10] ont montré que la conductivité et la transmission optique croissent avec la pression partielle d'oxygène. Ceci est dû à l'augmentation de la réactivité moléculaire du gaz d'oxygène incorporé dans les couches de ZnO.



**Figure II.6 :** Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser

### II.3.1.3. Epitaxie par jets moléculaires

L'épitaxie par jets moléculaire (MBE molecular beam epitaxy) a été décrite vers la fin des années 50 .Il aura malgré tout fallu attendre les années 60 avec le développement des techniques de l'ultravide [11] et les travaux de A.choy [12] et J.Arthur [13], pour que la technique MBE prenne son essor. Ces derniers ont montré la bonne qualité de la croissance des films de GaAs sur des substrats monocristallins du même matériau dans une enceinte où règne un vide très poussé ( $10^{-10}$  à  $10^{-11}$  Torr) .Son utilisation permet d'éviter tout choc ou contamination sur le parcours des molécules envoyées à la surface d'un substrat. Les flux atomiques Ga ou moléculaire  $As_4$  étaient obtenus par le chauffage (effet de joule) de creusets contenant des sources pures de gallium et d'arsenic sous forme solide .Ainsi le principe de la source est l'évaporation sous vide par chauffage .Tous les éléments dont la pression de vapeur est suffisante à une température de  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  peuvent être évaporés .De plus les sources d'évaporation pouvant être de nature différente,pour chaque élément évaporé il faut adapter la puissance de chauffe des cellules mais aussi du porte-substrat .Par le contrôle des cellules d'évaporation on crée un jet de molécule dans la direction du substrat ;on peut ainsi réaliser couche par couche des structures très complexes telles que les super-reseaux .

Ce système ultra vide ( $10^{-10}$  Torr) a l'avantage de permettre tous les contrôles et les caractérisations in-situ dont les principes nécessitent un vide poussé : diffraction d'électrons, spectroscopie Auger. ESCA (XPS ou UPS), diffraction des rayons X etc... la qualité cristalline des films en cours de croissance peut ainsi en permanence être vérifiée.

#### II.3.1.4. Pulvérisation cathodique

**Définition :** La pulvérisation cathodique est un procédé de dépôt sous vide fonctionnant à froid, en plasma luminescent, dans un gaz maintenu à pression réduite. Cette technique permet le dépôt de tous types de matériaux, simples ou composés, réfractaires, conducteurs ou diélectriques sur tous types de substrats qui acceptent une mise sous vide et un léger échauffement (60-70°C)

La pulvérisation cathodique est un phénomène qui peut se définir comme étant l'éjection d'atomes superficiels d'une cible solide produit à son bombardement par les atomes ionisés d'un gaz neutre.

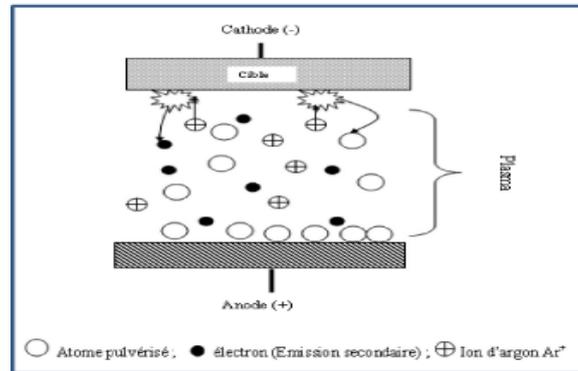
Le schéma de principe de la pulvérisation cathodique est présenté sur la [figure 2.7](#). Le transfert de ces atomes éjectés jusqu'au substrat où ils vont se déposer permet l'obtention d'une couche mince. Ce processus se déroule dans une enceinte à vide où l'on place la cible et le substrat [\[14\]](#), sous une pression de  $10^{-3}$  à  $10^{-1}$  torr selon les cas [\[15\]](#). La cible est sous forme d'une plaque de quelques millimètres d'épaisseur et de dimensions sensiblement égales à celles de la pièce à recouvrir. Cette cible est fixée sur une électrode refroidit (la cathode). Une deuxième électrode (l'anode) est disposée parallèlement à la cible à une distance de quelques millimètres dont l'une forme le porte cible et l'autre forme le porte substrat qui est généralement maintenue à la masse. L'application d'une tension électrique variant de 500 à 5000volts sur la cible, produit une décharge électrique qui ionise un gaz rare (qui est généralement Ar) Il se crée autour de la cathode, à cause de la faible mobilité des ions dû à la différence d'inertie, un espace sombre appelé gaine cathodique, où règne un champ électrique important qui accélère les ions vers la cathode.

Lorsque l'ion attiré par ce champ vient alors bombarder la cathode soit :

- Il peut être réfléchi (probablement il repart neutre)
- Il rencontre un électron et il devient neutre)
- Il peut causer l'éjection d'un électron. Ce phénomène est connu sous le nom d'émission d'électrons secondaires.
- Arracher un atome de la cible

- Implantation ionique dans le réseau si l'ion est suffisamment énergétique.

Ces électrons qui sont les plus énergétiques dans le plasma sont responsables de l'ionisation des neutres, ils sont par conséquent vitaux pour le maintien du plasma



**Figure II.7 :** Schéma de principe de la pulvérisation cathodique

Dans la pulvérisation cathodique nous distinguons la pulvérisation simple et la pulvérisation réactive et il existe différents types de systèmes de pulvérisation cathodique, suivant le mode de création du plasma où la nature de la cible [16] (conductrice ou isolante) : (Le procédé triode, Le procédé magnétron, La radio fréquence )

## II.3.2. Processus Chimique

### II.3.2.1. Dépôts chimiques en phase vapeur

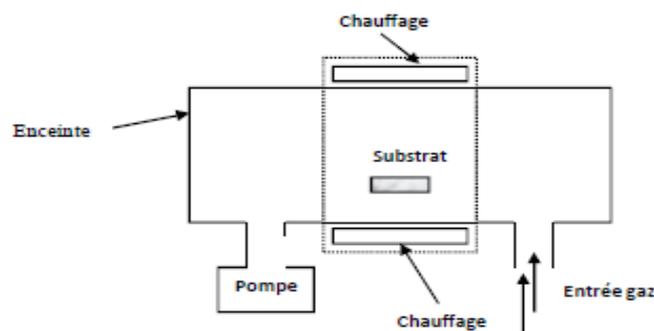
Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur (Figure II.8), ou “Chemical Vapour Deposition” (CVD), consiste à provoquer des réactions chimiques entre plusieurs gaz ou vapeurs pour former un dépôt solide sur un substrat chauffé [17]. La température nécessaire pour provoquer les réactions chimiques dépend du type de réactants utilisés, et du type de réactions désirées. Cette température est souvent très élevée, de l'ordre de 800°C-1000°C.

Les techniques de synthèse CVD les plus utilisées sont :

- le dépôt par décomposition des composés organométalliques (MO-CVD). Les précurseurs métallo-organiques sont des composants pour lesquels un atome d'un élément (Zn, Al, Ga, Si, As, ...) est lié à un ou plusieurs atomes de carbone d'un groupe hydrocarbure organique. Ces précurseurs se décomposent en général à une température peu élevée, c'est-à-dire inférieure à 500°C.
- Le dépôt à basse pression LP-CVD “Low-Pressure Chemical Vapour Deposition”.

- Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PE-CVD) .
- La photo- CVD .
- Et récemment le dépôt électrophorèse pour les films « nanofils » de ZnO .

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



**Figure II.8 :** schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique CVD

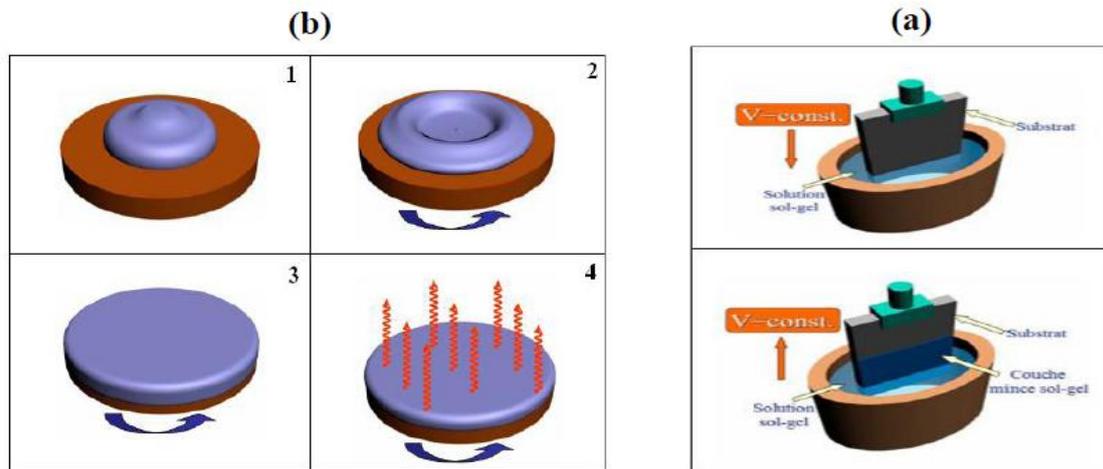
### II.3.2.2. Sol -gel

Le principe de base du procédé sol gel (correspondant à l'abréviation de «solution gélification») est le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante [18].

Les techniques de spin-coating et de dip-coating sont les plus connues et les plus utilisées. Pour le dip-coating, ou trempé (figure II.9 a) : moins utilisé, il consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer ensuite avec une vitesse constante qui conditionne l'épaisseur du dépôt [19]

Le procédé de spin-coating ou centrifugation consiste à verser le sol ou le gel par centrifugation sur un substrat mis en rotation par une tournette à vitesse élevée (plusieurs milliers de tours par minute). Généralement, ce procédé est décrit par quatre étapes. Tout d'abord, un excès de sol est déposé sur le substrat immobile. Puis le substrat est mis en rotation et le liquide s'étale. L'excès de liquide déposé est éjecté par la force centrifuge et

l'épaisseur du dépôt est en fonction de la vitesse de rotation du substrat et du temps du dépôt. Enfin, les solvants s'évaporent et le gel se forme [20]. (Figure II.9.b).

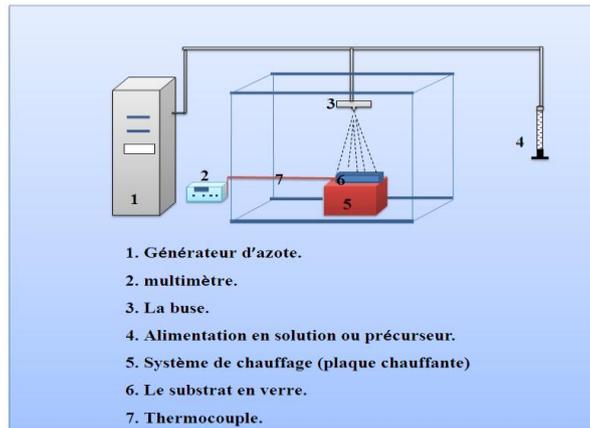


**Figure II.9 :** (b) : Dépôt par de Spin-coating ;(a) : Dépôt par de deep-coating

### II.3.2.3. Spray pyrolyse

Plusieurs équipes de recherche se sont penchées ces dernières années sur la préparation de couches minces des oxydes métalliques par des méthodes simples de fabrication (évaporation, sol-gel, pulvérisation chimique,.....) [21, 22]. Ces méthodes ont l'avantage d'être moins coûteuses, faciles à manier et permettant de déposer des films minces de grande surface. A cause de ces avantages et du temps de dépôt relativement court présenté par la méthode de pulvérisation chimique en phase liquide, nous nous intéressons à l'élaboration des couches minces de ZnO non dopé , dopé à l'aluminium et SnO<sub>2</sub> non dopé , dopé fluor par cette méthode.

La technique de pulvérisation chimique Spray est un processus chimique de dépôt étant utilisée, dans la recherche, pour préparer les couches minces et épaisses. A la différence de beaucoup d'autres techniques de dépôt de couches, la technique de spray représente une méthode de transformation très simple et relativement rentable (particulièrement en ce qui concerne les coûts d'équipement). Elle offre une technique extrêmement facile pour préparer des films de n'importe quelle composition. La technique de spray n'exige pas des substrats ou des produits chimiques de haute qualité. La méthode a été utilisée pour le dépôt des films denses, films poreux et pour la production de poudre. Même des films multicouches peuvent être facilement préparés en utilisant cette technique souple. Enfin, la méthode spray a été employée pendant plusieurs décennies dans l'industrie du verre et dans la production de pile solaire. Le montage expérimental est représenté sur la **figure II.10** Cette technique a été montée au laboratoire de microscopie électronique et des sciences des matériaux (LMESM).



**Figure II.10 :** Le montage expérimental du dispositif de technique « SPRAY »

Le montage est composé de quatre parties principales :

- Un système de chauffage
- Un système de pulvérisation
- Une seringue ou une alimentation en solution
- Un générateur de gaz vecteur

#### **a. Système de chauffage**

Notre système est constitué d'une plaque céramique portée à quelques millimètres au-dessus d'une résistance bobinée à l'intérieur d'un bloc d'argile et insérée dans une cuvette métallique. La température est relativement homogène. Cette dernière est mesurée à l'aide d'un thermocouple de type *K*, déposé sur le substrat du dépôt.

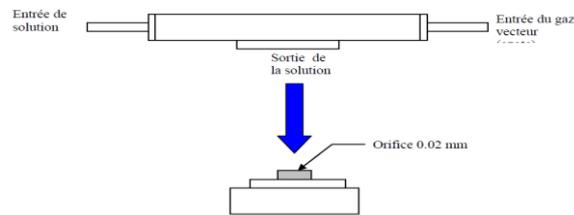
Le profil thermique à la surface du substrat est obtenu grâce à un multimètre à l'aide duquel nous pouvons contrôler la température et la fixer entre (300-500 °C) .

#### **b. Système de pulvérisation**

Ce système nous permet d'avoir un jet de fines gouttelettes. Il a une forme conique qui balaye le plateau uniformément et régulièrement. Il est composé de deux parties : la buse qui permet de disperser la solution à l'aide d'une seringue, et le support de la buse relié à un gaz d'azote relié d'un générateur d'azote

Le système de pulvérisation est un ensemble de projection à mélange constitué d'une solution liquide et d'un gaz (gaz vecteur d'azote). Il est encastré dans le corps de la buse sur lequel sont raccordées les arrivées du liquide et du gaz (Figure II.11). Le jet peut être contrôlé à partir du diamètre de l'orifice qui se trouve à l'intérieur de la buse ; ce diamètre influence directement sur la taille des gouttes dispersées sur le substrat. Dans notre cas nous avons utilisé une buse avec un orifice de 0.01 mm de diamètre et le diamètre des entrées est de

l'ordre de 3mm. Le système mécanique de la buse qui permet le déplacement du jet est effectué manuellement avec une vitesse de l'utilisateur et sa façon de commande.



**Figure II.11 :** Schéma de la buse.

### c. Seringue ou l'alimentation en solution de précurseur

La solution du précurseur est injectée par l'intermédiaire d'une seringue guidée par la force de notre doigt, avec une certaine vitesse.

### d. générateur de gaz vecteur

En a utilise une Générateur d'azote gazeux mini P.S.A. GN-10. Disponible dans noter laboratoire

#### II.3.2.3.1. Principe de la methode spray

Cette méthode consiste à pulvériser une solution, le plus souvent alcoolique, finement atomisée par un gaz vecteur (azote, air comprimé, argon) sur un substrat chauffé sur lequel les précurseurs réagissent pour former un film.

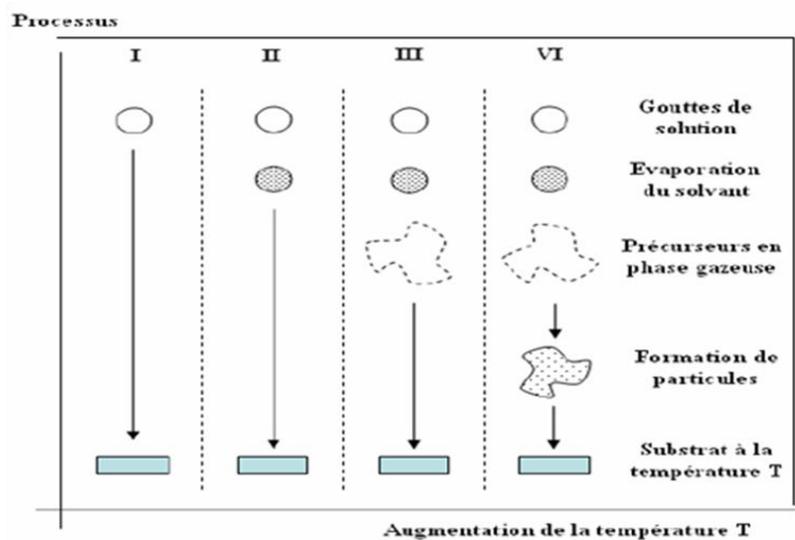
L'un des problèmes majeurs de cette technique est le contrôle de l'évaporation du spray généré. De fait, une évaporation trop rapide ou trop lente entraîne une réaction des précurseurs non désirée influant sur les propriétés du dépôt. En d'autres termes, si les gouttes atteignent le substrat chaud avant une complète évaporation, une réaction de spray pyrolyse prend la place du mécanisme de Spray attendu. En effet, selon la zone où l'évaporation arrive, quatre processus différents peuvent avoir lieu, la **figure II.12** illustre les différentes configurations possibles. Ces processus dépendent de la température de dépôt et de la diffusion des précurseurs dans ce gradient.

**Processus I :** Les gouttes de l'aérosol sont directement projetées sur le substrat chaud. Le solvant s'évapore et la décomposition du précurseur prend place pour donner la couche de produit. Pour des films épais, le procédé nécessite un dépôt séquentiel pour obtenir des films denses ( $<1 \mu\text{m}$ ). Evidemment, ce processus nécessite du temps. De plus, quand l'épaisseur du film croît, la couche tend à devenir poreuse et des craquelures peuvent apparaître. Ce processus correspond au principe de spray pyrolyse.

**Processus II :** Le solvant est évaporé avant d'atteindre la surface chaude du substrat. Le précurseur réagit à la surface et se décompose ou subit les réactions chimiques pour former la couche du matériau désiré. Il ne passe pas par la phase gazeuse.

**Processus III :** Le solvant est aussi évaporé pendant l'approche de la surface du substrat. Le précurseur passe en phase gazeuse au voisinage de la surface chaude. La vapeur du précurseur s'adsorbe à la surface, diffuse puis réagit pour former le produit en se décomposant et / ou suivant les réactions chimiques. Ce procédé tend à produire des films denses avec une excellente adhésion.

**Processus IV :** Si la température de dépôt est très élevée, la décomposition et / ou les réactions chimiques ont lieu en phase vapeur, donnant lieu à une nucléation homogène. La formation de fines particules de produits se déroule en phase gazeuse. Elles se déposent ensuite sur le substrat. Le film ainsi formé présente un caractère poreux et une très faible adhésion au substrat. La poudre peut être directement collectée dans la phase gazeuse pour la production de particules ultrafines.



**Figure II.12 :** Présentation des différents processus pouvant intervenir en Spray selon la température de dépôt.[23]

#### II.4. Les méthodes des caractérisations

ZnO et SnO<sub>2</sub> sont des matériaux très sensibles aux conditions de préparation. Par conséquent il ne suffit pas de réaliser un banc de dépôt, aussi sophistiquée soit-elle, pour être certain d'obtenir un matériau ayant de bonnes propriétés optoélectroniques. Un réel travail

d'optimisation est nécessaire pour définir les meilleures conditions de préparation, ce qui exige une analyse systématique (statistique) des propriétés optiques et électriques du matériau élaboré.

Donc pour l'étude des couches ZnO pur et dopé et SnO<sub>2</sub> pur et dopé, il est nécessaire d'effectuer différentes caractérisations, pour optimiser et observer l'influence de nos paramètres de dépôts qui sont entre autres: L'influence des sources du dopant (aluminium, fluor, pourcentage de dopage .... etc.). C'est dans ces buts que ces couches ont été analysées par différentes techniques de caractérisations des matériaux.

La caractérisation des couches minces s'appuie sur des méthodes fortes variées :

Nous présentons les différentes techniques auxquelles nous avons eu recours pour caractériser notre matériau.

- Le MEB analyse morphologique
- Spectrométrie en énergie EDS (Energy dispersive spectrometry)
- La spectrophotométrie Heλios UV Visible pour l'étude de la transmittance.
- La technique de quatre pointes et deux pointes pour les mesures électriques.
- La diffraction de rayons X (DRX), pour la caractérisation structurale

#### **II.4.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)**

La morphologie des couches minces a été observée avec un microscopie électronique à balayage (MEB).L'échantillon est soumis à un bombardement d'électrons émis par un canon dans de l'échantillon. L'interaction électron – matière provoque à la surface de l'échantillon l'émission d'électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés et de rayons X. Les photographies présentées dans cette thèse sont des images en électrons secondaires. Leur profondeur d'émission est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres.Le rendement en électrons secondaires dépend de la composition et de la topographie de la surface. Les couches analysées étant fines et conductrices.

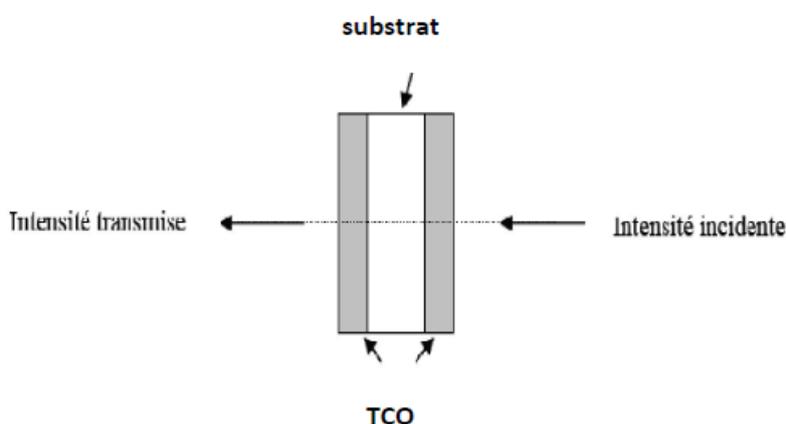
#### **II.4.2. Spectrométrie en énergie (Energy dispersive spectrometry)**

Le microscope est alors équipé d'un dispositif de microanalyse par spectrométrie en énergie (Energy Dispersive Spectrometry, EDS). Cette sonde permet d'identifier les composés présents dans la zone étudiée.

## II.5. Caractérisations optiques

Les propriétés optiques les plus importantes dans une caractérisation d'une couche mince transparente conductrice est la transmittance, l'énergie de gap, l'énergie d'Urbach.....). Pour cela nous avons utilisé un spectrophotomètre de type (Helios UV Visible) disponible au Laboratoire d'Equipe NanoForm, Institut Carnot de Bourgogne, Université de Bourgogne Dijon France.

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants : ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde. Il est possible d'estimer l'épaisseur du film, et de déterminer ses caractéristiques optiques ; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de gap et l'indice de réfraction....

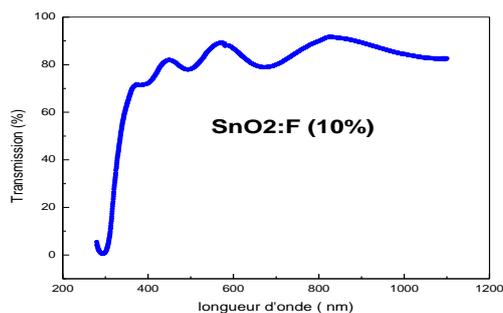


**Figure II.13:** Mesure de transmission.

La transmittance est déterminée comme  $T = I_{\text{transmise}}/I_{\text{incidente}}$  et intègre les 2 couches déposées de part et d'autre du substrat (**Figure II.13**).

La mesure de transmission optique dans les domaines UV et visible nous a permis de déduire la transmittance dans le visible et la valeur du gap optique

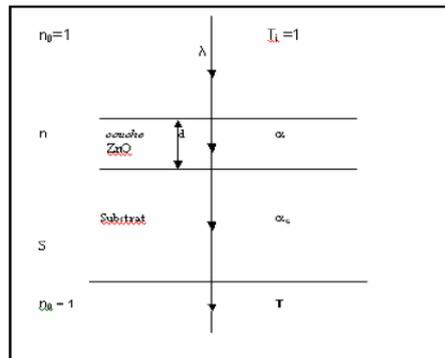
Les spectres obtenus donnent la variation de la transmittance en pourcentage (%) en fonction de la longueur d'onde.



**Figure II.14:** Spectre de transmittance d'une couche mince de SnO<sub>2</sub>:F (10%) préparé à T=400°C par la méthode spray

A partir d'un spectre de transmission obtenu avec des franges d'interférences dues aux réflexions multiples à l'intérieur de la couche analysée, on peut extraire l'épaisseur de l'échantillon, l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption etc ...

Les mesures et l'exploitation d'un spectre de la transmittance en se basant sur les constantes physiques définies dans la **figure II.15** sont représentées au dessous :



**Figure II.15** : système d'une couche mince absorbante sur le substrat transparent épais.

T est la transmittance,  $\alpha$  est le coefficient d'absorption du film,  $\lambda$  est la longueur de la lumière incidente, n et s sont les indices de réfraction du film et de substrat respectivement et d représente l'épaisseur du film.

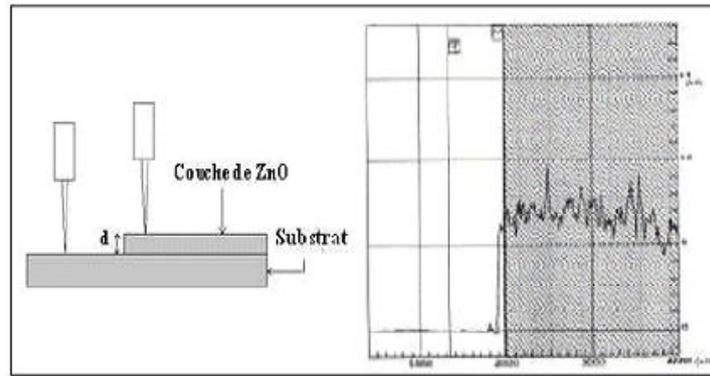
### II.5.1. Détermination de l'épaisseur

Il existe différentes méthodes pour mesuré l'épaisseur par mais ces méthodes :

#### a. La profilométrie (mesure mécanique)

Dans cette technique l'épaisseur des couches est déterminée grâce à la marche obtenue en masquant une partie du substrat durant le dépôt.

L'épaisseur des couches est mesurée à l'aide d'un palpeur (pointe en diamant) qui se déplace à vitesse constante, sur la surface de l'échantillon traversant la marche entre le dépôt et le substrat nu (**figure II.16**). Ce palpeur reste en contact permanent avec l'échantillon avec un mouvement vertical, dont l'amplitude qui est mesurée puis enregistrée électroniquement est proportionnelle à l'épaisseur de la marche [24].



**Figure II.16 :** Mesure de l'épaisseur par un profilométrie

Nous avons utilisé dans ce travail pour mesurer les épaisseurs de nos échantillons la méthode des franges d'interférence

**b. Les franges d'interférence**

Dans le cas où la couche est épaisse d'une part et lisse d'autre part, des réflexions multiples de la lumière se font entre la surface inférieure en contact avec le substrat et la surface libre de la couche, il en résulte dans le spectre de transmission des franges d'interférences comme on l'a déjà signalé avec des minima et des maxima en fonction de la longueur d'onde. Soit  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  les longueurs d'ondes de deux maxima consécutifs, et  $T_{M1}$  et  $T_{M2}$ , Les transmissions respectives,  $T_m$  la transmission du minima qui se trouve entre les deux (Figure II.17).

L'épaisseur de la couche est déterminée à partir de la relation [25] :

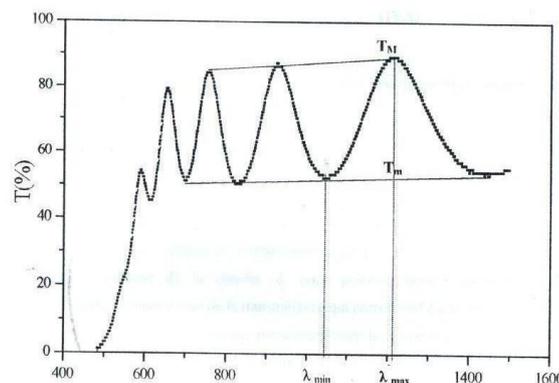
$$d = \lambda_1 \lambda_2 / 2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1) \tag{II.2}$$

$n_1$  et  $n_2$  sont les indices de réfraction de la couche pour les longueurs d'onde  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$ .  $n_1$  et  $n_2$  sont tirés de la relation :

$$n_{12} = [N + (N^2 - s^2)^{1/2}] \tag{II.3}$$

Et  $N_{12}$  peut être calculé par la relation :

$$N_{12} = 2s (T_M - T_m) / T_M T_m + (s^2 + 1) \tag{II.4}$$



**Figure II.17:** Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'épaisseur

### II.5.2. Détermination du coefficient d'absorption

Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, et en connaissant l'épaisseur de la couche, on peut déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance T en (%) qui correspond à une énergie par la loi de Beer-Lambert [26].

$$T = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad (\text{II.5})$$

Où

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha d} = \frac{T}{100} = e^{-\alpha d} \quad (\text{II.6})$$

$I_0$  : est l'intensité de la lumière incidente, I : l'intensité lumineuse transmise,  $\alpha$  le coefficient d'absorption et d l'épaisseur de la couche. cette relation peut s'écrire :

$$\alpha = 1/d \ln (I_0/I) \quad (\text{II.7})$$

Si on exprime T ( $\lambda$ ) en %, cette expression devient :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{100}{T} \right) \quad (\text{II.8})$$

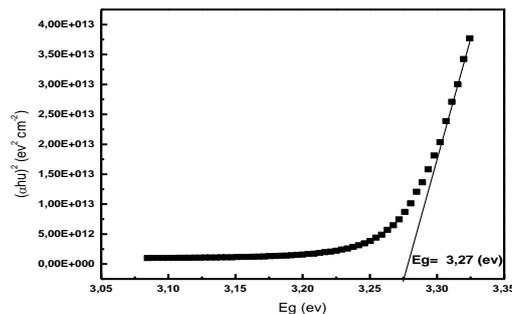
Cette relation approximative est établie, en négligeant les réflexions à toutes les interfaces ; air/couche, air/substrat et couche/ substrat [27].

### II.5.3. Détermination du gap optique

Pour déterminer le gap optique, on trace  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie d'un photon  $E=h\nu$

sachant que  $h\nu(eV) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda(A^0)}$  et que l'on prolonge la partie linéaire de  $\alpha^2$  jusqu'à

l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour  $\alpha^2 = 0$ ), on obtient la valeur de  $E_g$ , **figure.II.18**.



**Figure II.18** : Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  pour une couche mince de ZnO : Al élaboré par spray à  $450^\circ$ .

### II.5.4. Energie d'Urbach (désordre)

Lorsque dans un matériau se produisent des variations de distances interatomiques, de longueurs ou d'angles de liaison, il apparaît ce qu'on appelle un « désordre ». Dans ce cas, les bords de bande décrits dans le cas des réseaux cristallins et délimités par  $E_v$  et  $E_c$  peuvent disparaître. On observe ce que l'on appelle des états localisés formés en queues de bande aux frontières de la bande interdite dans la bande de valence et de conduction. Pour des énergies supérieures à  $E_c$  et inférieures à  $E_v$ , se trouvent les états étendus **figure II.19**.

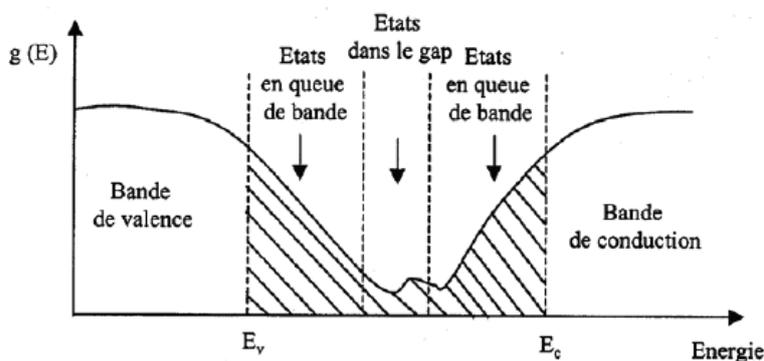
Lorsque le désordre devient trop important (par exemple avec l'apparition de liaisons pendantes ou d'impuretés dans le matériau), les queues peuvent s'empiéter. Nous définirons alors la notion de paramètre d'Urbach ( $E_u$ ) qui correspond à des transitions entre les états étendus de la bande de valence et les états localisés de la bande de conduction.

D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [28] :

$$\alpha = \alpha_0 \exp (h\nu / E_u) \quad (\text{II.9})$$

$$\text{Et} \quad \ln \alpha = \ln \alpha_0 + (h\nu / E_u) \quad (\text{II.10})$$

En traçant  $\ln \alpha$  en fonction de  $h\nu$ , on peut accéder à la détermination de la valeur de  $E_u$ .



**Figure II.19:** Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes : Empiètement des queues dans les bandes

## II.6. Caractérisation électrique

### II.6.1. Détermination du type du semi-conducteur par la technique de la pointe chaude

Cette technique **figure II.20** consiste à déterminer le type du semi-conducteur. Elle est rapide fiable et efficace pour déterminer le type de sa conductivité. Pour effectuer cette

expérience il suffit simplement d'appliquer une source de chaleur (fer à souder dans notre cas) et de relier le semiconducteur à un milliampèremètre. Le fer à souder va jouer le rôle d'une source de chaleur pour l'une des électrodes du milliampèremètre qui va indiquer une valeur positive ou négative ; ce qui permet d'en déduire le type des porteurs majoritaires (sens positif (type n), sens négatif (type p)). L'application de la pointe chaude donne de l'énergie aux électrons du semi-conducteur ; ce qui va créer des paires électrons-trous localement et la concentration des porteurs minoritaires augmente. Ces derniers diffusent sous l'effet du gradient de leur concentration, qui est due à l'application d'un gradient de température allant de la pointe chauffée vers l'autre pointe qui donne naissance à un courant électrique, ce dernier est bouclé à travers le milliampèremètre. Le courant dû à la diffusion des porteurs minoritaires est négligé devant celui dû aux porteurs majoritaires.

Le courant de diffusion qui en résulte est :

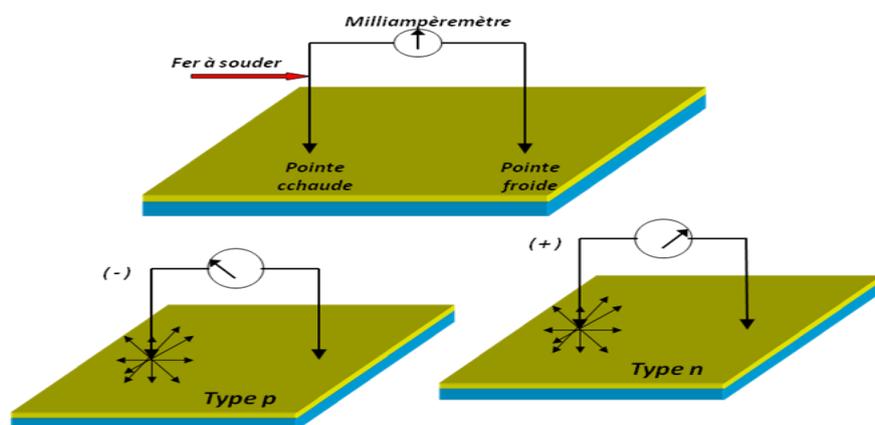
- Si les porteurs majoritaires sont des électrons :

$$J_n = qD_n \nabla n(x, y, z) \quad (\text{II.11})$$

- Si les porteurs majoritaires sont des trous :

$$J_p = -qD_p \nabla p(x, y, z) \quad (\text{II.12})$$

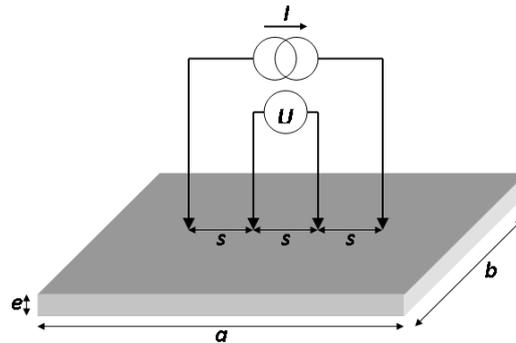
Lorsque les trous diffusent loin de la pointe chaude ils suivent le sens du courant dans le semi-conducteur, donc c'est la pointe froide qui fournit les charges positives au milliampèremètre. Contrairement si les électrons diffusent loin de la pointe chaude ils remontent le sens du courant dans le semi-conducteur, c'est la pointe froide qui fournit les charges négatives. Ceci explique le sens de la déviation du milliampèremètre et le signe négatif dans l'équation de la diffusion des trous [29].



**Figure II.20 :** Le principe de la technique dite « la pointe chaude »

## II.6 .2 Mesure de la résistivité électrique

Ceci se fait en appliquant avec une pression égale quatre points espacés d'une distance  $S$  en surface de l'échantillon. Les mesures électriques se font à l'aide d'un résistivimètre quatre points comme nous le montre la **figure II-21**.



**Figure II.21** : Schéma de principe d'une mesure de résistivité 4 points .

Une source de courant impose une intensité donnée entre les deux points externes et une différence de potentiel apparaît entre les deux points internes. Cette méthode permet de s'affranchir des résistances parasites de contact entre les pointes et le matériau. Par cette technique, on montre que dans le cas des couches minces, la résistance carrée  $R_{\square}$  et la résistivité  $\rho$  (exprimées respectivement en  $\Omega$  et  $\Omega.cm$ ) sont données par les relations [30] :

$$R_{\square} = 4.53 * V / I \quad (\text{II.13})$$

$$\text{et } \rho = 4.53 * e * V / I \quad (\text{II.14})$$

Avec  $V$  représentant la tension mesurée (V),  $I$  le courant imposé (A) et l'épaisseur  $e$  des films (cm). Cependant pour pouvoir appliquer ces formules, il faut tenir compte de 2 paramètres vis à vis de l'épaisseur ( $e$ ) de la couche :

- $e < 0.1 S$  : Ceci permet de considérer que les lignes de champ électrique diffusent dans la couche perpendiculairement par rapport aux pointes. Dans ce cas, on peut considérer que l'on n'a aucune perte de signal due à une diffusion en profondeur dans la couche.
- Les pointes doivent être situées à une distance supérieure à  $20S$  des bords de l'échantillon. Ceci permet de considérer que les dimensions de l'échantillon sont infinies et donc éviter une perturbation des lignes de champ engendrée par les limites de l'échantillon qui "réfléchissent" le champ électrique.

Nous pourrions par conséquent déterminer la conductivité électrique (notée  $\sigma$  et exprimée en  $\Omega^{-1}.cm^{-1}$  ou  $S.cm^{-1}$ ) en utilisant la formule suivante:

$$\sigma = nq\mu \quad (\text{II.15})$$

Avec  $n$ : densité de porteurs de charges ( $\text{cm}^{-3}$ ).

$\mu$ : Mobilité des porteurs de charges ( $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

$q$ : Charge de l'électron.

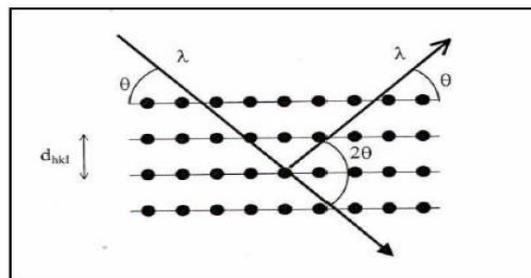
## II.7. Mesure des propriétés structurales

### II.7.1. Diffraction de rayons X

La diffraction de rayons X permet d'avoir des informations sur les directions de croissance cristallographique de notre couches. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique

### III.7.2. Principe

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau polycristallin, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux. Pour que la diffraction des photons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Comme il est illustré à la [figure.II.22](#). Il faut en effet que les ondes réfléchies soient en phase de sorte à l'interférer de manière constructive pour ensuite être mesurées par le détecteur,



**Figure. II.22** : Famille de plans cristallins en condition de Bragg.

Les conditions nécessaires à cette interférence constructive sont données par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{II.16})$$

Où

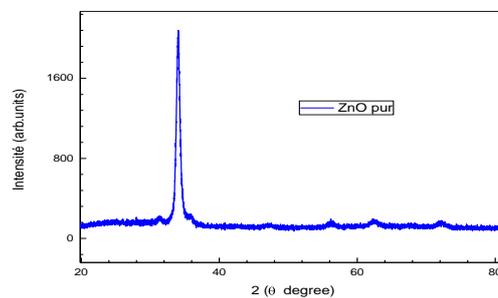
$d_{hkl}$  est la distance interréticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller ( $h, k$  et  $l$ ),  $\theta$  l'angle d'incidence et donc de réflexion par rapport à ces plans et, enfin,  $\lambda$  la longueur d'onde des photons X.

Le diffractogramme est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle  $2\theta$  formé avec le faisceau direct. L'étude du diffractogramme permet de remonter à un grand

nombre d'informations sur les caractéristiques structurales et microstructurales de l'échantillon telles que les structures cristallines, la taille des cristallites, les taux de défauts structuraux, les macros et micro-contraintes et la présence d'une texture

Les positions angulaires des raies de diffraction sont caractéristiques des paramètres du réseau cristallin. L'étude des positions des raies de diffraction permet donc de remonter au réseau cristallin de chacune des phases cristallisées de l'échantillon. Une fois le réseau déterminé, les positions angulaires des raies permettent de calculer les distances interréticulaires des plans atomiques diffractant et ainsi d'accéder aux paramètres de maille.

Les positions et intensités des raies de diffraction de la plupart des matériaux connus ont été étudiées et elles sont répertoriées dans des bases de données. La comparaison d'un diffractogramme expérimental avec ces données permet de retrouver la nature de chaque phase constitutive de l'échantillon. Le spectre de diffraction des rayons-X d'une couche mince de ZnO, est présenté sur la **Figure.II.23**.



**Figure. II.23** : Spectre de diffraction des rayons-X (XRD) de couche mince de ZnO.

L'analyse structurale de tous les dépôts a été réalisée par diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre disponible au Laboratoire deEquipe NanoForm, Institut Carnot de Bourgogne, Université de Bourgogne Dijon France, en utilisant la géométrie Bragg Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ), La radiation X utilisée est la raie  $K\alpha$  d'une anticathode en cuivre ( $\lambda_{Cu K\alpha_1} = 1,5406 \text{ \AA}$ ).

### II.7.3. Détermination des distances interréticulaires et des paramètres de maille

Les distances interréticulaires des différentes familles de plan dhkl sont calculées au moyen de la relation de Bragg (II.19).

La comparaison d'un diffractogramme avec les fiches JCPDS permet de déterminer les paramètres de maille. Dans le cas de ZnO (maille hexagonale), la relation reliant les distances interréticulaires des plans (hkl) aux paramètres cristallographiques est la suivante :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \frac{a^2}{c^2}}} \quad (\text{II.17})$$

a et c étant les paramètres de maille.

De cette formule, on peut déterminer le paramètre c en prenant dans la mesure le plan (002).

La comparaison des paramètres des mailles obtenues expérimentalement avec les valeurs théoriques ( $a_0 = 3,249 \text{ \AA}$  et  $c_0 = 5,206 \text{ \AA}$  dans la fiche JCPDS) donne des informations sur l'état des contraintes dans la couche considérée.

#### II.7.4. Détermination de la taille des grains

La taille des grains des différents échantillons a été déterminée tout d'abord à partir des spectres des diffractions. Afin de s'assurer de ces valeurs de taille de grains de nos films, nous avons utilisé la relation de Scherrer

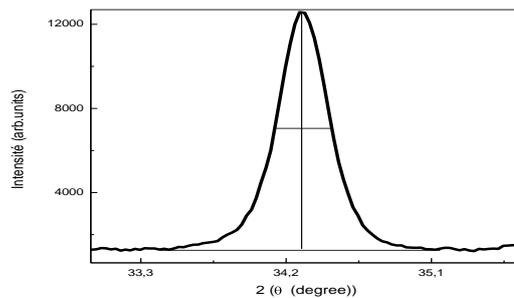
$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta_{hkl}} \quad (\text{II.18})$$

où : D : la taille moyenne des cristallites (taille des grains)

$\beta$  : la largeur à mi-hauteur exprimée en radian (Figure II.24).

$\theta$  : l'angle de diffraction

$\lambda$  : la longueur d'onde de la raie Cu  $K\alpha_1$ .



**Figure II.24:** Illustration montrant la définition de  $\beta$  à partir de la courbe de diffraction des rayons X

#### II.7.5. Détermination des coefficients de texturations

Pour déterminer les coefficients de texturation nous avons utilisé la relation suivante [31] :

$$TC(hkl) = I(hkl) / \sum I'(hkl) \quad (\text{II.19})$$

TC(hkl) : coefficient de texturation selon le plan (hkl).

I(hkl) : l'intensité du pic liée au plan (hkl).

$\sum I'(hkl)$  : La somme des intensités des pics les plus intenses y compris l'intensité I(hkl).

Dans le cas de TC(002) la relation ci-dessus devient :

$$TC(002) = I_{(002)} / [I_{(100)} + I_{(002)} + I_{(101)}] \quad (\text{II.20})$$

*Chapitre III : Démarches expérimentale,  
Résultats et discussions*

### III.1-Introduction

Nous présentons dans ce chapitre toutes les démarches expérimentales qu'on a eu à effectuer afin de réaliser nos couches minces, commençant par le nettoyage des substrats en verre et la préparation des solutions précurseurs, ensuite nous allons présenter et discuter les résultats de notre étude. Les résultats porteront sur l'identification des échantillons par la technique de diffraction des rayons X et sur les différentes caractérisations morphologiques par la microscopie électronique à balayage. Les propriétés électriques ont été étudiées en mesurant la résistivité électrique  $\rho$  par la méthode des quatre pointes alignées. L'étude des propriétés optiques a été faite à partir des spectres de transmission optique de nos couches dans l'intervalle des longueurs d'onde 100-1200 nm. Nous avons divisé ce chapitre en deux axes : la première partie traite les films d'oxyde d'étain non dopé et dopé fluor  $\text{SnO}_2 : \text{F}$  ; la deuxième partie porte sur l'étude des couches minces non dopées et dopées aluminium  $\text{ZnO}:\text{Al}$  ; enfin nous terminons par réalisation et la caractérisation des hétérojonctions  $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{ZnS}$  et  $\text{ZnO}:\text{Al}/\text{ZnS}$ .

### III.2- Préparation des substrats

Cette étape nous est apparue d'une grande importance pour l'obtention de couches présentant de bonnes propriétés structurales et morphologique, les substrats utilisés sont en verre solide (MICRO SOLIDE) de dimensions (env75 x25x1.35 mm<sup>3</sup>) de marque « SIMCO » qui présente les caractéristiques:

- une résistivité de  $10^{19} \Omega.\text{cm}$  à température ambiante.
- une inertie chimique vis-à-vis de l'élément déposé.
- un indice de réfraction de 1,55 soit une transparence permettant d'effectuer des mesures de transmission optique.

#### III.2.1 Procédure de nettoyage des substrats

La propreté de la surface des substrats est un paramètre important. En effet, certaines impuretés présentes sur le substrat peuvent empêcher ou freiner la croissance des cristaux pendant la phase de dépôt. Ces impuretés peuvent également être piégées dans la couche et modifiées ou détériorées ses propriétés. C'est pourquoi nous réalisons la procédure ci-dessous avant chaque dépôt :

- Lavage à la main à l'eau et savonneuse.
- Trempage pendant 15 minutes dans de l'eau distillée et ensuite dans de l'acétone dans un bain à ultrason à température ambiante pour le dégraissage.
- Trempage à nouveau dans l'éthanol pendant 15 minute dans un bain à ultrason afin d'éliminer les dernières traces d'impuretés et de graisse accrochées aux surfaces.
- Nettoyage à l'eau distillée pendant 10 minutes.
- Séchage avec de l'azote gazeux obtenu par un générateur d'azote.

### III.2.2 Les conditions de dépôt de nos films

Nos échantillons non dopés ont été élaborés dans les conditions suivantes : La solution que nous avons utilisée pour le dépôt de nos couches est composée de chlorure d'étain ( $\text{SnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ ) sous forme de poudre, de l'acétate de zinc en poudre, de l'éthanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) et du méthanol( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) comme solvant respectivement.

Pour calculer la masse de chlorure d'étain à dissoudre dans le solvant nous avons utilisé la méthode suivante:

La concentration  $C$  de la solution :

$$C = n/V \quad (\text{III.1})$$

Où  $C$  est la concentration de la solution (mol/l).

$n$  : Le nombre de moles.

$V$  : le volume du solvant (éthanol où méthanol).

On a également

$$n = m / M \quad (\text{III.2})$$

$m$  : la masse chlorure d'étain (g).

$M$  : la masse molaire de chlorure d'étain.

En combinant les deux équations (III.1) et (III.2), on obtient:

$$C = \frac{m_{\text{SnCl}_2+2\text{H}_2\text{O}}}{V_{\text{éthanol}} \cdot M_{\text{SnCl}_2+2\text{H}_2\text{O}}} \quad (\text{III.3})$$

Où

$m_{\text{SnCl}_2+2\text{H}_2\text{O}}$  : La masse de chlorure d'étain à dissoudre.

$M_{\text{SnCl}_2+2\text{H}_2\text{O}}$  : La masse molaire de chlorure d'étain.

Par conséquent

$$m_{\text{SnCl}_2+2\text{H}_2\text{O}}(\text{g}) = C \cdot V_{\text{ethanol}} \cdot M_{\text{SnCl}_2+2\text{H}_2\text{O}} \quad (\text{III.4})$$

Nous avons également réalisé des dépôts d'oxyde d'étain dopé fluor et d'oxyde de zinc dopé à l'aluminium.

### III.3-Etude des couches minces d'oxyde d'étain non dopé

Nous avons donc déposé des couches minces d'oxyde d'étain sur substrat de verre. Dans un premier temps, l'influence de la température de dépôt sur les propriétés électrique des couches de  $\text{SnO}_2$  non dopé sera étudiée. Puis dans un second temps, nous chercherons l'optimum du dopage au fluor de nos couches.

#### III.3.1.Protocole expérimental

Comme source d'oxyde d'étain  $\text{SnO}_2$ , nous avons utilisé le chlorure d'étain  $\text{SnCl}_2 \cdot \text{B}$ . Thangaraju [1] Il se trouve sous la forme de cristaux blancs hydratés de formule :  $(\text{SnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O})$ , ces cristaux sont dissous dans l'éthanol. La solution de concentration  $[\text{SnCl}_2] = 0.4$  mol/l. La réaction chimique sur le substrat (dépôt) Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé ( $200-600^\circ\text{C}$ ), dans les conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface du substrat. Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de films fortement adhérents. On note que la réaction de décomposition, en phase gazeuse, se produisant sur la surface du substrat est une réaction endothermique qui exige des températures de substrat relativement élevées pour provoquer décomposition des gouttelettes, et donnent la croissance de la couche.

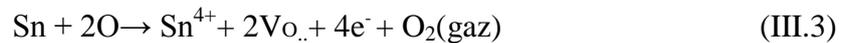
Pour la réaction produisant les dépôts d'oxyde d'étain, deux sources d'oxygène sont possibles, l'oxygène de l'air d'une part et l'oxygène de la molécule du solvant : l'eau  $\text{H}_2\text{O}$ , ou l'éthanol  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  d'autre part. La réaction possible est donc :



Cette réaction est donc qu'une approximation de ce qui se passe réellement, au regard de tous les complexes pouvant se former dans la solution aqueuse. L'écriture de ces réactions est simplifiée en considérant seulement le composé  $\text{SnCl}_2$  comme unique réactif.

Cependant, cette possibilité nous assure une bonne réactivité des précurseurs, mais si la réaction est complète, l'oxyde d'étain stœchiométrique ainsi formé sera un isolant.

Les films déposés sont des films conducteurs grâce aux vacances d'oxygène qui sont créées selon la réaction décrite suivante :



Où :  $\text{V}_{\text{O}\cdot\cdot}$ : Vacance d'oxygène doublement ionisée.

Ce type de défauts intrinsèque à l'oxyde d'étain est donneur d'électrons. La conduction de  $\text{SnO}_2$  résulte donc d'une oxydation incomplète des couches durant le procédé de dépôt.

### III.3.2. Choix de l'étude et des paramètres

L'un des paramètres dominants dans les méthodes de dépôt de couche mince telle que le spray, est la température de surface du substrat. La première étude s'est donc portée sur l'influence de cette température sur les différentes propriétés du dépôt. La gamme de température sélectionnée pour cette étude est de 350°C à 500°C avec un pas de 50°C.

Les paramètres du dépôt pour  $\text{SnO}_2$  pur

- Débit de gaz porteur : 15L/min de  $\text{N}_2$ .
- Solution : chlorure d'étain  $\text{SnCl}_2$  dans du éthanol.
- Concentration :  $[(\text{SnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O})] = 0,4\text{mol/L}$ .
- Substrat : lame de verre
- Espacement substrat bus est 20cm
- Diamètre de l'orifice de la buse = 0,02 mm
- Temps de dépôt = 6 min
- Température de substrat 400°C

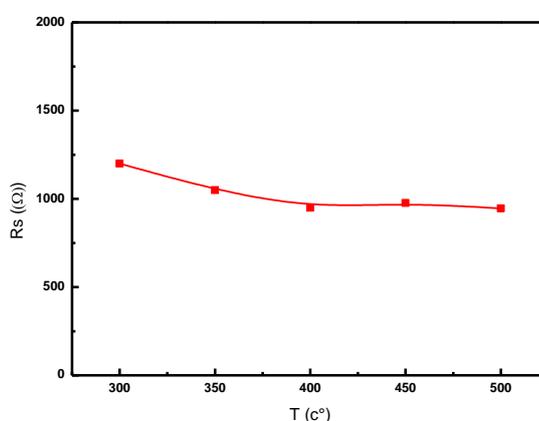
### III.3.3 Propriétés électriques des couches minces $\text{SnO}_2$ non dopé

Les mesures de la résistance surfacique (carré) réalisées sur nos échantillons par la méthode de quatre pointes alignées sont reportées dans le [tableau III.1](#)

T (c°)	R <sub>□</sub> (Ω)
300	1200
350	1050
400	950
450	976
500	946

**Tableau III.1** : résistance carre R<sub>□</sub> en fonction de la température de dépôt.

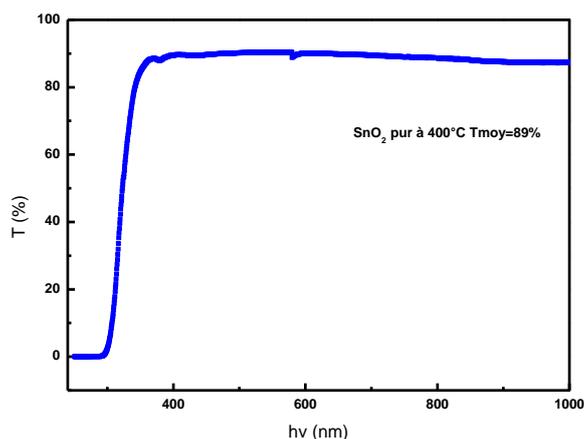
Toutes les couches ont une résistance R<sub>□</sub> du même ordre de grandeur mais le minimum de résistance R<sub>□</sub> est atteint pour le dépôt obtenu à 400°C avec une valeur de 950Ω. La **figure III.1** représente la variation de résistance surfacique (carré) en fonction de la température pour les couches SnO<sub>2</sub> non dopé.



**Figure III.1** : la variation de résistance carrée R<sub>□</sub> en fonction de la température de dépôt des couches SnO<sub>2</sub> non dopé.

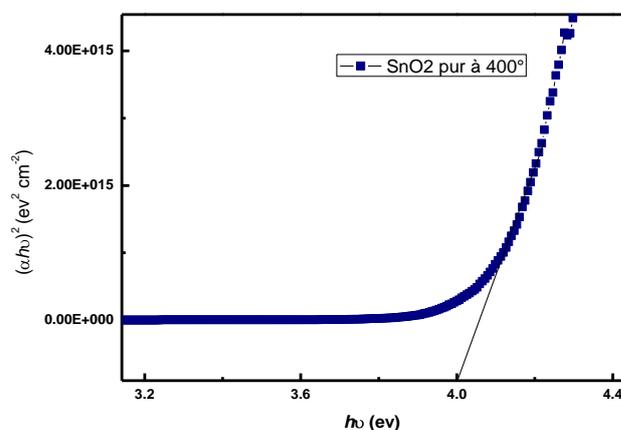
### III.3.4 Transmission du SnO<sub>2</sub> non dopé

Dans la **figure III.2** en représente le spectre de transmission du SnO<sub>2</sub> non dopé, ce spectre de transmission obtenu dans l'intervalle 200nm-1000nm, ce que nous remarquons est l'absence des interférences et la transmission moyenne avoisine 90% cela est expliqué par l'homogénéité de la surface i.e. une même épaisseur. Et même pour les faibles épaisseurs ( $e \leq 300$  nm), on n'observe pas les franges.



**Figure III.2 :** spectre de transmission du  $\text{SnO}_2$  pur

La **figure III.3**, montre Régression linéaire de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie du spectre électromagnétique pour déterminer le gap d'une couche  $\text{SnO}_2$  non dopé, le gap de cette couche  $\text{SnO}_2$  est d'ordre de 4 eV.



**Figure III. 3:** le gap de couches  $\text{SnO}_2$  non dopé détermine par la variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie du spectre électromagnétique

Cette première étude nous a permis de déterminer la température optimale de dépôt, nous avons sélectionné la température de  $400^\circ\text{C}$  car à cette température l'échantillon a la plus faible résistance carré  $R_\square$  avec une grande transmission. Cette température est donc fixée pour la suite de ces travaux ( $\text{SnO}_2$  : F).

### III.4 Couches minces de SnO<sub>2</sub> dopé fluor (SnO<sub>2</sub> : F)

Les conditions de dépôt utilisés ici sont les mêmes que ceux de l'étude précédente (SnO<sub>2</sub> non dopé). Les différents dopants possibles pour l'oxyde d'étain sont l'antimoine *Sb* [2,3] et le fluor *F* [4- 8]. Comme l'antimoine est un élément dangereux pour l'environnement et les personnes, nous ne l'avons pas retenu. Le dopage au fluor, quant à lui, est souvent utilisé au vu des raisons suivantes :

- Le dopage au fluor est une substitution de l'anion O<sup>2-</sup> par F<sup>-</sup> ;
- Ce remplacement est facilité par des propriétés semblables des deux éléments des rayons ioniques similaires  $r_{F^-} = 0,133 \text{ nm}$  et  $r_{O^{2-}} = 0,132 \text{ nm}$  ;
- Des énergies de liaisons équivalentes  $E_{Sn-O} = 31 \text{ kJ/mol}$  et  $E_{Sn-F} = 26 \text{ kJ/mol}$  ;
- Ainsi, le réseau est peu perturbé par le remplacement d'un atome d'oxygène par un fluor dans SnO<sub>2</sub> ;
- De plus, le précurseur de fluor le plus utilisé est le sel d'ammonium NH<sub>4</sub>F et ce composé est soluble dans l'eau.

Avec toutes ces considérations, notre choix s'est donc arrêté sur ce dopage et le précurseur NH<sub>4</sub>F. Pour réaliser nos solutions, nous incorporons à la solution de concentration [SnCl<sub>2</sub>] = 0.4 mol/l, la quantité de NH<sub>4</sub>F calculée pour avoir les rapports massiques en solution suivants: [F]/ [Sn] = 3% - 15%.

Pour déterminer les masses de (SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) et de NH<sub>4</sub>F pour les couches de (SnO<sub>2</sub>: F) en utilisant le taux de dopage X ; le rapport X est définie par :  $X \% = \frac{F}{F+Sn}$  ; est le pourcentage de fluor dans l'oxyde d'étain en solution.

*Les paramètres du dépôt pour SnO<sub>2</sub> dopé F :*

- même paramètres du dépôt pour SnO<sub>2</sub> non dopé
- Solution dopant : [NH<sub>4</sub>F], dans l'eau.
- Taux de dopage = 3% - 15%
- Volume de la solution du précurseur = 20 ml

L'étude du dopage porte sur les propriétés de dépôts réalisés à partir de cinq valeurs croissantes de fluor en masse dans la solution, à savoir : 3%, à 15%. Toutes les valeurs de caractérisation optique et électrique de cette étude ont été reportées dans le **tableau III.2** .

[F]/[Sn] (%)	Épaisseur (nm)	$R_{\square}$ ( $\Omega/\square$ )	$\rho$ ( $\Omega.cm$ )	$T_{moy}$ (%)	$\alpha_{moy}$ ( $cm^{-1}$ )	$E_g$ (eV)	Mobilité ( $cm^2/Vs$ )	concentration ( $10^{+20}cm^{-3}$ )
3%	456	430	$1,96 \cdot 10^{-2}$	85	7408	3,90	0.5	6,8
6%	432	80	$3,46 \cdot 10^{-3}$	80	8583	3,88	4	4.8
9%	486	35	$1,60 \cdot 10^{-3}$	87	1490	3,86	12	3,1
12%	495	52	$2,57 \cdot 10^{-3}$	75	9233	3,85	10	2,4
15%	452	150	$6,78 \cdot 10^{-3}$	85	9293	3,84	5	1,7

**Tableau III.2 :** les valeurs de caractérisation optique et électrique pour  $SnO_2$  dopé F

$T_{moy}$  : transmission moyenne,  $\rho$  : la résistivité,  $\alpha_{moy}$  : l'absorption moyenne,  $E_g$  : l'énergie de gap,  $R_s$  : la résistance carree,  $\mu$  : la mobilité,  $e$  : l'épaisseur et N: la concentration

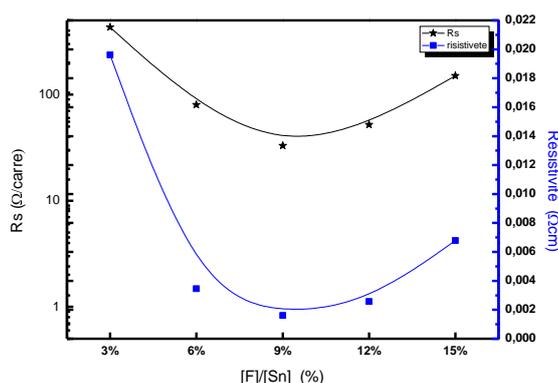
Nous remarquons dans ce tableau (Tableau III.2), au fur et à mesure que la teneur du fluor dans la solution augmente de cinq fois, la densité de porteurs diminue de quatre fois et le gap optique décroît de 0,06 eV. L'épaisseur, la résistivité, la mobilité des porteurs admet tous un optimum lorsque le taux de dopage avoisine les 9%.

### III.4 .1-Propriétés électriques

#### III.4 .1.1 Type de conductivité

La détermination thermoélectrique du type de conductivité des couches par la technique de l'électrode chauffée nous a permis de confirmer que nos couches présentent une conductivité de type  $n$  (conductivités dues aux électrons).

Les propriétés électriques sont représentées sur les deux figures : la figure III.4, montre l'évolution de la résistivité, de la résistance carrée en fonction du taux X de fluor. La figure III.5 montre la variation de la concentration des porteurs et leur mobilité en fonction du taux de dopage par le fluor. Un optimum de résistivité de l'ordre de  $1,6 \cdot 10^{-3} \Omega.cm$  est obtenu à un taux de dopage de 9% en fluor.



**Figure III.4 :** La résistivité  $\rho$  et la résistance carree  $R_{\square}$  en fonction du taux de dopage

### III.4.1.2 Concentration des porteurs $N$ et Mobilité $\mu$

Nous avons calculé la concentration des porteurs de charge  $N$  par la méthode optique. Nous avons utilisé la relation suivante :

$$N^{2/3} = \frac{8m_e^* \pi^{2/3}}{h^2} \Delta E = \frac{8m_e^* \pi^{2/3}}{h^2} (E_{opt} - E_g) \quad (\text{III.8})$$

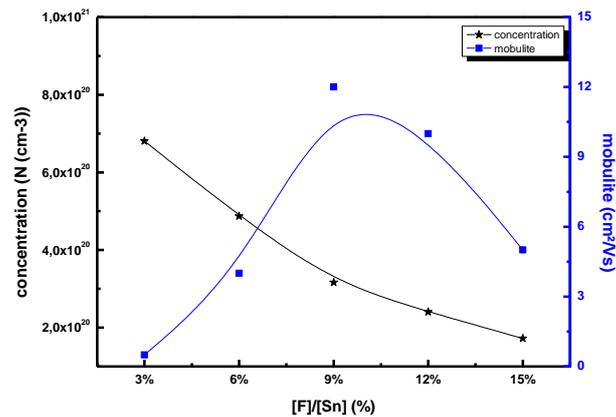
D'où :

$$N = \frac{(8m_e^* \pi^{2/3})^{3/2}}{h^3} (E_{opt} - E_g)^{3/2} \quad (\text{III.9})$$

Quant à la détermination de la mobilité des porteurs de charge dans les couches TCO, on a utilisé la formule générale:

$$\mu = \frac{1}{\rho N q} \quad (\text{III.10})$$

La concentration des porteurs diminue de trois fois et demie lorsque le taux de dopage augmente de 5 fois, par contre la mobilité admet un optimum à 9 % de fluor, elle passe de 3 à 12 cm<sup>2</sup>/V.s lorsque le taux de fluor augmente de 5 fois. De plus les travaux de M. Adnane [5] et de H. Cachet, montrent que suivant le taux de fluor introduit dans le film, la conductivité électrique va être influencée par l'environnement chimique de l'étain dans la matrice de SnO<sub>2</sub>. Ainsi, pour des faibles teneurs en fluor introduit dans les films de SnO<sub>2</sub> déposés par méthode sol gel ou par pulvérisation par spray, le fluor pourra se substituer à l'oxygène O<sub>2</sub><sup>-</sup> avec libération d'un électron vers la bande de conduction. En revanche, pour une quantité de fluor plus importante (rapport F/Sn au sein de la couche supérieur à 1% et 10% at. suivant la technique utilisée), il se créer des liaisons covalentes F-Sn au niveau de joints de grains et/ou position interstitielle dans la maille de SnO<sub>2</sub>. La présence de ces liaisons engendre une chute de la mobilité des porteurs de charge et donc une chute de la conductivité électrique. Cela est en bonne concordance avec nos résultats.



**Figure III.5 :** La mobilité et la concentration en fonction du taux de dopage

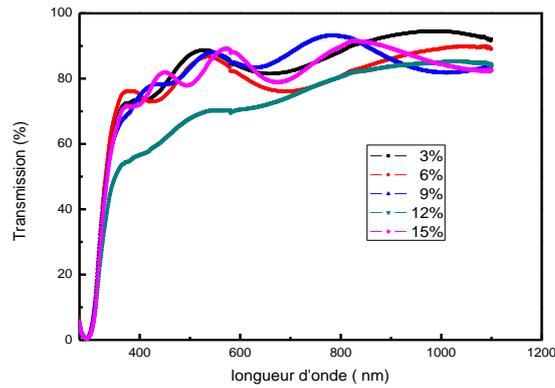
La mobilité des électrons augmente de dix fois lorsque la concentration en fluor est triplée. Le phénomène le plus probable expliquant l'augmentation de la mobilité est la décroissance de l'incorporation d'impuretés dans la couche. Puis une diminution de la mobilité due à la création de défauts engendrés par l'excès de fluor.

Considérons maintenant la concentration des porteurs libres des couches minces, elle diminue avec les valeurs de fluor dans la solution, de  $6,8 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  à 3% pour atteindre  $1,7 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  à 15%.

### III .4.2 Propriétés optiques

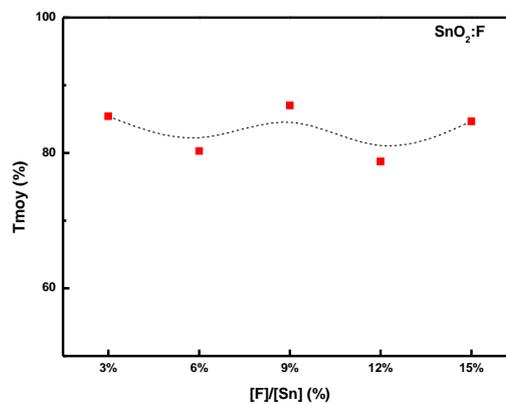
#### III .4 .2.1 Spectres de transmission des couches $\text{SnO}_2:\text{F}$

La **figure III.6**, représente les différents spectres de transmission des échantillons déposés en fonction du taux de fluor. Tous les spectres démontrent une grande transparence dans le domaine du visible (400 nm – 800 nm) avec une  $T_{\text{moy}}$  autour de 85% pour chaque film. Cependant, en comparant les coefficients d'absorption moyens, la couche préparée à un taux de fluor de 9%, montre la plus faible absorbance avec  $1490 \text{ cm}^{-1}$ . Les valeurs de l'épaisseur calculée à partir de ces spectres par le programme Lambda en Turbo Pascal.



**Figure III.6 :** Spectres de transmission des dépôts en fonction du taux X de fluor

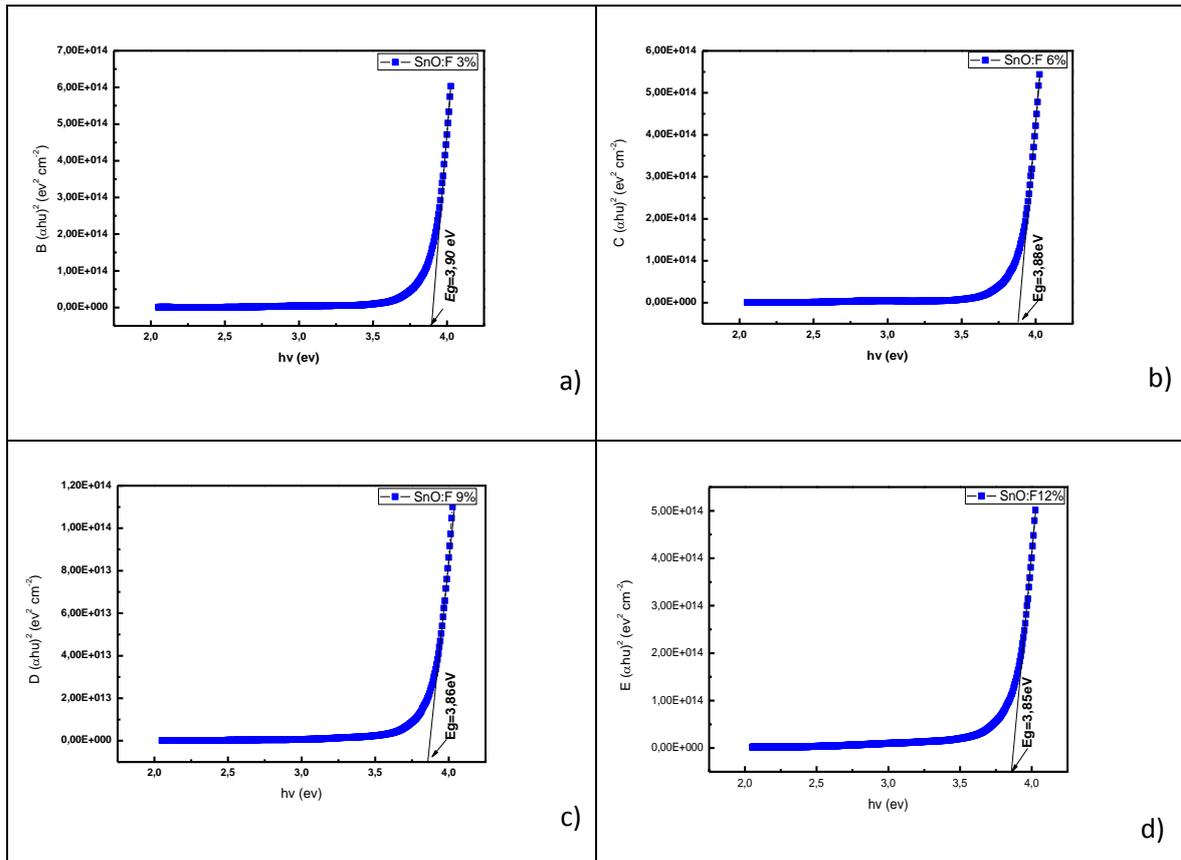
Sur la **figure III.7**, nous avons tracé les valeurs de la transmission moyenne en fonction du dopage, cette figure nous renseigne sur la transparence de nos films. On distingue franchement une grande transmission de la couches  $\text{SnO}_2 : \text{F}$  de l'ordre de 85% pour  $[\text{F}]/[\text{Sn}] = 9\%$



**Figure III.7:** Spectres de transmission moyenne des dépôts en fonction du taux X de fluor

#### III.4.2.2 Gap optique des couches $\text{SnO}_2 : \text{F}$

La méthode pour déduire la valeur du gap est détaillée dans le **chapitre II**. La **figures III.8**, En traçant  $(\alpha h \nu)^2$  en fonction de  $h\nu$ , on peut déterminer par extrapolation jusqu'à  $((\alpha h \nu)^2 = 0)$ , la valeur du gap optique  $E_g$ , comme le montre l'exemple de la **figure III.8**. Pour une série de quatre échantillons  $\text{SnO}_2 : \text{F}$  préparés pour différents taux, et représentent l'extrapolation linéaire de la courbe de l'absorption bande à bande de nos couches. Les valeurs du gap sont reportées dans le **tableau III.2**. Pour le dopage optimal  $\sim 9\%$ , la valeur du gap est d'ordre  $3.86\text{eV}$ .



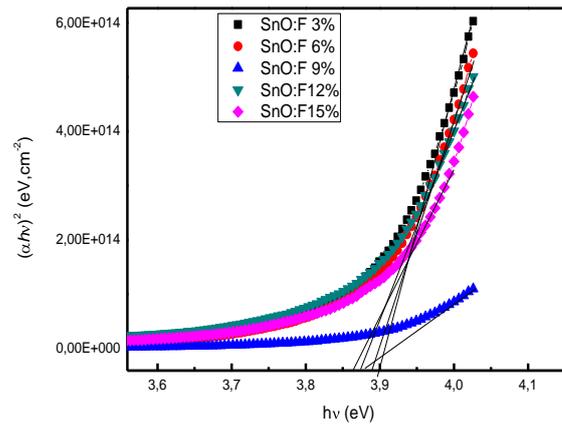
**Figure III.8:** le gap optique en fonction de l'énergie du spectre électromagnétique des films SnO<sub>2</sub> dopés fluor : a) 3%, b) 6%, c) 9% et d) 12%

Nous obtenons un gap  $E_g = 3,8-4$  eV, Ces valeurs sont comparables avec celles données dans la littérature (Tableau III. 3) comparaisons du gap optique de l'oxyde d'étain élaboré par différentes méthodes de croissance.

Technique	CVD	Notre
dépôt	[9]	résultat
$E_g$ (eV)	3,6-4,0	3,8-4,0

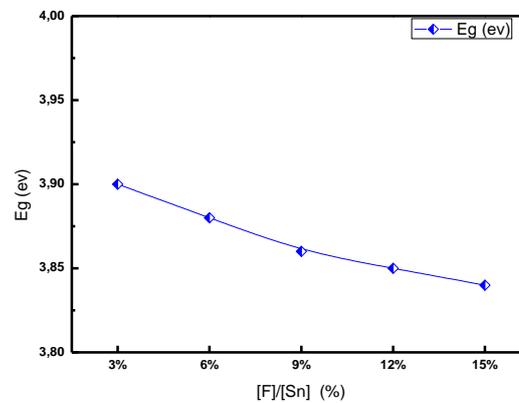
**Tableau III. 3 :** comparaison du gap optique de l'oxyde d'étain élaboré par différentes méthodes de croissance

Nous remarquons sur la figure III.9 que le gap optique diminue avec le taux du dopage des films de SnO<sub>2</sub> par le fluor, cela est expliqué par l'introduction des niveaux donneurs dans la bande interdite d'oxyde d'étain par le fluor conséquence d'un dopage effective. Les films obtenus sont dopés au fluor. Le mode d'incorporation du fluor est semblable à celui du chlore, mais comme le rayon ionique du fluorure F<sup>-</sup> est plus petit (1,33Å) que celui du chlore, le fluor se substitue mieux aux ions O<sup>2-</sup> provoquant beaucoup plus d'impuretés et moins de défauts structuraux. Par conséquent, la mobilité des porteurs dans ces films est plus importante que ceux obtenus par un dopage de chlore obtenu à partir de la solution ne contenant que du précurseur d'étain.



**Figure III.9:** Le gap optique en fonction de l'énergie du spectre électromagnétique des films  $\text{SnO}_2$  dopés fluor

Sur la **figure III.10**, nous avons rapporté la variation du gap optique des films  $\text{SnO}_2$  dopés pour différents taux de dopage.



**Figure III.10 :** La variation d'énergie de gap en fonction de taux de dopage des couches minces  $\text{SnO}_2$  dope fluor

Le gap des couches minces  $\text{SnO}_2$  dopées fluor diminue avec le taux dopage et le gap optique des couches dopées reste inférieur à celle de  $\text{SnO}_2$  non dopé ( $\sim 4\text{eV}$ ).

#### III .4 .2.3 Détermination de l'indice de réfraction pour les couches $\text{SnO}_2$ :F

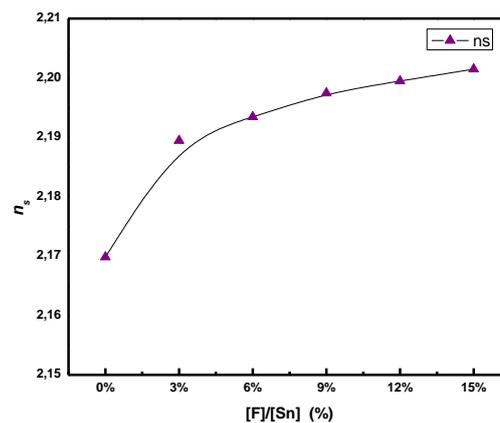
La présence de franges dans les spectres de transmission dans la région de faible absorption qui correspond au domaine du visible permet de calculer l'indice de réfraction de la couche. Mais Pour notre cas nous avons calculé l'indice de réfraction par la relation suivante M. Benhaliliba [11]

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = 1 - \sqrt{\left(\frac{E_g}{20}\right)} \quad (\text{III.11})$$

Les valeurs et reportés dans le [tableau III.4](#). La [figure III.11](#). Montre l'évolution spectrale de l'indice de réfraction moyen de notre échantillon en fonction du taux de dopage

[F]/[Sn] %	0%	3%	6%	9%	12%	15%
$n_s$	2.169	2.189	2.193	2.197	2.199	2.201

**Tableau III.4 :** l'indice de réfraction des couches SnO<sub>2</sub> :F



**Figure III.11:** la variation de l'indice de réfraction en fonction de taux dopage.

La variation de l'indice de réfraction en fonction de taux dopage montre que la valeur moyenne de l'indice de réfraction augmente avec le taux de dopage. Cette augmentation est attribuée à la densité de compactage ramenée par l'ajout de fluor.

#### III .4 .2.4 . Figure de mérite des couches SnO<sub>2</sub> : F

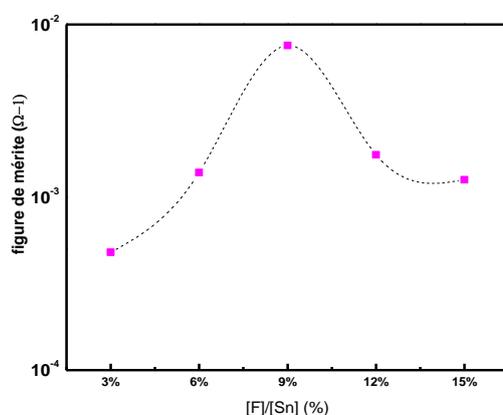
D'après la formule de Haacke (I.19), il est possible de comparer différentes couches de SnO<sub>2</sub> : F entre eux grâce aux valeurs prises par leur figure de mérite. Le [tableau III.5](#) résume l'essentiel des données importantes, *i.e.* la résistance surfacique (traduisant les propriétés électriques), la transmission moyenne (caractérisant les propriétés optiques) pour finir par la figure de mérite.

Notre but étant de déposer des films d'oxyde d'étain dopés fluor SnO<sub>2</sub>:F compétitifs avec la plus grande figure de mérite recherchée. Au vu des résultats présentés dans le [tableau III.5](#), l'échantillon de 9% de fluor donne la plus grande valeur avec  $\Phi_{TC} = 7,56 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}$ .

[F]/ [Sn] (%)	$R_{\square}$ ( $\Omega/\square$ )	$T_{\text{moy}}$ (%)	Figure de mérite ( $\Omega^{-1}$ )
3%	430	85	$4,80 \cdot 10^{-4}$
6%	80	80	$1,39 \cdot 10^{-3}$
9%	35	87	$7,56 \cdot 10^{-3}$
12%	52	75	$7,98 \cdot 10^{-4}$
15%	150	85	$1,26 \cdot 10^{-3}$

**Tableau III.5 :** Propriétés remarquables de l'étude des couches minces en fonction du taux X de fluor en solutions et calcul de la figure de mérite  $\Phi_{TC}$ .

Sur La **figure III.12**, nous présenté la variation de figure de mérite en fonction de taux dopage. Les résultats électriques et optiques sont confirmés par la figure de mérite qui est optimale pour un certain taux de dopage retrouvé précédemment. Pour un taux inférieur à 9% la figure de mérite augmente et pour un taux supérieur à 9% diminue.



**Figure III.12 :** la variation de figure de mérite en fonction de taux dopage de fluor.

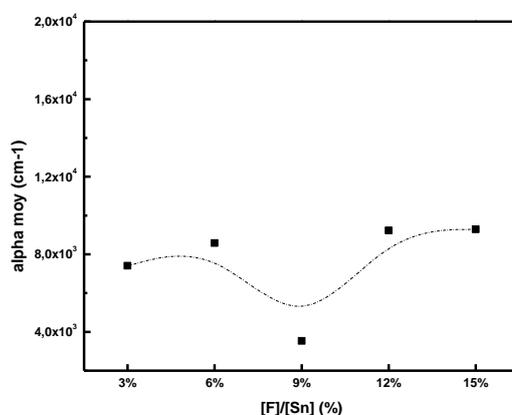
Le **tableau III.6** compare les valeurs de figure de mérite avec d'autres travaux portant sur le dépôt de  $\text{SnO}_2:\text{F}$  par pyrolyse de spray avec le même précurseur  $\text{SnCl}_2$ . Nos échantillons n'ont pas les plus basses résistivités mais avec leur grande transparence, l'ordre de grandeur de  $10^{-3}$  de  $\Phi_{TC}$  est parmi les plus élevé. Les travaux Moholkaret *al.*[15] et Acosta *et al.*[16] présentent de meilleures figures de mérite. Cependant, notre technique de dépôt de Spray permet le dépôt de couches de  $\text{SnO}_2:\text{F}$  restants compétitifs.

Résistivité ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$T_{\text{moy}}$ (%)	Figure de mérite $\Phi_{\text{TC}}$ ( $\Omega^{-1}$ )	Références
$6 \cdot 10^{-4}$	75%	$3,44 \cdot 10^{-3}$	[15]
$1,5 \cdot 10^{-3}$	90%	$1,65 \cdot 10^{-2}$	[16]
$1,6 \cdot 10^{-3}$	87%	$7,56 \cdot 10^{-3}$	Nos travaux

**Tableau III.6:** Comparaison des valeurs de figure de mérite  $\Phi_{\text{TC}}$  de dépôts de  $\text{SnO}_2:F$  déposés par pyrolyse de Spray

### III .4 .2.5. La moyenne de $\alpha$ des couches $\text{SnO}_2 : F$

On a représenté sur la **figure III.13**, la variation de  $\alpha$  moyenne en fonction de taux dopage. Nos échantillons deviennent de moins en moins absorbants lorsque s'approche du taux de dopage optimal, cela est dû au caractère métallique que prend l'échantillon lorsqu'il dopé efficacement par le fluor.

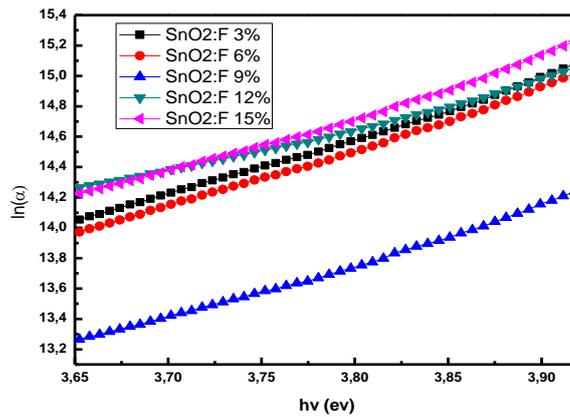


**Figure III.13:** la variation de  $\alpha$  moyenne en fonction de taux dopage

### III.4.2.6. Energie d'Urbach

En traçant  $\ln(\alpha)$  en fonction de  $h\nu$ , on peut accéder à la détermination de la valeur  $E_u$ . D'après la **figure III.14**, on peut déterminer l'énergie d'Urbach et d'après la relation (II.10 chapitre II) on peut remonter à la relation suivante :

$$E_u = \frac{h\nu}{\Delta(\ln(\alpha))} \quad (\text{III.12})$$



**Figure III.14 :** la variation de  $\ln(\alpha)$  en fonction de  $h\nu$

Les calculs sont représentés dans le **tableau III.7**, l'énergie d'Urbach augmente avec le taux de dopage. Nos valeurs de l'énergie d'Urbach sont comparables à celles trouvées par d'autres auteurs. ont interprété l'énergie d'Urbach  $E_u$  comme étant la largeur des bandes des états localisés à l'intérieur de la largeur de la bande interdite.

[F]/ [Sn] (%)	$E_u$ (meV)
3%	259
6%	254
9%	272
12%	336
15%	375

**Tableau III.7 :** l'énergie d'Urbach des couches minces  $\text{SnO}_2$  dopées fluor.

### III.5- Caractérisation microstructurale

L'analyse des spectres de diffraction des rayons X des films minces a pour objet la détermination des propriétés cristallographiques du matériau qui le constitue, c'est-à-dire la nature du réseau, taille des cristallites, paramètres de maille. Pour étudier la structure de nos couches, des diagrammes de diffractions X ont été réalisés. Tout d'abord, la confrontation des données aux références du fichier JCPDS a permis de confirmer la structure (rutile tétraгонаle) de nos dépôts. Cette structure est spécifique des dépôts de  $\text{SnO}_2$ .

$\theta$	$2\theta$	(hkl)	$\theta$	$2\theta$	(hkl)	$\theta$	$2\theta$	(hkl)
13,2932	26,5864	110	28,9169	57,8338	002	41,829	83,658	222
16,9377	33,8754	101	30,9444	61,8888	310	43,5982	87,1964	330
18,9747	37,9494	200	32,3635	64,727	112	44,8606	89,7212	312
19,4874	38,9748	111	32,9815	65,963	301	45,4438	90,8876	411
21,3054	42,6108	210	35,638	71,276	202	46,666	93,332	420
25,8756	51,7512	211	39,344	78,688	321	48,0316	96,0632	103
27,3786	54,7572	220	40,5849	81,1698	400			

**Tableau III.8 :** La fiche J.C.P.D.S. de la structure tétragonale de  $\text{SnO}_2$  [12]

### III.5.1 Films de $\text{SnO}_2$ non dopé

La **figure III.15**, représente un diffractogramme de rayons X (XRD) pour la couche  $\text{SnO}_2$  non dopée élaboré à  $400^\circ\text{C}$ , il indique une forte orientation suivant le plan (110). Les autres pics comme (101), (200), (211), (220), (310) et (301) figurent également. A l'exception du pic(110)qui reflète l'orientation préférentielle dans les films d'oxyde d'étain de structure cristalline tétragonale [13]. Les autres pics ont une intensité moindre ce qui montre l'aspect poly-cristallin de nos films. Des études antérieures indiquent que les films  $\text{SnO}_2$  déposés à une température assez élevée (autour de  $400\text{-}500^\circ\text{C}$ ) en utilisant un précurseur d'étain divalent tel que  $\text{SnCl}_2$ , montre une forte orientation (110) [14]. Tous les diagrammes suivent le même schéma que celui de l'échantillon déposé à  $400^\circ\text{C}$  non dopé **figure III.16**, ils présentent tous une orientation préférentielle selon les deux plans (110) et(211).

Le dopage influe néanmoins sur les autres pics présents. L'intensité du pic (110) diminue avec l'augmentation de fluor en solution tandis que (200) apparaît. Les autres pics sont sensiblement indépendants du dopage.

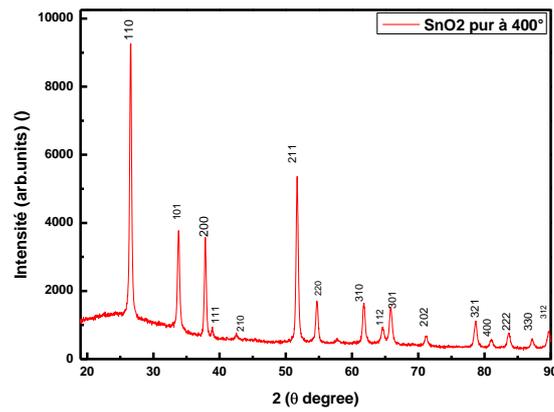


Figure III.15 : Spectre de diffraction des rayons X d'une couche de SnO<sub>2</sub> non dopée

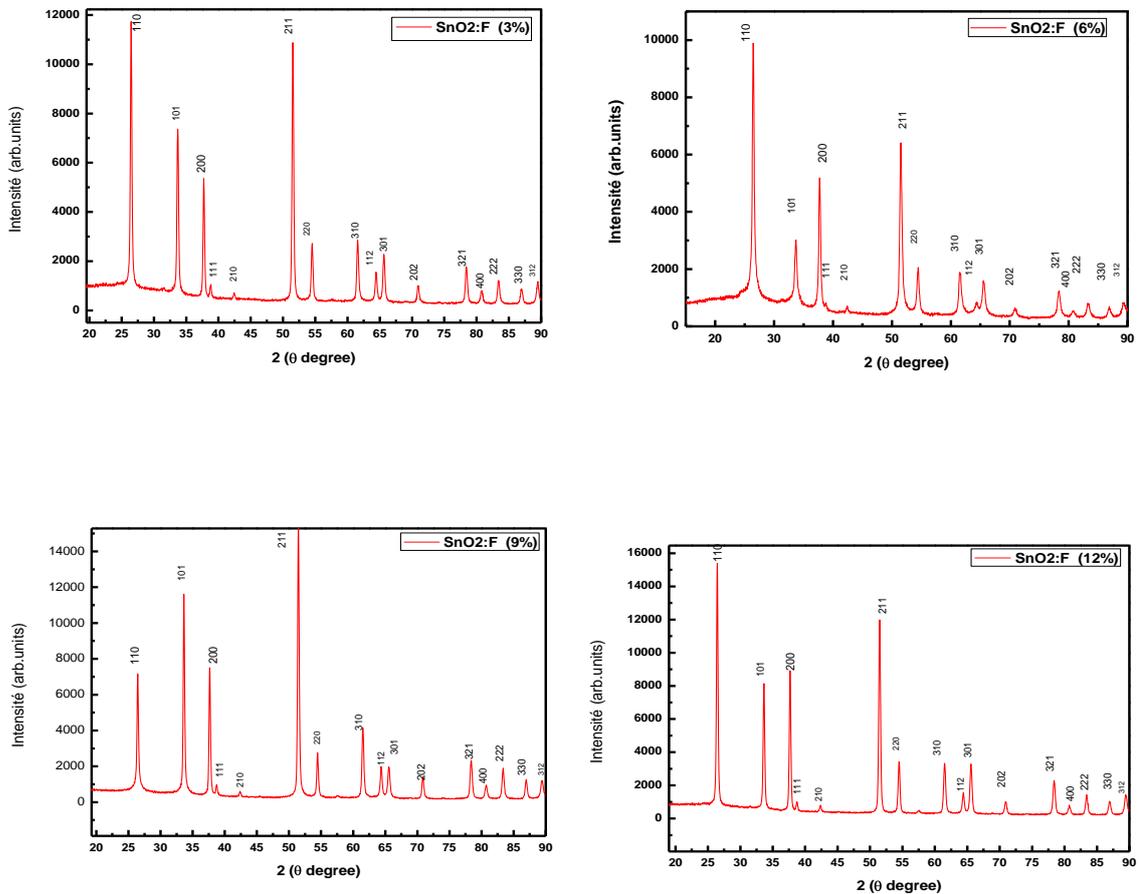


Figure III.16 : Spectre diffraction des rayons X d'une couche de SnO<sub>2</sub>:F. pour quatre valeurs de fluor 3%,6%,9% et 12%

Les couches de rapport  $[F]/[Sn]=3\%$  donne une orientation suivant la direction (110) et (211), les couches de rapport  $[F]/[Sn]=6\%$  donne une orientation suivant la direction (110) , les

couches de rapport[F]/[Sn]=9% donne une orientation suivant la direction (211) et les couches de rapport[F]/[Sn]=12% donne une orientation suivant la direction (110).

### III.5.2 Paramètres de maille du SnO<sub>2</sub>

D'après la relation II.21 les Valeurs  $a$  et  $c$  sont calculé de la manière suivante :

- $hkl= 200 \Rightarrow d_{200} = \frac{\sqrt{3}}{4}a$  (en déduire  $a$ ).
- $hkl= 101 \Rightarrow c = \frac{d_{101}.a}{\sqrt{(a^2 - \frac{4}{3}d_{101}^2)}}$  (en déduire  $c$ ).

Les valeurs  $a$  et  $c$  sont calculées et les résultats obtenus sont représentés sur le **tableau III.9** Il y a une déformation assez remarquable de la taille de la maille de l'oxyde d'étain puisque le rapport entre les paramètres de la maille passe de 1,48 à 1,66.

	SnO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>	3 %	6 %
	Théorique	pur		
a(200) (A°)	4,74	5.50	5.51	5.51
c(101) (A°)	3,19	3.30	3.37	3.37
a/c	1,485	1,66	1.63	1.63

**Tableau III.9 :** Paramètres de maille du SnO<sub>2</sub> pur et dopé

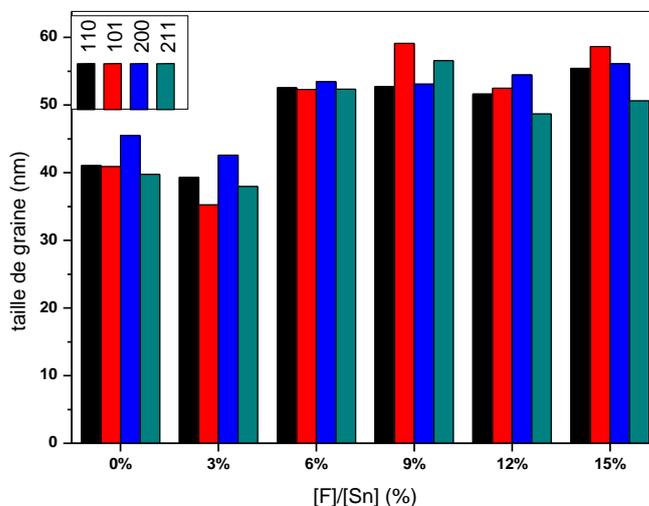
### III.5. 3 Taille de grains du SnO<sub>2</sub>

A partir des diffractogrammes de rayons X, et du calcul de la largeur à mi-hauteur (FWHM) et de la formule de Scherrer, la taille des grains a été calculée. Ils ont une taille moyenne de 40 à 55 nm pour tous les dépôts. Le **tableau III.10** résumé les valeurs de Taille de grains de SnO<sub>2</sub> non dopé et SnO<sub>2</sub>:F. Nous remarquons que la taille moyenne des cristallites augment graduellement avec le taux de dopage pour une seule orientation préférentielle (200), pour les autres orientations elle est aléatoire. Les cristallites sont dispersées sur quatre plans et ils ont des tailles approximativement identiques. La meilleure taille obtenue est suivant le plan (200) à un taux de dopage égal à 9%. La variation de taille de grains en fonction de dopage montre que la taille de graine augmente suivant tous les plans (hkl) Le **tableau III.10** donne la variation de diamètre moyen des grains de SnO<sub>2</sub> obtenu à partir des profils de diffraction (101) ,(110),(200) et (211). Le diamètre évolue entre 40 et 60 nm lorsque la concentration en fluor dans la solution passe de 0 à 15 %.

Taille de grains D(nm)				
[F]/[Sn] %	D(110)	D(101)	D(200)	D(211)
<i>SnO<sub>2</sub> pur</i>	41	41	45	40
<b>3%</b>	52	52	53	52
<b>6%</b>	39	35	43	38
<b>9%</b>	53	<b>59</b>	53	<b>57</b>
<b>12%</b>	52	52	54	49
<b>15%</b>	<b>55</b>	<b>59</b>	<b>56</b>	51

**Tableau III.10** : Evolution de la taille de grains de SnO<sub>2</sub> avec la concentration de l'élément dopant.

Nous remarquons aussi que la taille moyenne des cristallites augmente avec le taux de dopage.



**Figure III.17** : la distribution des tailles des grains en fonction de la concentration de fluor dans la solution

Les tailles de graine présente un minimum pour une concentration de 3% F et SnO<sub>2</sub> pur puis La taille moyenne des particules reste pratiquement constant pour des concentrations supérieures à 6%.

#### III.5.4 coefficients de texturations du SnO<sub>2</sub>

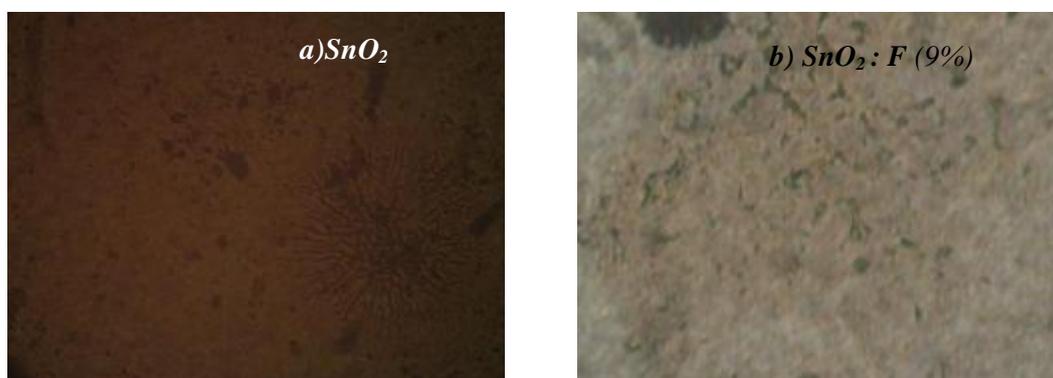
T<sub>C</sub> (hkl) est le coefficient de texture du plan (hkl), pour déterminer les coefficients de texturation nous avons utilisé la relation II.19.les intensités ont été mesure à partir du de données de spectre DRX de nos échantillon.

Tc(hkl)	(110)	(101)	(200)	(211)
SnO <sub>2</sub> pur	0,12	0,16	0,1	<u>0,23</u>
3%	<u>0,24</u>	0,15	0,11	<u>0,22</u>
6%	<u>0,31</u>	0,09	0,16	<u>0,20</u>
9%	0,12	<u>0,20</u>	0,13	<u>0,27</u>
12%	<u>0,26</u>	0,13	0,15	<u>0,20</u>
15%	0,16	0,17	0,13	<u>0,26</u>

**Tableau III.11:** les coefficients de texturations du SnO<sub>2</sub>:F

### III.5.5 Morphologie des échantillons

La morphologie de nos couches de SnO<sub>2</sub> et SnO<sub>2</sub>:F a été observée par microscopie optique, on observe que nos couches sont homogènes et contiennent des textures. La couleur marron est majoritaire dans l'oxyde d'étain non dopé caractère d'une stœchiométrie d'oxyde d'étain isolant SnO<sub>2</sub>. Par contre la couleur mélange entre le blanchâtre, le vert et le rose est une caractéristique d'oxyde d'étain non stœchiométrique SnO<sub>2-x</sub> et dopé fluor.



**Figure. III.18:** Photographie d'un échantillon : a) SnO<sub>2</sub> non dopé, b) SnO<sub>2</sub>:F (9%) déposé par la méthode Spray à 400°C

### III.5.6 Conclusion 1 :

Après étude du dopage au fluor de nos couches, les propriétés obtenues sont suffisantes pour utiliser ces dépôts en tant qu'électrodes transparentes.

D'après les différents résultats des caractéristiques optiques et électriques de nos couches minces de SnO<sub>2</sub> non dopées et dopées, en obteniez les paramètres optimaux:

- La température de dépôt : 400°C
- Le dopage par fluor 9 %
- Taille de graine 55nm
- Résistivité 10<sup>-3</sup>Ωcm

### III.6- Etude des couches minces de ZnO non dopées et dopées aluminium

#### III.6.1. Choix du précurseur

Nous avons choisi l'acétate de zinc hydratée  $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  comme précurseur d'oxyde de zinc avec une concentration de 0,2mol/l. La source du dopant «aluminium» était chlorure d'aluminium  $[\text{AlCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}]$ . Le rapport molaire du dopant (chlorure d'aluminium) dans la solution  $[\text{Al}]/[\text{Zn}]$  est varié de 0,1 à 2 %. L'acétate de zinc déshydraté et le dopant ont été dissous dans méthanol.



**Figure III.19:** L'acétate de zinc.

#### III.6.2 Propriétés physiques de L'acétate de zinc

La formule moléculaire :  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

La masse molaire. 219,50 g/mol

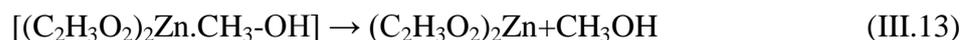
État physique : Solide

Densité : 1,735 g/ml à 20°C

Point de fusion : 237°C

#### III.6.3 Couches minces de ZnO

Pour produire les couches minces de ZnO, le mécanisme retenu de réaction du précurseur d'acétate de zinc est le suivant :



La décomposition du méthanol dans l'oxygène a lieu ainsi :

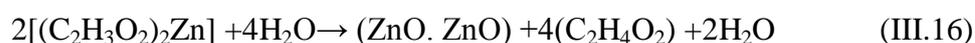


Le  $[(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Zn}]$  va réagir avec l'eau fournie par le méthanol en deux étapes:

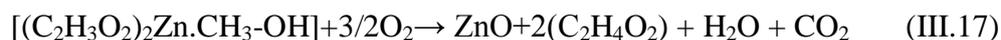
1ère étape (décomposition complète):



2ème étape (décomposition incomplète):



Le bilan global des deux réactions:

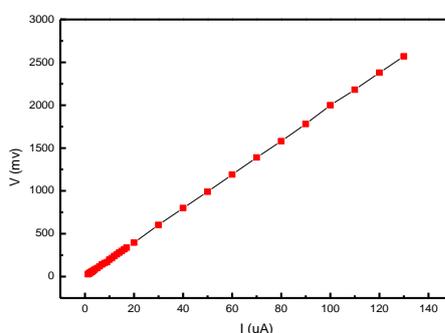


Les paramètres du dépôt pour les couches minces ZnO non dopées

- Débit de gaz porteur : 15 L/min de N<sub>2</sub>.
- Temps de dépôt : 8 min.
- Solution : Zinc acétate hydratée dans du méthanol.
- Concentration :  $[Zn(C_2H_3O_2)_2, 2H_2O] = 0,2 \text{ mol/L}$ .
- Substrat : lame de verre
- température :  $T=450 \text{ C}^\circ$

### III.6.4 L'effet de la température sur propriété du ZnO non dopé

L'étude de l'influence de la température de dépôt de ZnO non dopé pour déterminer la température optimale a été réalisée dans la gamme de température de 350°C à 550°C par palier de 50°C. Les caractéristiques électriques des échantillons déposés en fonction de la température sont regroupées dans le [tableau III.12](#).



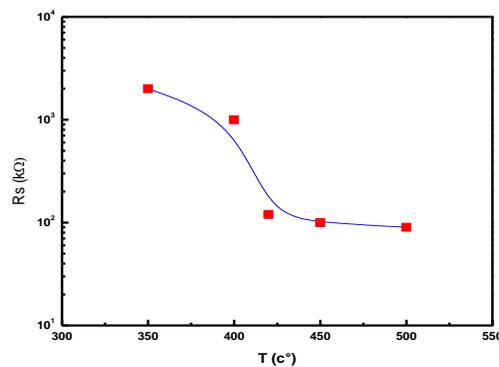
**Figure III.20 :** La variation de  $V(I)$  déterminé par la méthode de quatre pointes

Pour calculer la résistance carrée, on mesure le courant  $I$  et la tension  $V$ . La variation de  $V$  fonction de courant  $I$  est représenté sur la [figure III.20](#), d'après la relation ([II. 13 chapitre II](#)) on peut déduire  $R_{\square}$ , la [figure III.21](#), représentent La variation de résistance carré  $R_{\square}$  en fonction de température

Température (°C)	$R_{\square}$ (K $\Omega$ )
350	2000
400	1000
420	120
450	100
500	90

**Tableau III.12 :** Variation de la résistance carrée en fonction de la température du substrat

La variation de la résistivité diminue d'un ordre de grandeur lorsque la température augmente de 100°C, mais reste que cette diminution n'est pas aussi importante de ce que nous voulons comme objectif (résistivité d'ordre  $10^{-4}$  Ohm.cm). En revenant au [tableau III.12](#), Il ressort que plus la température de l'échantillon augmente plus la résistance diminue. L'étude de l'influence de la température a permis de connaître la température optimale de dépôt qui est 450°C, car à cette température les dépôts ont la plus faible résistance carrée de l'ordre  $\sim 100$  K $\Omega$  pour les couches minces de ZnO non dopées.



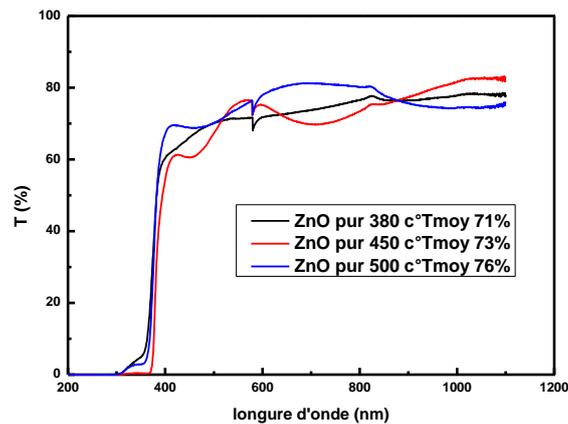
**Figure III.21 :** La variation de résistance carrée en fonction de température

### III.6.5 L'effet de température sur la transparence des couches minces ZnO

Dans la [figure III. 22](#), nous avons représenté trois spectres de transmission de ZnO non dopé en fonction de température de substrat pour 380°C en ligne noire, 450°C en ligne rouge et 500°C en ligne bleu. En augmentant la température du substrat, la transmission moyenne dans le visible augmentant.

La croissance des cristallites sous l'effet thermique augmente la compacité du film ce qui a comme conséquence la diminution du taux du vide entre les cristallites et la diminution de la transmission optique.

La chute abrupte de la transmission pour les longueurs d'ondes inférieures à 380 nm, correspond à l'absorption dans ZnO due à la transition entre la bande de valence et la bande de conduction

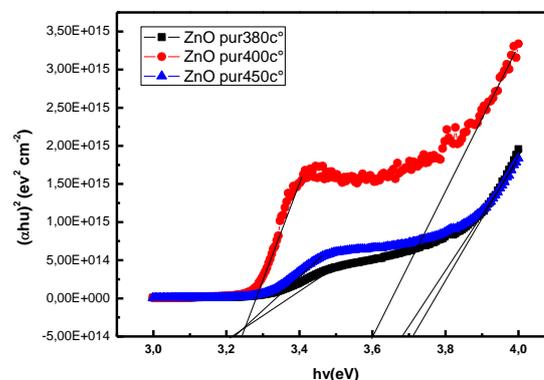


**Figure III. 22:** Spectres de transmission des dépôts ZnO non dopé en fonction de la température

### III.6.6 L'effet de température sur le gap optique des couches minces ZnO

Sur la **figure III.23**, nous avons dressé une représentation de la fonction  $(\alpha hv)^2$  en fonction de l'énergie  $hv$  pour les trois échantillons choisis 380°C, 400°C et 450°C. Nous remarquons que les trois films présentent la même allure de variation de la fonction  $(\alpha hv)^2$  avec deux types de variation. On distingue une première variation dans la gamme d'énergie entre 3 et 3,4 eV et la seconde lorsqu'on dépasse 3,4 eV, ce qui nous a ramené à trouver deux gaps optiques fondamentales c'est-à-dire la coexistence de deux phases dans nos films de ZnO non dopés.

Le film préparé à 450°C se distingue par le fait qu'il a une allure différente des deux autres films car il présente une forte absorption et un gap intermédiaire entre 3,2 et 3,6 eV.



**Figure III. 23:** le gap des dépôts ZnO pur pour température de substrat = 380, 400 et 450°C

Le **tableau III.13**, regroupe les valeurs de gap optique en fonction de température. On remarque la présence de deux gap ces gap peut être expliqué par la présence de deux

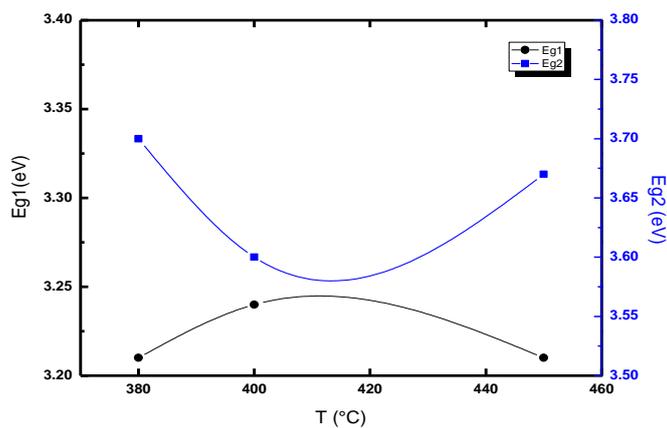
phase dans nos couches minces. La **figure III.24** représente la variation de gap  $E_{g1}$  (la phase 1) et  $E_{g2}$  (la phase 2) des dépôts ZnO non dopé en fonction de la température :

$T(^{\circ}C)$	$E_{g1}$	$E_{g2}$
<b>380</b>	3,21	3,70
<b>400</b>	3,24	3,60
<b>450</b>	3,21	3,67

**Tableau III.13** : les valeurs du gap optique pour les trois films ZnO non dopés 380, 400 et 450°C

Sur la **figure III. 23**, nous remarquons que la variation du gap optique du deux phases supposées est en opposition, lorsque le gap optique de la première phase  $E_{g1}$  augmente en fonction de la température, le second  $E_{g2}$  diminue avec la température et la même chose a été observé lorsque  $E_{g1}$  diminue avec la température alors  $E_{g2}$  augmente avec la température, ce qui nous ramène à dire qu'une phase de ZnO considérée première a un gap optique inférieur à 3,25 eV dans toute la gamme de température et que la seconde phase de ZnO a toujours un gap optique supérieure à 3,55 eV et les deux phases admettent l'optimale à la même température de croissance.

Les valeurs de la bande interdite dans nos couches de ZnO restent proches celles de ZnO massif .L'augmentation de  $E_g$  peut aussi être reliée avec la taille de grains qui augmente avec la température



**Figure III. 24**: la variation du gap optique des dépôts ZnO non dopés en fonction de la température

### III.7. Elaboration et Caractérisation des couches minces de ZnO dopé Al

#### III. 7.1 Détermination des quantités de masse du dopage

Pour déterminer les masses de  $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2, 2\text{H}_2\text{O}]$  et de  $[\text{AlCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}]$  dans le cas des couches mince de (ZnO : Al), on utilise le taux de dopage X ; le rapport X est définie par :  $X\% = \frac{\text{Al}}{\text{Al}+\text{Zn}}$  avec X : le pourcentage de l'aluminium dans l'oxyde de zinc. Le trichlorure d'aluminium ( $\text{AlCl}_3$ ) est le précurseur le plus employé pour le dopage d'Al [17 - 20].

Les paramètres du dépôt pour ZnO dopé Al sont :

- même paramètres du dépôt pour ZnO non dopé
- Solution dopante :  $[\text{AlCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}]$  dans du méthanol.

#### III.7.2 Caractérisation électrique de ZnO dopé Al

##### III.7.2.1 Type de conductivité de ZnO dopé Al

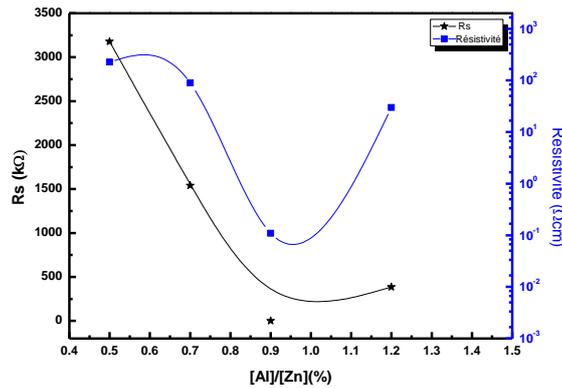
La détermination thermoélectrique du type de conductivité des couches par la technique de l'électrode chauffée nous a permis de confirmer que nos couches présentent une conductivité de type *n*.

##### III.7.2.2 La résistivité électrique de ZnO dopé Al

Dans le but d'utiliser des couches minces de ZnO:Al comme fenêtres conductrices dans les cellules solaires, une conductivité électrique élevée conditionne le bon fonctionnement du dispositif photovoltaïque. Les propriétés électriques de nos couches ont été étudiées à travers des mesures de la résistivité électrique  $\rho$  à l'aide de la méthode des quatre pointes alignées. Cette technique a été décrite au chapitre II. Le tableau III.12 regroupe les caractéristiques électriques des dépôts de ZnO en fonction du taux d'Al.

[Al]/[Zn] (%)	Épaisseur (nm)	Rs (kΩ)	$\rho$ (Ω cm)	$T_{\text{moy}}$ (%)	$\alpha_{\text{moy}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$E_g$ (eV)	Mobilité ( $\text{cm}^2/\text{V.s}$ )	N ( $\text{cm}^{-3}$ )
0,5	712	3177	226	79,2	$1,6 \cdot 10^6$	3,29	$5,3 \cdot 10^{-4}$	$5,2 \cdot 10^{19}$
0,7	586	1940	112	89,3	$1,5 \cdot 10^6$	3,27	0,001	$3,5 \cdot 10^{19}$
<b>0,9</b>	<b>600</b>	<b>1,82</b>	<b>0,11</b>	<b>94,8</b>	<b><math>8,1 \cdot 10^6</math></b>	<b>3,24</b>	<b>3,714</b>	<b><math>1,5 \cdot 10^{19}</math></b>
1,2	775	387	30	85,7	$1,4 \cdot 10^6$	3,23	0,020	$1,0 \cdot 10^{19}$

**Tableau III.12 :** Caractéristiques électriques et optique des dépôts de ZnO :Al

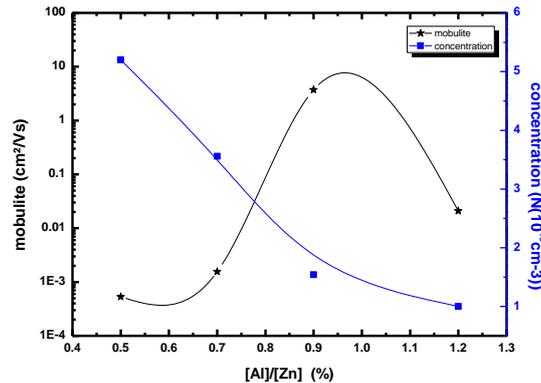


**Figure III.25 :** La résistivité électrique et résistance carre  $R_s$  des couches minces de ZnO:Al obtenues en fonction du taux de dopage.

En ce qui concerne l'évolution de  $\rho$  en fonction du taux de dopage, une décroissance avec X% jusqu'à une valeur minimale de  $10^{-1}$  ( $\Omega.cm$ ) pour  $x\% = 0.9\%$  puis une augmentation pour des X plus grandes. La décroissance de  $\rho$  avec le taux de dopage, a été également observée dans les couches de ZnO non dopé. Ceci est expliqué par la réaction chimique qui doit avoir lieu à la surface du substrat doit se faire d'une telle manière que le dépôt résultant soit du ZnO:Al seulement. Dans de telles conditions les atomes d'Al se comportent en tant que donneurs ( $Al^{3+}$ , dont le rayon ionique est égal à 0,05 nm, se substituant à  $Zn^{2+}$  dont le rayon ionique est de l'ordre de 0,074 nm) et libèrent des électrons dans le réseau ZnO contribuant de la sorte à l'augmentation de la concentration des porteurs de charge libres. En conséquence la résistivité diminue. L'accroissement de la  $\rho$  est dû à une diminution dans la mobilité de porteurs résultant de l'excès d'Al [21]. Nous remarquons sur le [tableau III.12](#), que l'épaisseur n'est pas constante en valeur comme c'est le cas des films d'oxyde d'étain où nous avons remarqué une quasi stabilité dans l'évolution de l'épaisseur ce qui a influencé les valeurs de résistivité obtenues.

### III.7.2.3. Concentration des porteurs N et Mobilité de ZnO dopé Al

Dans la [figure III.26](#), nous avons représenté la variation de la concentration des porteurs N et de la mobilité des porteurs en fonction du taux de dopage, les valeurs calculées de N et de  $\mu$  sont reportées sur le [tableau III.12](#). et représentées graphiquement sur la [figure III.26](#). La concentration de porteurs diminue de 5 fois lorsque le taux de dopage passe de 0,6% à 1,2 % mais par contre la mobilité augmente de quatre ordres de grandeur ce qui a pour conséquence la diminution de la résistivité. La diminution de la résistivité est attribuée au premier lieu à la croissance des cristallites et donc à l'augmentation de la mobilité.



**Figure III.26 :** la densité des porteurs libres Net Mobilité  $\mu$  en fonction du taux de dopage

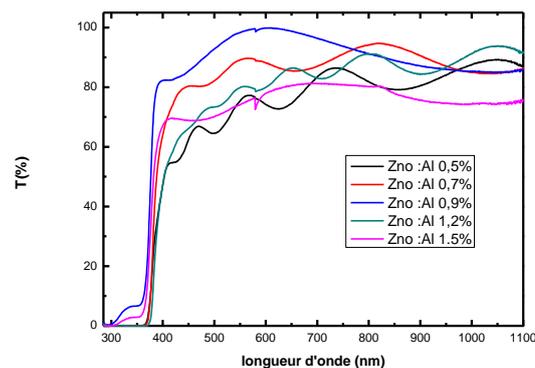
### III.7.3. Caractérisation optique de ZnO dopé Al

L'oxyde de zinc dopé à l'aluminium est un semi-conducteur transparent utilisé en couches minces comme fenêtre dans les cellules solaires à effet photovoltaïque et, de ce fait, il transmet la plus grande partie du rayonnement reçu. La transparence que doivent avoir les couches minces de ZnO:Al doit être dans le visible. Leurs propriétés optiques ont été étudiées à travers des mesures de transmission optique dans la gamme UV/Visible en utilisant un spectrophotomètre à double faisceau.

**Remarque :** à l'œil nu, nous n'avons constaté que les couches de ZnO:Al est hautement transparent.

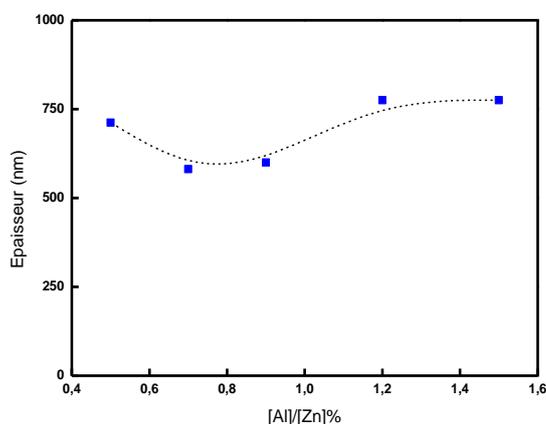
#### III.7.3.1. Transmission optiques de ZnO dopé Al

La **figure III.27**, représente les différents spectres de transmission des échantillons déposés en fonction du taux d'aluminium en solution. Tous les spectres démontrent une grande transparence dans le domaine du visible (400 nm – 800 nm) avec une  $T_{moy}$  autour de 85% pour chaque film



**Figure III. 27:** Spectres de transmission des dépôts en fonction du taux X d'aluminium

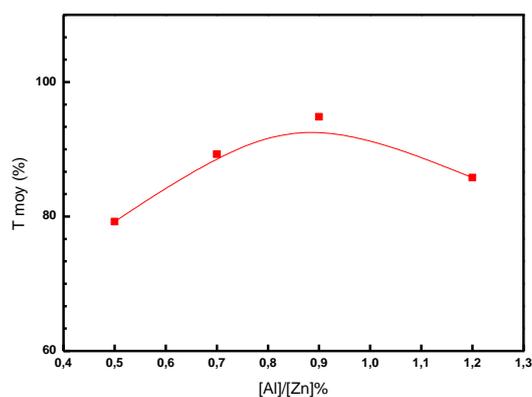
D'après les spectres de transmission et en utilisant la méthode de Manifacier, on a calculé l'épaisseur optique et on trace la variation de l'épaisseur optique en fonction de dopage d'aluminium représenté sur la [figure III.28](#)



**Figure III.28:** La variation d'épaisseur en fonction de taux de dopage

L'épaisseur suit deux allures : une diminution au premier lieu le taux de dopage par l'aluminium est inférieur à 1% et une augmentation pour un taux supérieur à 1%. On peut aussi estimer l'épaisseur à partir du temps de dépôt (la solution initial) en fixant le débit des gaz vecteurs, et la température de substrat.

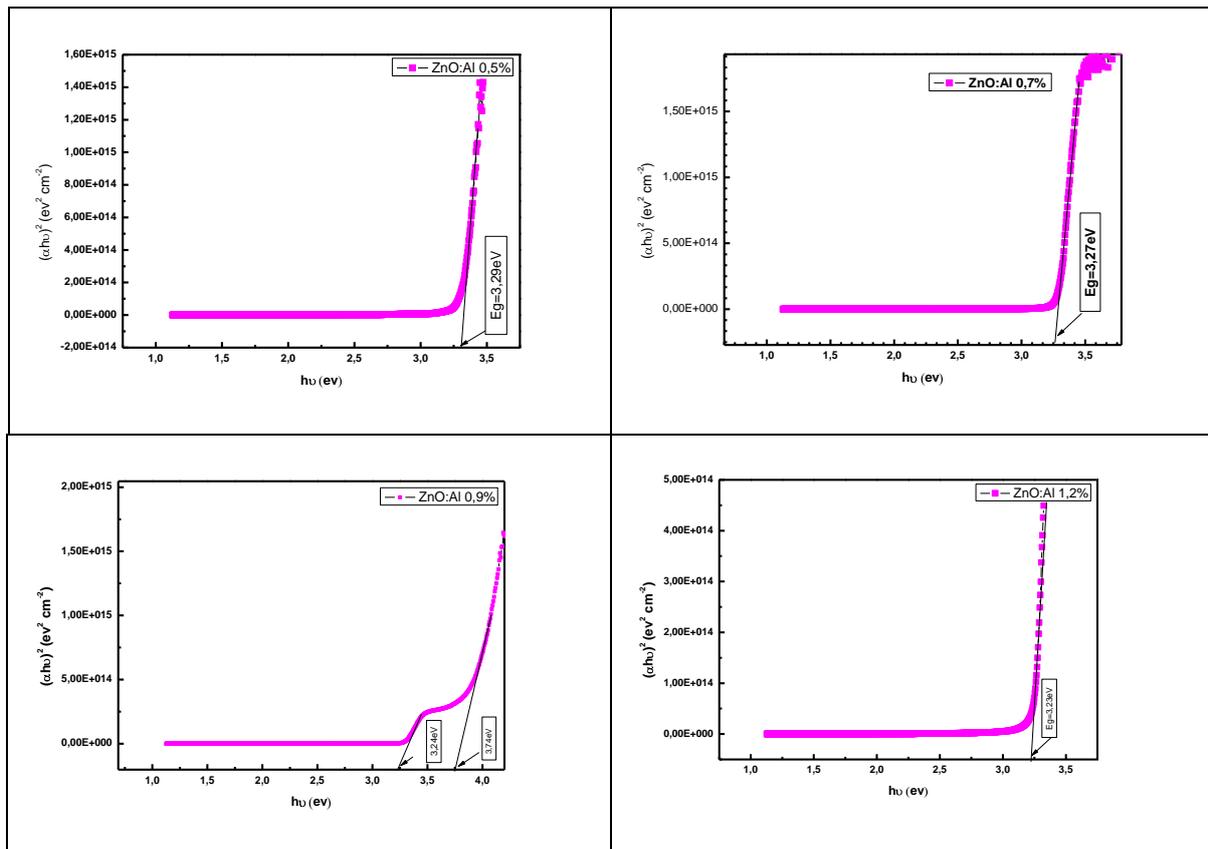
Nous avons calculé aussi la transmission moyenne. Cette moyenne a été calculée dans le visible (0.4 -0,8  $\mu\text{m}$ ). Les valeurs de la transmission moyenne de nos couches sont reportées sur le tableau 12. et représentées sur la [figure III.29](#). La plus grande transmission est obtenue pour taux de dopage = 0,9% avec  $T_{\text{moy}} = 90\%$ .



**Figure III.29 :** transmission moyen des dépôts en fonction du taux X d'aluminium

## III.7.3.2. Gap optique de ZnO dopé Al

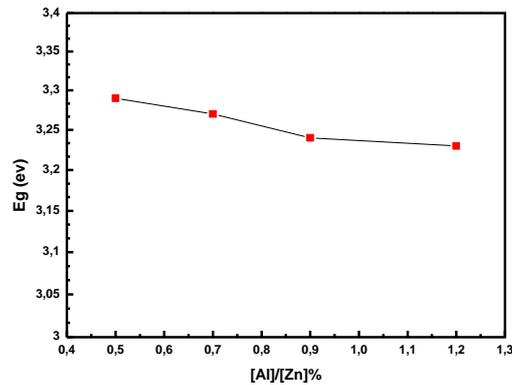
L'étude des différents spectres de transmission dans la zone de forte absorption ( $\lambda < 0.4 \mu\text{m}$ ) conduit à des calculs du coefficient d'absorption des échantillons dont les résultats ont été représentés sur la **figure III.30**. On observe un gap direct pour tous les échantillons dopés mais pour 0,9% qui présente un gap indirect *i.e.* deux gap l'un 3,24(eV) et l'autre 3,74(eV) peut être expliqué par la coexistence de deux structure l'un est granulaire et l'autre est nanostructure.



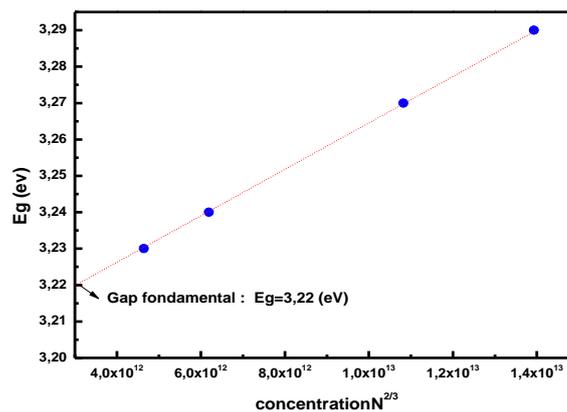
**Figure III.30 :** La variation d'énergie de gap en fonction de taux de dopage des couches minces ZnO : Al élaboré à 450°C pour 0.5%, 0,7%, 0,9% et 1, 2% d'aluminium

## III.7.3.3 gap en fonction de pourcentage de à l'aluminium

L'énergie de la bande interdite  $E_g$  diminue avec le taux de dopage. Nous avons représenté sur **figure III.31** cette variation : L'effet de l'incorporation de l'aluminium dans l'oxyde de zinc est de diminuer le gap puisque ce phénomène a été déjà observé dans le cas de l'incorporation du fluor dans l'oxyde d'étain, création de niveaux donneurs dans le gap est une conséquence directe du dopage d'où la diminution du gap.



**Figure III.31:** la variation d' $E_g$  en fonction de dopage de couches ZnO :Al



**Figure III.32 :** Comportement du gap en fonction de  $N^{2/3}$ .

L'évolution du gap en fonction de  $N^{2/3}$  est satisfaisante. En effet l'extrapolation de la courbe du gap en fonction de  $N$  de la **figure III.32**, donne l'ordonnée à l'origine  $E_g=3.22$  eV qui représente le gap fondamental; soit un écart de 0.02 eV entre le gap fondamental  $E_g$  de ZnO intrinsèque et la valeur de ce même gap obtenu par extrapolation ; soit une erreur relative de 6.2 ‰ qui est très confortant compte tenu de nos moyens de mesure. D'autre part la linéarité du gap en fonction de  $N^{2/3}$  n'est plus à démontrer sur la **figure III.32**. ce qui permet d'affirmer que les valeurs expérimentales sont en bon accord avec l'équation théorique(III.5). Il existe une relation étroite entre les propriétés optiques et les propriétés électriques. Cette dépendance est traduite par l'effet de la concentration des porteurs de charge libres sur les propriétés optiques et électriques. La **figure III.32** précédente qui montre l'évolution du gap optique en fonction de  $N^{2/3}$  confirme cette relation. Le gap optique  $E_{opt}$  évolue dans le même sens et proportionnellement avec la concentration des porteurs  $N$  à la puissance 2/3. La linéarité de cette évolution est très nette. Dans le **tableau III. 13**, nous avons donné une comparaison entre les valeurs du gap optique calculé par plusieurs auteurs et le nôtre.

Technique dépôt	CVD	Pulvérisation cathodique R.F	Notre résultat
$E_g$ (eV)	3,2-3,5	3,25-3,3	3,2-3,28

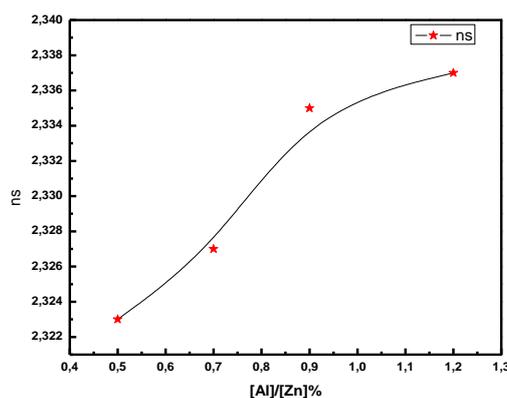
**Tableau III. 13 :** comparaison du gap optique de l'oxyde d'zinc dope Al élaboré par différentes méthodes de croissance.

#### III.7.3.4. Détermination de l'indice de réfraction

La figure III.33, montre l'évolution spectrale de l'indice de réfraction moyen d'un échantillon en fonction du taux de dopage calculé par la relation III.10 Les valeurs de  $n$  obtenues sont situées entre 2,3 et 2,33 et sont donc assez proche de l'indice du matériau massif ZnO = 2,2

[Al]/[Zn]%	0,5	0,7	0,9	1,2
$n_s$	2,323	2,327	2,335	2,337

**Tableau III. 14 :** l'indice de réfraction moyen d'un échantillon ZnO :Al



**Figure III.33:** la variation de l'indice de réfraction en fonction de dopage

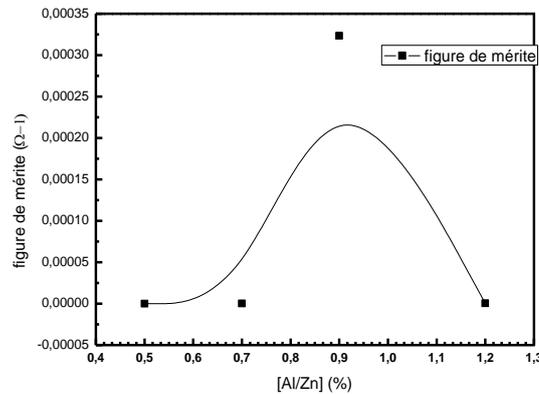
L'indice de réfraction augmente pour les différents taux de dopage d'Al. Le taux de dopage augmente la compacité de nos films.

#### III.7.3.5. Figure de mérite

D'après la relation (I.10) on peut calculer la figure de mérite et en représenter sur la figure III.34 la variation de figure de mérite en fonction du taux de dopage.

[Al]/[Zn](%)	Figure de mérite ( $\Omega^{-1}$ )
0,5	$3.070.10^{-8}$
0,7	$2.088.10^{-7}$
0,9	$3.234.10^{-4}$
1,2	$5.588.10^{-7}$

**Tableau III. 15 :** la variation de figure de mérite en fonction de taux dopage



**Figure III.34 :** la variation de figure de mérite en fonction de taux dopage.

Dans le **tableau III.16**, nous avons regroupé différents résultats de dépôts de ZnO:Al par spray.

$R_S$ ( $\Omega/\square$ )	$T_{\text{moy}}$ (400-800nm)	Figure de mérite ( $\Omega^{-1}$ )	Références
23200	80%	$0,46 \cdot 10^{-5}$	[22]
367	88%	$0,76 \cdot 10^{-3}$	[23]
90	83%	$1,7 \cdot 10^{-3}$	[24]
1820	94%	$3,23 \cdot 10^{-4}$	Notre travail

**Tableau III.16 :** Comparaison des valeurs de figure de mérite  $\Phi_{TC}$  de dépôts de ZnO dopé aluminium déposé par spray

### III.7.3.6 Energie d'Urbach de ZnO:Al

Il est possible de déduire le désordre à partir de la variation des coefficients d'absorption. Le coefficient d'absorption est lié au désordre. D'après la relation(III.12) en détermine l'énergie d'Urbach de ZnO:Al étant la largeur de la queue de bande qui caractérise le désordre. De

même, nos valeurs de l'énergie d'Urbach sont comparables à celles trouvées par d'autres auteurs (0,1-0,6 eV). Bougrine et al. [25] ont interprété l'énergie d'Urbach  $E_u$  comme étant la largeur des bandes des états localisés dans la bande interdite. L'étude a montré qu'il y'a une augmentation de  $E_u$  avec le pourcentage de dopage. Song et al. [26] proposent, comme interprétation à cette variation, les niveaux donneurs des atomes interstitiels de zinc.

Les résultats obtenus sont représentés sur le **tableaux.17**. Comme on peut le voir, le traitement est accompagné successivement, pour les films déposés à l'ambiante, par une augmentation et une réduction du désordre.

L'énergie d'Urbach de ZnO:Al. Cette énergie est minimale pour un taux de dopage égale à 0,5 % et maximale pour un taux de dopage égale à 0,7 %.

[Al/Zn]%	Energie d'Urbach (mev)
0,5	122
0,7	2768
0,9	663
1,2	1070

**Tableau III.17** : différents résultats d'énergie d'Urbach de ZnO:Al

### III.8. Diffraction X pour les couches ZnO pur est dope d'Al

Pour caractériser la structure cristalline de différents films nous avons utilisé la méthode de diffraction par rayons X. Les spectres résultants devront nous donner des informations sur la nature des films obtenus soit amorphes (par l'absence de pics) soit cristallins et dans ce cas elle nous renseigne sur la phase cristallographique de l'oxyde de zinc obtenu et l'orientation cristalline préférentielle, ainsi que la taille des grains. La connaissance exacte de la structure cristalline des couches est liée à la disponibilité d'éléments de caractérisation structurale nécessaires tels que les fichiers A.S.T.M informatisés pour une identification automatique ou bien les cartes A.S.T.M. ou J.C.P.D.S. pour une identification manuelle. L'identification des espèces obtenues par la diffraction des rayons X a été effectuée manuellement par la comparaison des données relevées sur les spectres de diffraction avec leurs correspondantes sur la fiche J.C.P.D.S. Qui sert de référence aux résultats obtenus.

00-005-0664

Jun 19, 2009 11:21 AM (DRX)

Status Deleted QM: Indexed (I) Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Zn O Weight %: O19.66 Zn80.34 Atomic %: O50.00 Zn50.00  
 Compound Name: Zinc Oxide Mineral Name: Zincite, syn Common Name: chinese white, zinc white

Radiation: CuK $\alpha$ 1 : 1.5405 Intensity: Diffractometer Ilc: 4.5 Reference: Swanson, Fuyat. Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539 2, 25 (1953).

SYS: Hexagonal SPGR: P63mc (186) AuthCellVol: 47.58 Z: 2.00 Author's Cell [ AuthCell-a: 3.249 AuthCell-c: 5.205 AuthCellVol: 47... ] Dcalc: 5.68  
 Dmeas: 5.68 SSIFOM: F(27) = 29.6(0.033, 28) Melting Point: 1943(10) K Reference: Ibid.

Space Group: P63mc (186) Z: 2.00 Molecular Weight: 81.38  
 Crystal Data [ XtlCell-a: 3.249 XtlCell-b: 3.249 XtlCell-c: 5.205 XtlCell: 90.00 XtlCell: 90.00 XtlCell: 120.00 XtlCellVol: 47... ]  
 Crystal Data Axial Ratio [ c/a: 1.6020 ]  
 Reduced Cell [ RedCell-a: 3.249 RedCell-b: 3.249 RedCell-c: 5.205 RedCell: 90.00 RedCell: 90.00 RedCell: 120.00 RedCellVol: 47... ]

: =2.013 : =2.029 Sign: += Reference: 1, 504

Crystal (Symmetry Allowed): Non-centrosymmetric, Pyro / Piezo (p), Piezo (2nd Harm.)

Pearson: hP4.00 Prototype Structure: Zn S

Subfile(s): Common Phase, Deleted Pattern, Forensic, Inorganic, Metals & Alloys, Mineral Related (Mineral, Synthetic), NBS Pattern, Pharmaceutical

Last Modification Date: 01/29/2007 Cross-Ref PDF #s: 00-036-1451 (Primary), 04-003-2106

Database Comments: Analysis: Spectroscopic analysis: <0.001% each of Mg, Si and Ca. Color: Orange-yellow, dark red. Deleted Or Rejected By: Deleted by 00-036-1451. Melting Point: 1943(10) K. Reflectance: Opaque mineral optical data on specimen from Sterling Hill, New Jersey, USA: R3R%=11.8, Disp.=Std. Sample Source or Locality: Sample from New Jersey Zinc Company, Sterling Hill, New Jersey, USA. Temperature of Data Collection: Pattern taken at 299 K. Vickers Hardness Number: VHN100=190-219. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

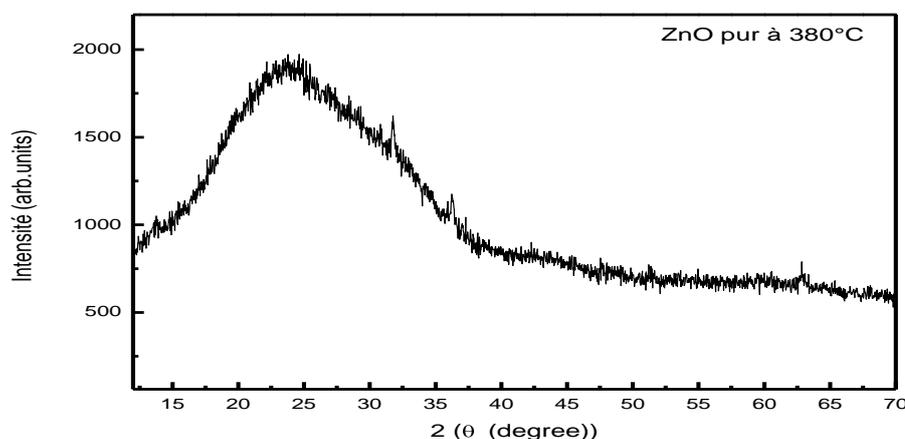
00-005-0664 (Fixed Silt Intensity) - Cu K1 1.54056Å

2	d(Å)	l	h	k	l	2	d(Å)	l	h	k	l	2	d(Å)	l	h	k	l	2	d(Å)	l	h	k	l						
31.7497	2.616000	71	1	0	0	66.3862	1.407000	6	2	0	0	89.6274	1.092900	10	2	0	3	107.4437	0.955500	1	2	0	4	136.6109	0.829000	2	1	0	6
34.4391	2.602000	56	0	0	2	67.9151	1.379000	28	1	1	2	92.774	1.063900	4	2	1	0	110.3739	0.938200	4	3	0	0	138.5036	0.823700	2	2	1	4
36.2509	2.476000	100	1	0	1	69.0546	1.359000	14	2	0	1	95.308	1.042200	10	2	1	1	116.2632	0.906900	12	2	1	3	142.8966	0.812500	5	2	2	0
47.5413	1.911000	29	1	0	2	72.6077	1.301000	3	0	0	4	98.6289	1.015800	5	1	1	4	121.5572	0.882600	6	3	0	2						
56.553	1.626000	40	1	1	0	76.9535	1.238000	5	2	0	2	102.9192	0.994800	4	2	1	2	125.2288	0.867500	1	0	0	6						
62.8681	1.477000	35	1	0	3	81.4027	1.181200	3	1	0	4	104.1653	0.976400	7	1	0	5	133.9683	0.836900	6	2	0	5						

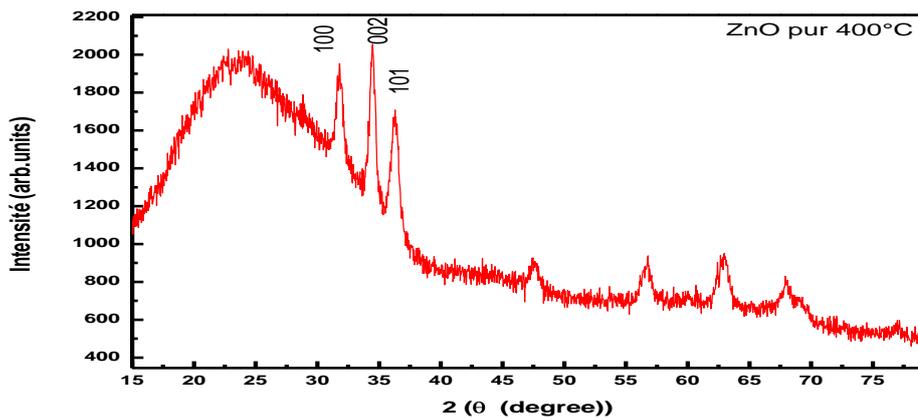
**Figure III.35** : La fiche A.S.T.M.(N:00-005-0664)de la structure hexagonale de l'oxyde de zinc[27].

### III.8.1 Diffraction X pour les couches ZnO

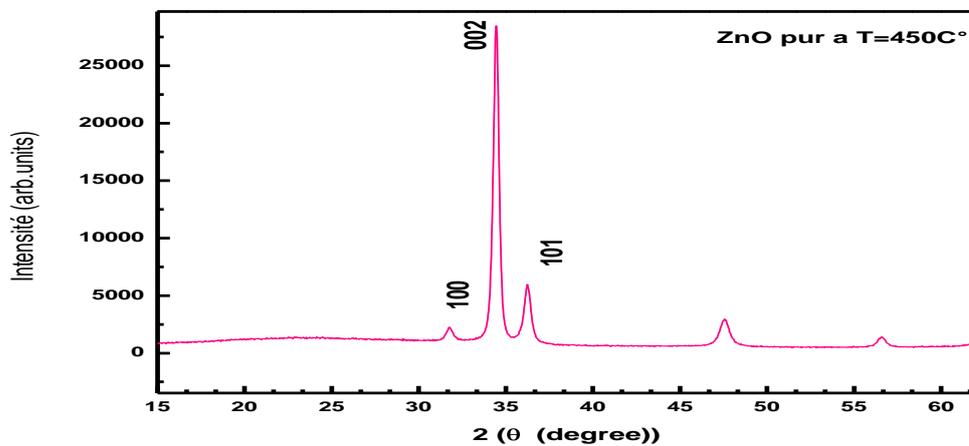
La figure III.36 montre les spectres de diffraction des rayons X que nous avons obtenus sur une couche mince de ZnO pur pour différent température (380°C.400°C.500°C) dans le l'intervalle (10-90°)



**Figure III.36.a** : Diagrammes de diffraction X du ZnO pur élaboré à 380°C



**Figure III.36.b :** Diagrammes de diffraction X du ZnO pur élaboré à 400°

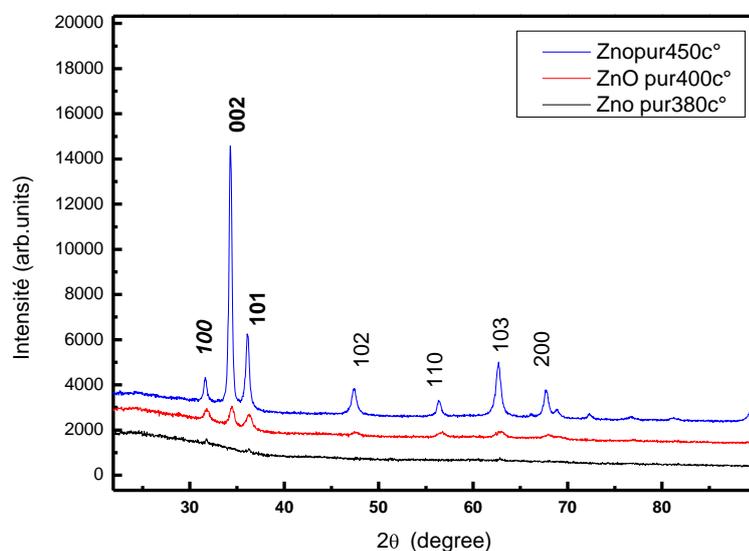


**Figure III.36.c :** Diagrammes de diffraction X du ZnO pur élaboré à 450°C

Les figures III.36 a, b et c montrent les diffractogrammes de diffraction des rayons X de couches minces de ZnO pour différentes température. Pour l'échantillon élaboré à 380°C, nous n'avons pas observé des pics, ce qui indique que notre couches est amorphe. Pour la couche élaborée à 400°C, nous avons trois pics : (100), (002) et (101) mais le pic le plus intense est le pic (002) avec une intensité d'unité arbitraire de l'ordre de 2050 par rapport aux deux pics (100) et (101). Pour la couche ZnO (450°C), le diffractogrammes nous indique que l'orientation de la croissance de la couche est préférentielle. La position du pic (002) est aux environs de  $2\theta = 34,34^\circ$  avec une intensité de l'ordre de 25000.

Nous pouvons conclure que:

- Nos échantillons sont poly- cristallins.
- Le matériau dont sont constitués nos échantillons est bien du ZnO. En effet, les pics enregistrés et présents dans les spectres des rayons X coïncident avec ceux des fiches ASTM relatifs à ZnO.



**Figure III.36 :** Diagrammes de diffraction X du ZnO pur élaboré à  $T_s = 380^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$  et  $450^\circ$

### III.8.2. Taille moyenne des cristallites ZnO

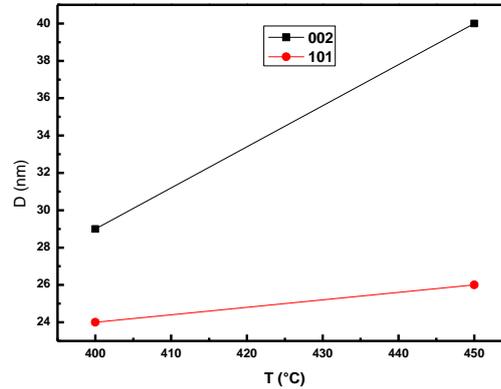
La technique de diffraction des rayons X permet d'estimer la taille moyenne des cristallites à partir de la largeur à la mi-hauteur des pics. La taille de grains calculée à partir du pic (002) avec la formule de Scherrer pour le ZnO pur est représentée sur le **tableau III.18**

Température de substrat	D(100) (nm)	D(002) (nm)	D(101) (nm)
ZnO pur $380^\circ$	-	-	-
ZnO pur $400^\circ$	32	28	24
ZnO pur $450^\circ$	-	<b><u>40</u></b>	<b><u>33</u></b>

**Tableau III.18 :** Taille des grains (en nm) de ZnO en fonction de la température de dépôt.

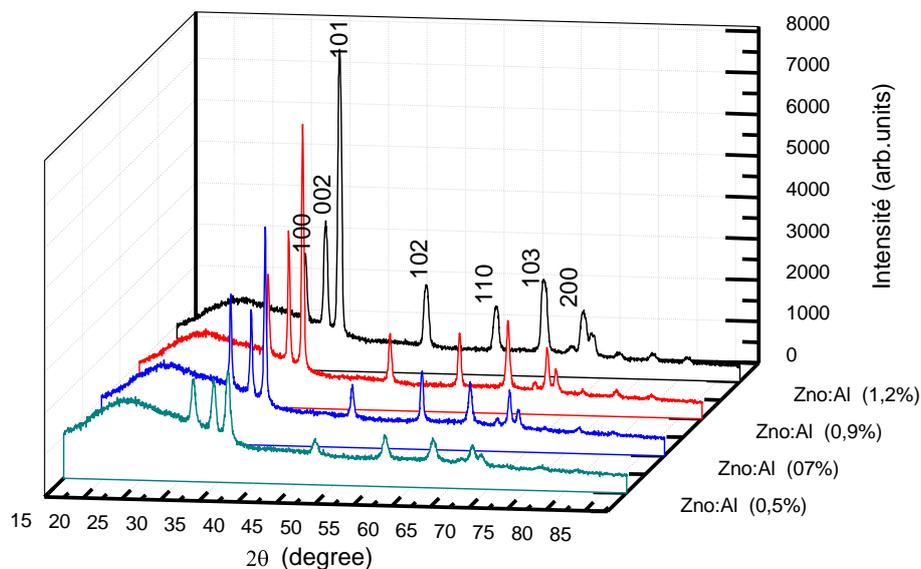
Sur la **figure III. 37**, nous remarquons que la taille moyenne des cristallites augmente avec la température de substrat pour les deux plans (002) et (101). Cette augmentation est importante pour le premier plan. Lorsque la température augmente, les atomes ont suffisamment

d'énergie pour diffuser et occuper une position normale dans le réseau, ce qui a pour conséquence une augmentation de la cristallinité et de la taille des grains qui composent la couche.



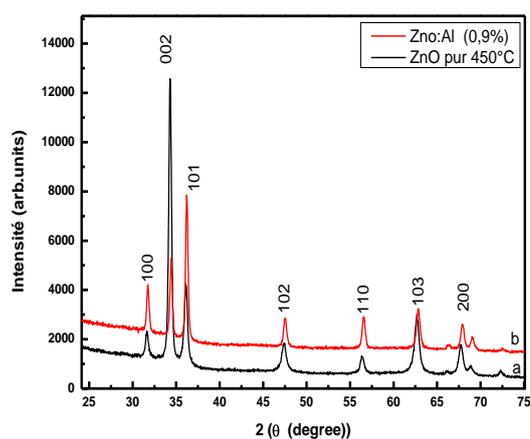
**Figure III.37 :** Taille moyenne des cristallites ZnO pour différent température de dépôt

Sur la **figure III.38**, nous avons présenté des diagrammes de diffraction X des différents échantillons ZnO:Al en fonction de taux de dopage. On peut voir clairement la variation des trois pics (100), (002) et (101), en déduire l'augmentation de l'intensité des pics quand le dopage d'Al augmente.



**Figure III.38 :** Diagrammes de diffraction X des différents échantillons ZnO : Al

Dans la **figure III.39**, en examinant les Spectres de diffraction de rayon X des couches minces de ZnO non dopé et ZnO dopé Al (0.9%). Pour le ZnO non dopé l'orientation suivant le pic (002) mais pour ZnO : Al, l'orientation suivant le pic (101) avec une faible intensité par rapport à ZnO non dopé. La **figure III.39**, montre les spectres de diffraction de rayon X pour les couches minces de ZnO non dopées et dopées Al. Les pics du spectre XRD indiquent que tous les films obtenus sont poly-cristallins avec une structure hexagonale würtzite [27]. Le spectre de ZnO non dopé représentant le plan(002) qui est situé à  $2\theta=34,33^\circ$  avec une intensité d'ordre de 12300 et le spectre de ZnO : Al représentant le pic (101) qui est situé à  $34,18^\circ$  avec une intensité d'ordre de 7800. Des auteurs attribuent ce décalage à la substitution de zinc par l'aluminium dans la structure hexagonale.



**Figure III.39:** Spectres de diffraction de rayon X des couches minces de ZnO non dopé (a) et ZnO dopé Al (0.9%).(b)

### III.8.3 Paramètres de maille du ZnO non dopé et dopé aluminium

D'après la relation II.17 les Valeurs a et c sont calculé de la manière suivante :

- $hkl= 002 \Rightarrow d_{002} = c/2$  (en déduire c).
- $hkl= 100 \Rightarrow d_{100} = (4/3)^{1/2} a$  (en déduire  $a=b$  pour la structure würtzite).

	ZnO Théorique	ZnO non dopé	0,5 %	0,7 %	1,2%
a(100) (Å°)	3,24	3,23	3,25	3,24	3,24
c(002) (Å°)	5,20	5,63	5,66	5,63	5,63
a/c	0,623	0,573	0,574	0,575	0,575

**Tableau III.19 :** Paramètres de maille du ZnO pur et dopé

### III.8.4 Les taille de grains ZnO : Al

Pour les couches ZnO : Al Les tailles de grains calculés à partir des pics (100) (101) (102) est représentées sur le **tableau III.20**.

<i>Taille de graine D (nm)</i>			
[Al/Zn]%	(100)	(002)	(101)
0,5%	<b>29</b>	<b>26</b>	<b>27</b>
0,7%	56	51	51
0,9%	54	48	54
1,2%	57	39	60

**Tableau III.20** : Les tailles de grains ZnO : Al

### III.8. 5 coefficients de texturations

Pour déterminer les coefficients de texturation nous avons utilisé la relation II.19 .l'évolution du coefficient de texture suivant le plan (101) : donne une bonne texture a été obtenue pour une température de 450 °C, donc une meilleure orientation préférentielle

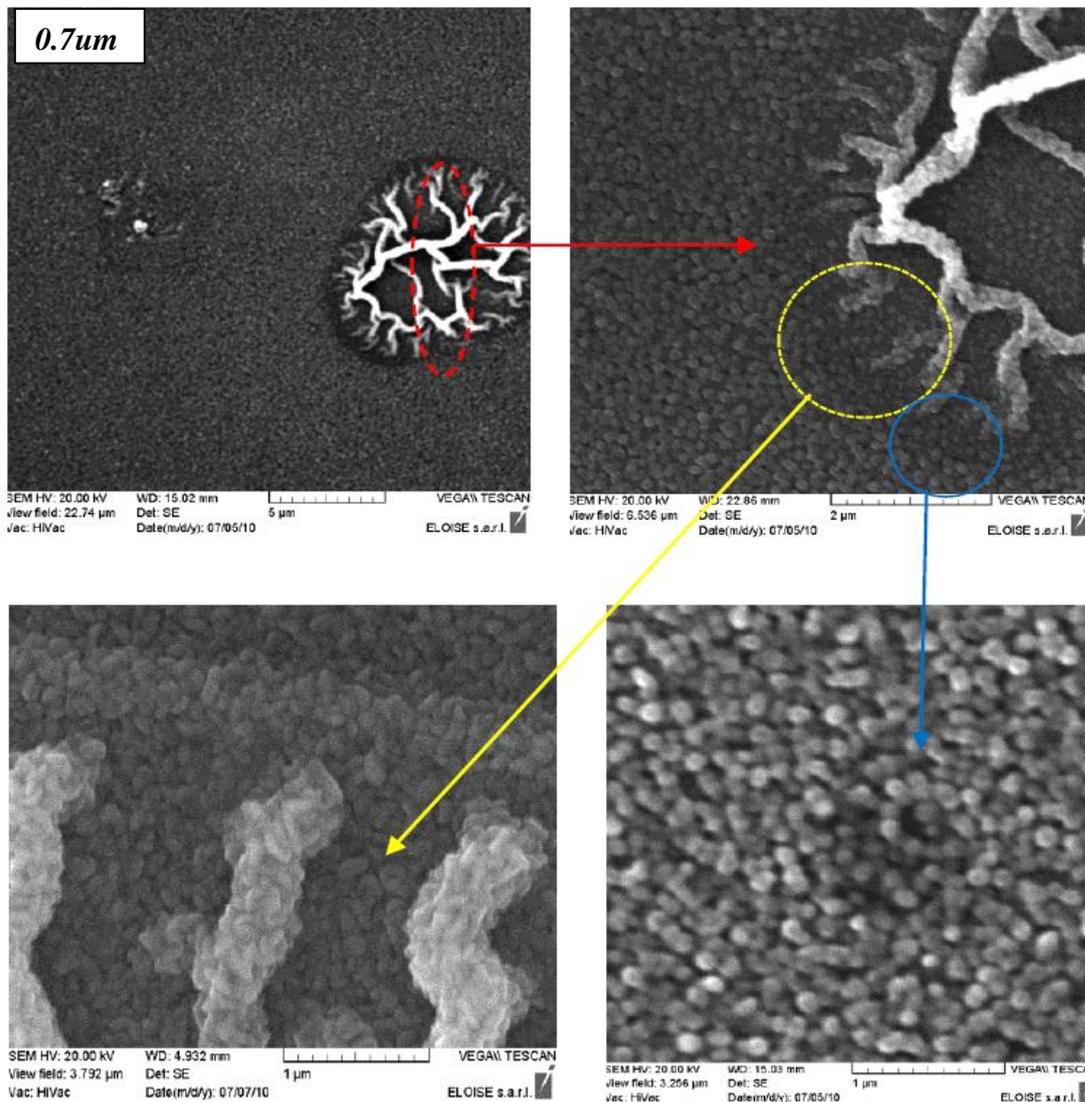
	(100)	(002)	(101)
ZnO pur	0,08	<u>0,46</u>	0,15
ZnO:Al 0,5	<b>0,20</b>	<b>0,20</b>	<b>0,21</b>
ZnO:Al 0,7	0,14	0,19	<u>0,31</u>
ZnO:Al 0,9	0,10	0,15	<u>0,35</u>
ZnO:Al 1,2	0,09	0,20	<u>0,34</u>

**Tableau III.21** : Les coefficients de texturations ZnO : Al

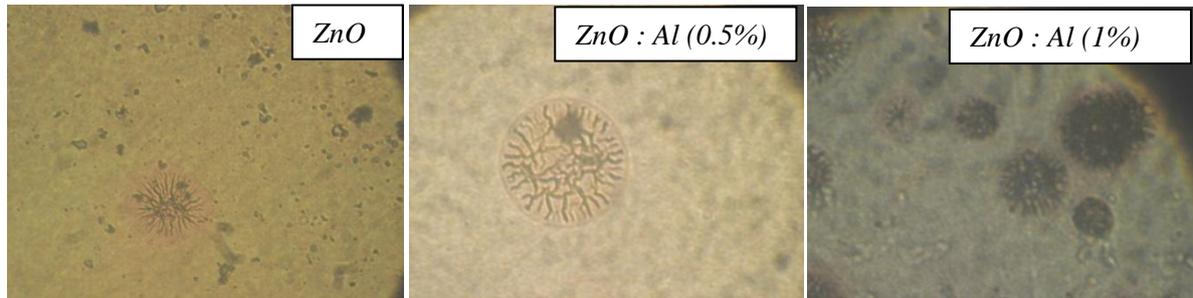
### III.9. Morphologie des échantillons

L'observation au microscope électronique à balayage a montré un aspect granulaire des couches minces de ZnO : Al. Cet aspect observé a été confirmé par les spectres de diffraction des rayons X. La morphologie de nos couches de ZnO:Al a été observée par microscopie électronique à balayage. Ce qui permet de renseigner sur la nature de la croissance et de mesurer l'épaisseur de la couche. La surface de nos films est granulaire contenant des nanotubes d'oxyde de zinc ce qui consolide notre supposition observé par DRX : la coexistence de deux phases d'oxyde de zinc ; l'une granulaire et l'autre nanostructure. La taille des cristallites est de l'ordre 10-20 nm plus petite que celle observée par DRX. Cette différence peut provenir de l'ajustement du faisceau de rayons X utilisé lors

des mesures. Nous pensons que l'apparition de la phase nanostructure qui apparaisse sous forme circulaire est due à la mal formation de ZnO cristallin durant la coalescence des cristaux d'oxyde de zinc. Ces cercles sont de taille différente. Les nanotubes d'oxyde de zinc sont aussi de longueur et d'épaisseur différente. Cette coalescence des nanotubes de ZnO sont orienté de manière aléatoire sur la surface de nos films ZnO.



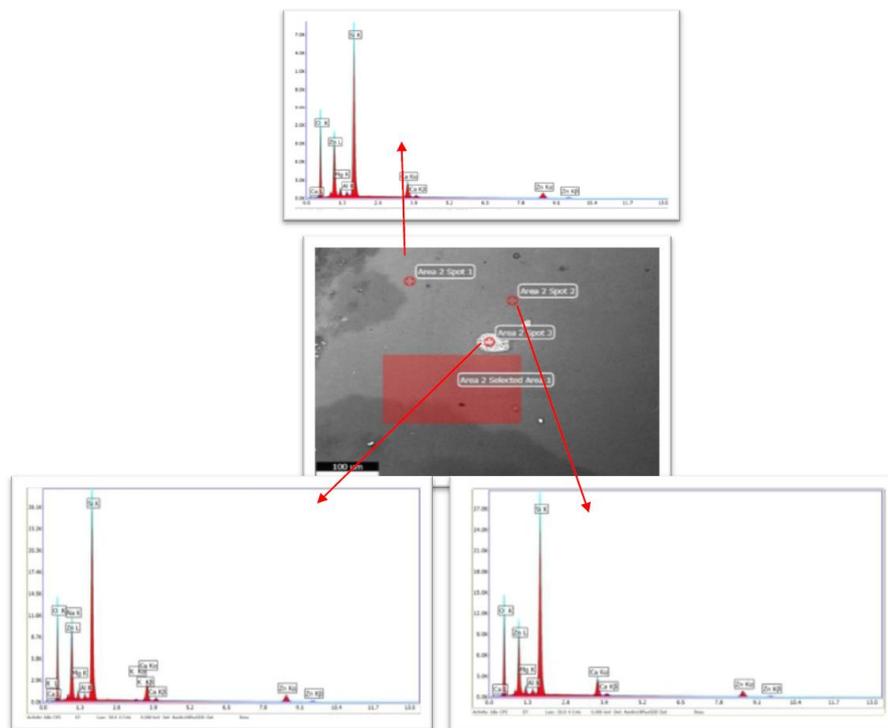
**Figure III.40 :** Micrographies obtenues par M.E.B montrant l'état de surface d'une couche de (ZnO:Al) déposé par la méthode Spray à 450°C avec différents surface a) 5 $\mu$ m b) 2 $\mu$ m c) 1 $\mu$ m d) 1 $\mu$ m



**Figure III.41:** Photographie d'un échantillon de ZnO, ZnO : Al (0.5 et 1%) déposé par la méthode Spray a 450°C pour un grossissement de 600

### III.10.Morphologie et analyse EDX

La composition des films ont été analysées à l'aide d'un microscope électronique à balayage SEM équipé d'un système d'analyse EDX. Nous avons rapporté un micrographe obtenu dans des films ZnO : Al. On retrouve les traces d'impact des gouttelettes lors du dépôt.



**Figure III.42:** Micrographie MEB et Spectre d'analyse EDX de la d'une couche de ZnO:Al déposé par la méthode spray.

Le résultat de la composition des films a été reporté sur la **figure III .42**, Comme on peut voir dans le spectre EDX, on retrouve les différents constituant des films en l'occurrence l'oxygène, le zinc et l'aluminium, le silicium, le carbone, le calcium, Mg, Na et K sont issus du substrat du verre utilisé. On a exploité ces figures pour calculer la concentration de Zn, et le rapport O/Zn et le taux d'aluminium. Le rapport d'O/ Zn et le taux d'aluminium sont résumé dans le **tableau III. 21** :

En remarque que La concentration d'aluminium ( $[Al]/([Zn]+[Al]+[O])$ ) dans le film moins dix fois par port la concentration dans la solution source ( $[Al]/[Zn]$ ) (tableau III.21).et que la distribution de l'oxygène est ne pas homogène dans le film

$([Al]/[Zn])$ Concentration dans la solution	$[Al]/([Zn]+[Al]+[O])$ dans le film	$[O/Zn]$ dans le film
zone30,5%	0.07%	2%
zone20,5%	0.04%	6%
zone10,5%	0.03%	5%

**Tableau III. 21 :** Concentration de zinc, d'oxygène et d'aluminium dans trois zones de surface d'un film ZnO:Al

Nous remarquons que la quantité d'oxygène dans le film est toujours supérieure à deux fois la quantité de zinc, ce qui montre que la stœchiométrie est aléatoire dans le film ZnO et l'aluminium se trouve en quantité stœchiométrique puisque une moyenne d'un atome à deux d'aluminium fois le nombre d'atome de zinc c'est-à-dire la substitution de zinc par l'aluminium s'est passé dans des meilleures conditions. Le film est riche en oxygène. N'est pas totalement liée au zinc car le pic d'oxygène dans le spectre peut avoir trois origines :

- (i) l'oxygène dans le film lie au Zinc
- (ii) l'oxygène qui est adsorbé en surface
- (iii) l'oxygène naturel au niveau du substrat

### III.11.Conclusion2

En examinent les différents résultats des caractéristiques optiques et électriques des couches minces de ZnO non dopées et dopées aluminium nous concluons par donner les meilleures conditions de préparation des films ZnO dopés aluminium :

- La température de dépôt : 450°C
- Le dopage à l'aluminium : 1 %
- Taille de graine 20-60 nm
- Résistivité  $10^{-1}\Omega\text{cm}$

#### III.11.1.Comparaison de paramètres de nos dépôts élaboré par Spray pyrolyse

Sur le tableau III.22 en regroupé tous les valeurs obtenez pendes cette études pour les meilleurs échantillons

paramètres	unités	SnO <sub>2</sub> pur	SnO <sub>2</sub> : F(9)	ZnO :Al(0.9)	ZnO pur
résistance carre	( $\Omega/\square$ )	1000	35	$1.8 \cdot 10^3$	$1.10^6$
Épaisseur	(nm)	$\approx 500$	486	600	$\approx 700$
Résistivité	( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$\approx 5 \cdot 10^{-2}$	$1,60 \cdot 10^{-3}$	0.1	$\approx 70$
Tmoy	(%)	89	87	94	73
Eg	(eV)	4	3.86	3,24	3,21
Mobilité	( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	15.2	12	3,714	$4 \cdot 10^{-3}$
concentration	( $\text{cm}^{-3}$ )	$11 \cdot 10^{20}$	$3,110^{20}$	$1,5 \cdot 10^{19}$	$2,1 \cdot 10^{19}$
l'indice de réfraction	-	2.17	2.19	2,3	2.34
Figure de mérite	( $\Omega^{-1}$ )	$3,12 \cdot 10^{-4}$	$7,56 \cdot 10^{-3}$	$3.2 \cdot 10^{-4}$	$4.3 \cdot 10^{-8}$

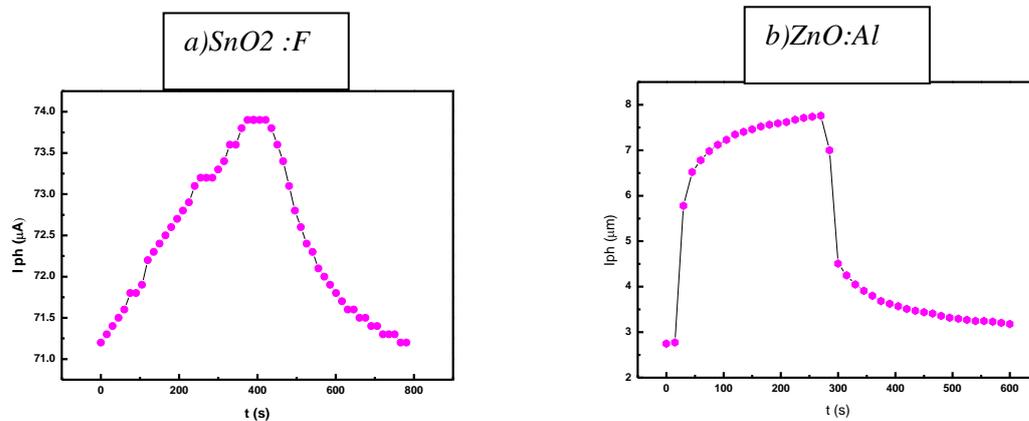
**Tableau III.22 :** différents résultats des caractéristiques optiques et électriques de SnO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>:F, ZnO:Al et ZnO.

### III.12- Photoconductivité des films SnO<sub>2</sub> : F et ZnO:Al

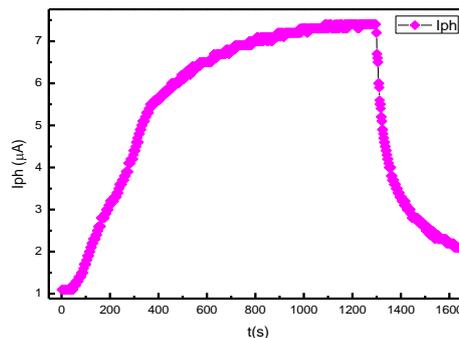
#### III.12.1-Définition

La photoconductivité est un mécanisme physique. On dit qu'il y a photoconductivité chaque fois que la résistance électrique d'un corps varie lorsqu'on l'éclaire avec des radiations électromagnétiques appartenant à tous les domaines du spectre lumineux (domaine visible, ultra-violet et infrarouge). La photoconductivité correspond à une augmentation de la conductivité électrique d'un semi-conducteur sous l'influence d'un rayonnement électromagnétique. Ce phénomène s'explique par la propriété que présente ce type de matériaux de contenir des électrons relativement mobiles, dotés d'une énergie de liaison relativement faible. Dans l'obscurité, les électrons s'avèrent peu mobiles, mais, à la lumière, les photons absorbés par le métal apportent une énergie telle que la mobilité des électrons du semi-conducteur s'en trouve fortement accrue, ce qui se traduit par une augmentation de la conductivité du matériau. La photoconductivité est employée dans les photodiodes, diodes à semi-conducteur qui permettent de mesurer les variations du flux lumineux. La radiation lumineuse incidente provoque en effet une variation du courant électrique dans la diode. Sur la [figure III.43](#) et [figure III.44](#), Nous avons présenté la variation de la photocourant mesuré après un éclairage d'une lampe spectrale d'une longueur d'onde 300 nm sur les échantillons élaborés par spray. La réponse de film SnO<sub>2</sub>:F est moins bonne que celle de ZnO surtout côté montée et saturation, le temps de réponse de ce film est assez long par rapport à ZnO: 400s contre 100s. Ce qui rend l'oxyde de zinc un bon candidat pour la

photoconductivité. La photoconductivité de ZnO:Al apparaisse bien par rapport à son rendement de photocourant qui a été amplifiée de trois fois. Dans le cas du film SnO<sub>2</sub>:F, la photocourant a augmenté de 3  $\mu$ A, une variation faible par rapport au film ZnO :Al Et en a utilisé pour mesurer de la photoconductivité le multimètre digitale de type VA19 raccorde par micro portable qui donne la mesuré de courant en fonction de temps ce forme de fiches Excel.la figure III.45 représente le photocourant de couches ZnO dope élaboré à 450 °C par spray.



**Figure III.44:** Variation du photocourant en fonction du temps d'exposition des échantillons de a)SnO<sub>2</sub>:F ; b)ZnO:Al.



**Figure III.45:** Variation du photocourant en fonction du temps d'exposition des échantillons de ZnO.

### III.13 Principes généraux d'utilisation de couches de TCO dans les cellules solaires en couches minces de (TCO /ZnS/CIS)

#### III.13 .1Hétérojonction

L'hétérojonction est l'interface qui se produit entre deux couches cristallines de deux semi-conducteurs ou une jonction formée d'un métal et un semi-conducteur. Quand les deux semi-conducteurs ont le même type de conductivité, on parle d'hétérojonction isotype.

Lorsque le type de conductivité diffère, on parle d'hétérojonction anisotype. Soit un semi-conducteur A ( $\text{SnO}_2 : \text{F}$  Ou  $\text{ZnO}:\text{Al}$ ), et un semi-conducteur B( $\text{ZnS}$ ), on a alors une différence entre les deux gaps des matériaux qui est non nulle. On note :

$$\Delta E_g = E_g(\text{A}) - E_g(\text{B}) \quad (\text{III.18})$$

Cette différence de gaps se répartit alors en deux discontinuités : la discontinuité de bande de valence ( $\Delta E_v$ ) et la discontinuité de bande de conduction ( $\Delta E_c$ ) de sorte que :

$$\Delta E_v + \Delta E_c = \Delta E_g . \quad (\text{III.19})$$

Pour notre cas le gap des couches minces utilise sont :

$E_g (\text{SnO}_2 : \text{F})$	3,86 eV
$E_g (\text{ZnO} : \text{Al})$	3,27eV
$E_g(\text{ZnS})$	3,60eV

Dans cette partie nous avons caractérisé l'hétérojonction réalisée à ce travail, elles sont formées par le dépôt des films TCO sur ZnS sur un substrat de verre, la différence entre le gap des films TCO et le ZnS est à l'origine de la formation de l'hétérojonction. Pour l'hétérojonction [ $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{ZnS}$ ]  $\Delta E_g=0,26\text{eV}$  pour le contacte [ $\text{ZnO}:\text{Al}/\text{ZnS}$ ]  $\Delta E_g= -0,33\text{eV}$ .

Pour un semi-conducteur, on définit un travail de sortie  $\Phi_{\text{SC}}$  comme la différence entre le niveau du vide et le niveau de Fermi dans le semi-conducteur :

$$\Phi_{\text{SC}} = E_0 - E_{\text{FSC}} \quad (\text{III.20})$$

Les résistances surfaciques de notre hétérojonction sont :

- $R_s=78\Omega$  pour  $\text{SnO}_2 : \text{F}$ .
- $R_s= 1\text{k}\Omega$  pour  $\text{ZnO}:\text{Al}$ .
- $R_s=11\text{M}\Omega$  pour  $\text{ZnS}$ .

La couche avant de TCO: La couche avant de TCO est celle à travers laquelle la lumière passe pour pénétrer dans la cellule solaire.  $R_{\square}$  doit être la plus faible possible, afin d'approcher au mieux les caractéristiques conductrices d'un métal. Mais cette couche doit aussi être aussi transparente que possible car toute la lumière qui n'est pas transmise par cette couche de TCO est perdue pour la cellule solaire.

**III.13.2 Caractéristique I(V) de contacte avant de TCO /ZnS**

La caractéristique I-V est la principale caractéristique de l'hétérojonction. Son allure permet de renseigner sur l'obtention de la structure. Les mesures électriques ont été menées à température ambiante et à l'obscurité. Le montage utilisé pour la caractérisation est le suivant :

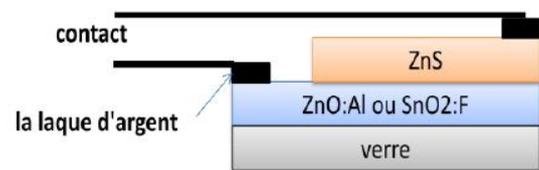
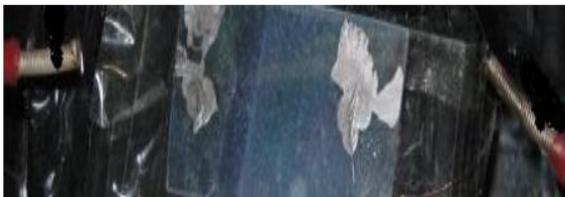
1. Un générateur de tensions
2. Un ampèremètre
3. Un voltmètre
4. Une lampe de 100 w
5. Une boîte de l'obscurité



**Figures III.45:** montage utilise pour la caractérisation I(V)

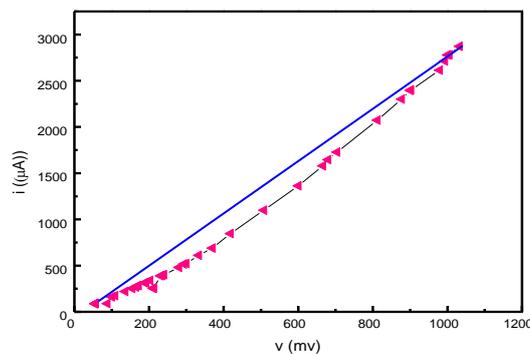
**III.13.3. Caractérisation I(V) de contacte SnO<sub>2</sub>: F / ZnS**

Les bicouches ont été déposées sur des substrats de verre par la méthode de spray. Les contacts ont été caractérisés par enregistrement de leurs courbes de tension et courant, été remarqué que le SnO<sub>2</sub>: F formes un contact ohmique ou quasi-ohmique avec ZnS



**Figure III. 46 :** Schéma de contacte TCO/ZnS

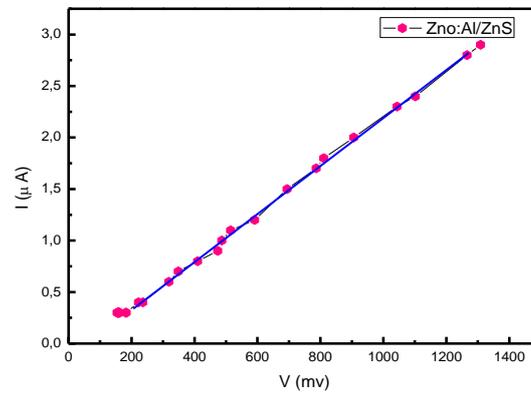
Sur la **figures III.47**, nous avons présenté la variation de I (V) du contact SnO<sub>2</sub>: F / ZnS, nous remarquons une augmentation exponentielle du courant en fonction de la tension ce qui est un bon signe pour une formation d'une hétérojonction ou d'un contact Schottky.



**Figure III. 47 :** la variation de I (V) de contacte SnO<sub>2</sub>: F / ZnS

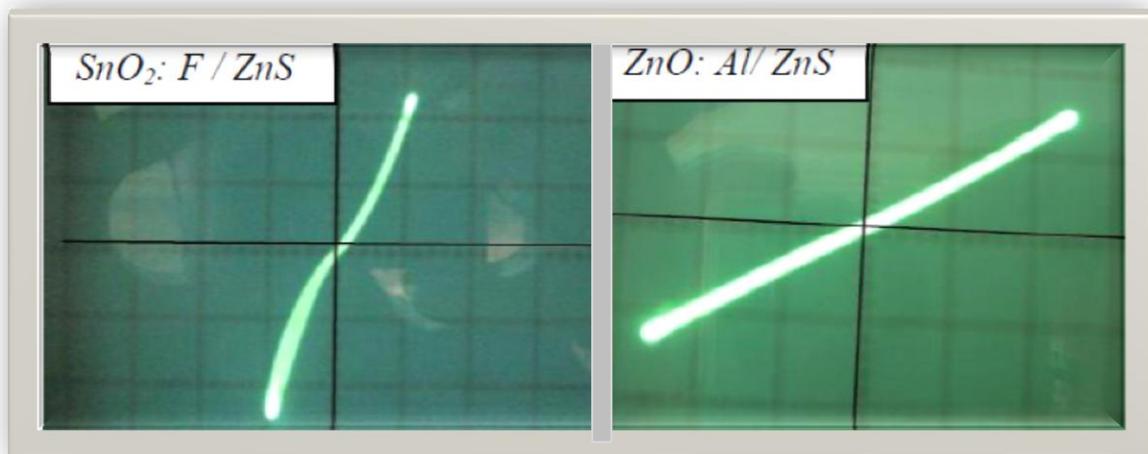
### III.13.4. Caractérisation $I(V)$ de contacte ZnO: Al / ZnS

La variation du courant en fonction de la tension est relativement linéaire dans le cas du contact ZnO:Al/ZnS



**Figures III.48 :** la variation de  $I(V)$  de contacte ZnO: Al / ZnS

L'image obtenue par oscilloscope de l'hétérojonction  $\text{SnO}_2$ : F / ZnS et ZnO: Al / ZnS. Cette image indique que notre contact est une caractéristique idéale d'une jonction donc la variation de la tension pour une faible tension et difficile à commander ce qui nous a gêné pour obtenir une caractéristique quasi-ohmique.



**Figure III.49:** Image obtenue par oscilloscope de contacte  $\text{SnO}_2$ : F / ZnS et ZnO: Al / ZnS

## Conclusion générale

### Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons concentré notre attention sur l'élément de base qui entre dans la fabrication des cellules solaires, à savoir l'élément frontal. Cet élément frontal qui constitue la fenêtre d'une cellule solaire doit être transparent au rayonnement solaire et conducteur de l'électricité.

Des couches minces d'oxyde d'étain  $\text{SnO}_2$  (dopée par fluor et non dopées) et d'oxyde de zinc  $\text{ZnO}$  (dopées par l'aluminium et non dopées) ont été déposées par la méthode dite pyrolyse spray sur des substrats en verre. L'effet de dopage et de la température sur les propriétés structurales, optiques et électriques de ces films a été étudié.

Nous avons caractérisé ces couches minces dopées et non dopées par des méthodes variées:

- la diffraction de rayons X (DRX) pour l'étude structurale,
- la spectroscopie UV-Visible pour l'étude des propriétés optiques
- la méthode des quatre pointes et deux pointes pour déterminer les propriétés électriques de nos couches ainsi que des mesures de conductivité pour les différents échantillons en fonction de dopage
- la MEB et EDX pour la morphologie et la composition de nos couches

Les caractérisations électriques et optiques ont révélé que la résistivité des films  $\text{SnO}_2:\text{F}$  et  $\text{ZnO}:\text{Al}$  diminue avec le taux de dopage par le fluor et l'aluminium respectivement. Les couches minces de  $\text{SnO}_2:\text{F}$  donnent une résistivité de l'ordre  $1,6 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  et une transmission de l'ordre de 85% à 9% de fluor. Les couches minces de  $\text{ZnO}:\text{Al}$  présentent les paramètres suivants  $\rho = 1,810^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$  et  $T = 90\%$  à un taux d'Al égal à 0,9%.

La caractérisation  $I(V)$  des jonctions montre un contact ohmique ou une diode pour les deux jonctions  $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{ZnS}$  et  $\text{ZnO}:\text{Al}/\text{ZnS}$ .

L'étude structurale des films par DRX montre, à partir des pics du spectre, que tous les films de  $\text{SnO}_2$  et  $\text{ZnO}$  non dopés obtenus sont polycristallins avec une structure tétragonale et hexagonale würtzite respectivement. Le diffractogramme des rayons X (XRD) pour la couche  $\text{SnO}_2$  pur et dopé élaboré à  $400^\circ\text{C}$ , indique une forte orientation suivant la direction (110). Les autres pics comme (101), (200), (211), (220), (310) et (301) figurent également. La taille des grains de  $\text{SnO}_2$  estimée à partir de l'élargissement des profils de diffraction X, est plus importante pour les plus grandes concentrations en dopant. Dans tous les cas, la taille des grains n'excède pas 60 nm.

## **Conclusion générale**

L'ensemble des films sont partiellement texturés. Dans les deux cas du ZnO non dopé, l'orientation préférentielle est selon la direction (002). Par contre dans le cas des films ZnO dopés Al, l'orientation préférentielle change avec le dopage et elle est selon la direction (101) et (110), la croissance est selon l'axe X normal à la surface du substrat

Par les mesures EDX, on retrouve les différents constituants des films en l'occurrence l'oxygène, le Zn et l'Al.

Au terme de cette étude, nous pouvons dire que le spray est une technique bien adaptée à l'élaboration des couches minces SnO<sub>2</sub>, ZnO. Les résultats obtenus sont potentiellement attractifs pour l'application des films TCO (ZnO,SnO<sub>2</sub>) en tant que couche transparente conductrice dans les cellules solaires.

## **Bibliographie**

### **Références Introduction général**

[1] M. BOUDERBALA, *Contribution à l'étude de couches minces de ZnO conductrices et transparentes*, Thèse de doctorat d'état, U.S.T.O.M.B, 2003.

[2] M.ADNANE, *thèse de doctorat d'état*, U.S.T.O.M.B, 2006

[3] B ,BENRABAH *Etude des Propriétés Physico-chimiques des Couches de SnO<sub>2</sub>Préparées par la Technique « dip-coating »* Thèse Docteur 2010

[4] M. K BENDIMERAD, *Réalisation d'un capteur de gaz mémoire de Magister Université d'U.S.T.O.M.B*, 2009

[5] J. GARNIER, *élaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray cvd assisté par radiation infrarouge* Thèse Docteur 2009,

[6] Y. BAKHA, *Adsorption des gaz sur des couches d'oxyde de zinc préparées par la technique pyrolyse «spray»*, Mémoire de magister, Université d'U.S.T.O.M.B, 2007.

## **Bibliographie**

### **Références chapitre I**

- [1] K. Badeker, *Electrical Conductivity and Thermo-Electromotive Force of Some Metallic Compounds*, *Ann. Phys.* 22, 749 (1907)
- [2] - D.J. Goyal, C. Agashe, M.G. Takwale, B.R. Marathe, V.G. Bhide; *J. Mater. Sci.* 27 (1992) 4705.
- [3] D.S. Ghosh, et al., *Widely transparent electrodes based on ultrathin metals*, *Optics Letters*, 2009, 34(3), p. 325-327.
- [4] E. Elangovan, K. Ramamurthi, *A study on low cost-high conducting fluorine and antimony-doped tin oxide thin films*, *Applied Surface Science*, 2005, 249, p. 183–196.
- [5] P. Drude, *Ann. Phys.*, 1900, 3, p. 369.
- [6] T.J. Coutts, D.L. Young, and X. Li, *Characterization of transparent conducting oxides*, *MRS Bulletin*, 2000, 25(8), p. 58-65.
- [7] C.G. Fonstad, R.H. Rediker, *Electrical properties of high-quality stannic oxide crystals.*, *Journal of Applied Physics*, 1971, 42(7), p. 2911-2918.
- [8] E. Savarimuthu, K.C. Lalithambika, A. Moses Ezhil Raj, L.C. Nehru, S. Ramamurthy, A. Thayumanavan, C. Sanjeeviraja, and M. Jayachandran, *Synthesis and materials properties of transparent conducting In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films prepared by sol-gel-spin coating technique*, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2007, 68(7), p. 1380-1389.
- [9] G. Korotcenkov, S.D. Hana., *(Cu, Fe, Co, or Ni)-doped tin dioxide films deposited by spray pyrolysis : Doping influence on thermal stability of the film structure*, *Materials Chemistry and Physics*, 2009, 113, p. 756–763.
- [10] N.F. Mott, *On the transition to metallic conduction in semiconductors*, *Can. J. Phys.*, 34, 1356 (1956)
- [11] G. Haacke, *New figure of merit for transparent conductors*, *Journal of Applied Physics*, Vol. 47, N° 9, September 1976
- [12] F. Arefi-Khonsari et al., *Role of the bias voltage during the deposition of thin tin oxide films by plasma assisted chemical vapor deposition*; *J. of Vacuum Science and Technology*, A 16(4), page 2240, (1998).
- [13] E. Comini, A. Cristalli, G. Faglia, G. Sberveglieri, *Sensors and Actuators B65*, pp. 260-263, (2000)
- [14] John Robertson, *Physical Review B*, Vol. 30, No. 6, pp. 3520-3522, (1984).
- [15] M.-M. Franco, G. Pacchioni, *Surface Sciences* 461, pp. 54-66, (2000).
- [16] Y. Mi, h. Odaka, S. Iwata, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 38, No. 10, pp. 3453-3458, (1999)
- [17] M .adnane, *thèse de doctorat d'état, université des sciences et de la technologie d'oran*, 2006.
- [18] M. Faivre, *Ann. Chem.*, 19 (11) (1944) 58.
- [19] I. Kentari and N. Tatsuo, *Jpn. J. of Appl. Phys.*, Vol 50 (5), L245 (1985).
- [20] W. H. Hirshwald, *Current Topics in Materials Science*, Vol (7), pp. 143-482 (1981).

## **Bibliographie**

- [21] P. Fons, K. Iwata, S. Niki, A. Yamada, K. Matsubara, *J. Cryst. Growth* 201-202 (1999)
- [22] B. N. Pawar, S. R. Jadkar and M. G. Takwale *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 66/10 1779 (2005).
- [23] M. Zerdali, *Etude expérimentale des semi-conducteurs en couches minces de type II-VI (ZnO)*, Mémoire de magister, USTOMB, p-12, 2001.
- [24] X. Jiaqiang, P. Qingyi and T. Zhizhuang, *Sensors and Actuators*, pp.277-279 (2000).
- [25] H.lekiket thèse magistère Constantine 2008 p 45-49
- [26] A. M. Moulay *elaboration et caracterisation de couches minces d'oxyde de zinc dopé à l'aluminium*, mémoire de magister, 2006
- [27] M. Powalla, M. Oertel und R. Menner, *TCO in Solarmodulen*, Zentrum für Sonnenenergie und Wasserstoff-Forschung, FVS Workshop.
- [28] S.T. Shishiyanu, T.S. 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.
- [29] D.R. Rosseinsky and R.J. Mortimer, *Electrochromic systems and the prospects for devices*, *Advanced Materials*, 2001, 13(11), p. 783-793.
- [30] P.R. Somani and S. Radhakrishnan, *Electrochromic materials and devices: Present and future*, *Materials Chemistry and Physics*, 2003, 77(1), p. 117-133.
- [31] M. Bouderbala, *Contribution à l'étude de couches minces de ZnO conductrices et transparences*, Thèse de doctorat d'état, U.S.T.O.M.B, 2003

## **Bibliographie**

### **Références chapitre II**

- [1] Masson A. *Metallic Multilayers*, 59,60 (1990).
- [2] Bermond J. M.. *Metallic Multilayers*, 59,60 (1990) .
- [3] Y. Natsume, H. Sakata, T. Hirayama and H.J. Yanagita, *Phys. Status Solidi a*, 148, 485 (1995).
- [4] C.J. Brinker, G.C. Frye, K.J. Ward, and C.S. Ashley, *J. Non-Cryst. Solids*, 121, 1-3, 294 (1994).
- [5] T. Minami, S. Ida, T. Miyata, Y. Minamino, *Thin Solid Films*, 445 (2003) 268.
- [6] N. Nakamura, H. Nakagawa, K. Koshida, M. Niiya, *Proceeding of the 5th International Display workshops*, (1998) 511.
- [7]: S.J. Chen, J.G.Ma, D.X. Zhao, Z.Z. Zhi, Y.M. lu, J.Y. Zhang, D.Z. Shen, X.W. Fa *Journal of Crystal Growth* 240 (2002) 467-472.
- [8]: J.Jacque Bessot, S. Audisio, *Techniques de l'ingénieur; traitement de surface M5*, 4-(1989), 1655-1660
- [9] S.S. Kim, B.-T. Lee, *Thin Solid Films*, 446 (2004) 307.
- [10] K. Matsubara, P. Fons, K. Iwata, A. Yamada, K. Sakurai, H. Tampo, S. Niki, *Thin Solid Films*, 431-432 (2003) 369.
- [11] A.Richardt, A.M Durand, « le vide : les couches minces les couches dures» ed .IN FINE (1994)330-346.
- [12] A.Y.Choy ,*J.Appl.Phys.* 41(1970)2780.
- [13] J.R .Arthur . *J.Appl.Phys.* 39(1968)4032.
- [14] G. Ferblantier, A Foucaran, CEM2-CNRS. Université, Montpellier II, France, (2002)
- [15] D. Vaufrey, *Thèse de doctorat, UMR CNRS 5512 ;* (2003).
- [16] A. Marty et S. Andrieu *Colloque C7, supplément au Journal de Physique III, Volume 6, novembre 1996.*
- [17] H. O. Pierson, *Handbook of Chemical Vapour Deposition* (Norwich, NY Noyes Publications,1999).
- [18] K. Badeker *Ann. Phys. (Leipzig)*, 22,(1907) 749.
- [19] M. Elfwing, *Nanoscale characterisation of barriers to electron conduction in ZnO varistor materials,thesis of doctorat, Acta Universtatis Upsaliensis, Uppsala 2002.*
- [20] S Roy and S Basu, *Bull. Mater. Sci.,Vol. 25, No. 6,( 2002) 513–515.*
- [21] M. Krunks and E. Mellikov, *Thin Solid Films*, 270, 1-2, 33 (1995)[42] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothe, A. Kachouane and M. Troyon,*Mat. Chem. and Phys.*, 80, 2003
- [22] J.E. Hill, and R.R. Chamberlin, *US Patent 3, 148, 084* (1964)
- [23] J. Garnier *Thèse doctorat de l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers Spécialité "Energétique, génie des procédés" p 35.34 2009*

## ***Bibliographie***

- [24] K. T. Ramakrishna Reddy, I. Forbes, R.W. Miles, *Surf. and Coat.Techn.*151-152 (2002)110 113.
- [25] T Güngör, *Journal of Research in physics* Vol. 27, No. 1, 9 – 14 (1998)
- [26] S. Philipe, *Thèse de doctorat, Université de Valenciennes et du Hainaut Cambrésis, 1995.*
- [27] D.Mencaraglia, *Thèse de doctorat d'état, Paris VI (1987).*
- [28] F. Urbach, *Phys. Rev.*, 92 (1953) 1324.
- [29] N. hamzaoui *thèse de magestair 2006*
- [30] L. A. Goodman, *RCA Rev.* 1974; 35:613.
- [31] X.jiwei, Z.Liangying, Y.Xi, *Ceram.Int.*26 (2000)883.

**Références du chapitre III**

- [1] B. Thangaraju, *Structural and electrical studies on highly conducting spray deposited fluorine and antimony doped SnO<sub>2</sub> thin films from SnCl<sub>2</sub> precursor*, *Thin Solid Films*, 2002, 02(1-2), p. 71-78.
- [2] E. Elangovan\*, K. Ramamurthi *A study on low cost-high conducting fluorine and antimony-doped tin oxide thin films* 2005 p. 7520-7523
- [3] B. BENRABAH *Etude des Propriétés Physico-chimiques des Couches de SnO<sub>2</sub> Préparées par la Technique « dip-coating »* Thèse Docteur 2010
- [4] E. Elangovan, M.P. Singh, K. Ramamurthi, *Studies on structural and electrical properties of spray deposited SnO<sub>2</sub>:F thin films as a function of film thickness.*, *Materials Science and Engineering B* 113, 2004, p. 143–148.
- [5] M. Adnane, H. Cachet, G. Folcher, and S. Hamzaoui, *Beneficial effects of hydrogen peroxide on growth, structural and electrical properties of sprayed fluorine-doped SnO<sub>2</sub> films*, *Thin Solid Films*, 2005, 492, p. 240 – 247.
- [6] A.S. Gilmore, A. Al-Kaoud, V. Kaydanov, and T.R. Ohno. *Mobility in SnO<sub>2</sub>:F thin polycrystalline films: Grain boundary effect and scattering in the grain bulk.* in *Materials Research Society Symposium - Proceedings*. 2001. San Francisco, CA.
- [7] A. N. Banerjee, R. Maity, S. Kundoo, and K. K. Chattopadhyay\* *Poole–Frenkel effect in nanocrystalline SnO<sub>2</sub>:F thin films prepared by a sol–gel dip-coating technique* *phys. stat. sol. (a)* 201, No. 5, 983–989 (2004)
- [8] E. Shanthy, et al., *Electrical and optical properties of tin oxide films doped with F and (Sb+F)*, *Journal of Applied Physics*, 1982, 53(3), p. 1615-1621
- [9] G.R. Alcott, A.M.B. Van Mol, and C.I.M.A. Spee, *Evaluation of chemometric models in an FTIR study of the gas phase during atmospheric-pressure CVD of tin oxide thin films*, *Advanced Materials*, 2000, 12(19), p. 261-268.
- [10] O.K. Varghese, L.K. Malhotra, *J. Appl. Phys.* 87, 7457 (2000)
- [11] M. Benhaliliba • C. E. Benouis • M. S. Aida • F. Yakuphanoglu *Indium and aluminium-doped ZnO thin films deposited onto FTO substrates: nanostructure, optical, photoluminescence and electrical properties* 2010.
- [12] La fiche J.C.P.D.S. de la structure tetragonale de SnO<sub>2</sub>
- [13] A.V. Moholkar, S.M. Pawar, K.Y. Rajpure, S.N. Almari, P.S. Patil, and C.H. Bhosale, *Solvent-dependent growth of sprayed FTO thin films with mat-like morphology*, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2008, 92(11), p. 1439-1444.
- [14] M.A. Ponce, M.S. Castro, and C.M. Aldao, *Influence of oxygen adsorption and diffusion on the overlapping of intergranular potential barriers in SnO<sub>2</sub> thick films*, *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 2004, 111(1), p. 14-19.
- [15] A.V. Moholkar, S.M. Pawar, K.Y. Rajpure, and C.H. Bhosale, *Effect of concentration of SnCl<sub>4</sub> on sprayed fluorine doped tin oxide thin films*, *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 455(1-2), p. 440-446.

## **Bibliographie**

- [16] D.R. Acosta, E.P. Zironi, E. Montoya, and W. Estrada, *About the structural, optical and electrical properties of SnO<sub>2</sub> films produced by spray pyrolysis from solutions with low and high contents of fluorine*, *Thin Solid Films*, 1996, 288(1-2), p.1-7.
- [17] Sophie Gledhill, Alexander Grimm, Dieter Greiner, Wolfgang Bohne *Doping induced structural and compositional changes in ZnO spray pyrolysed films and the effects on optical and electrical properties* *Thin Solid Films*, 18 February 2011
- [18] A. Chakraborty, T. Mondal, S.K. Bera, S.K. Sen, R. Ghosh, and G.K. Paul, *Effects of aluminum and indium incorporation on the structural and optical properties of ZnO thin films synthesized by spray pyrolysis technique*, *Materials Chemistry and Physics*, 2008, 112(1), p.162-166.
- [19] J.-H. Lee and B.-O. Park, *Characteristics of Al-doped ZnO thin films obtained by ultrasonic spray pyrolysis: Effects of Al doping and an annealing treatment*, *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 2004, 106(3), p.242-245.
- [20] V. Musat, B. Teixeira, E. Fortunato, R.C.C. Monteiro, and P. Vilarinho, *Al-doped ZnO thin films by sol-gel method*, *Surface and Coatings Technology Proceedings of Symposium on Protective Coatings and Thin Films-03, of the E-MRS 2003 Spring Conference*, 2004, 180-181, p. 659-662.
- [21] A.E. Jiménez-González, J.A. Soto Urueta, and R. Suárez-Parra, *Optical and electrical characteristics of aluminum doped ZnO thin films prepared by solgel technique*, *Journal of Crystal Growth*, 1998, 192(3-4), p. 430-438.
- [22] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouna, M. Troyon, *Material Chemistry and Physics* 80 (2003) 438-445.
- [23] J. Song, I-Jun Park and Kyung-Hoon Yoon, *Journal of the Korean Physical Society*, (1996) p. 219-224.
- [24] La fiche A.S.T.M. de la structure hexagonale de l'oxyde de zinc
- [25] M. Sahal<sup>1\*</sup>, B. Hartiti<sup>1</sup>, B. Mari<sup>2</sup>, A. Ridah<sup>1</sup>, M. Mollar<sup>2</sup> *Etude des propriétés physiques des couches minces de ZnO, dopées Al, préparées par la méthode de « sol-gel » associée au « spin coating »* 12 Septembre 2006