



Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme de

Doctorat en sciences en Electronique

Option : Microélectronique

Thème :

Elaboration et caractérisation des fenêtres transparentes et conductrices (ZnO dopé Aluminium)

Par :

Mr Nakrela Abdelkader

Devant le jury composé de :

A. Tadjer	Professeur	Président	Université de Sidi Bel Abbès
N. Benramdane	Professeur	Directeur de thèse	Université de Sidi Bel Abbès
A. Boukort	Professeur	Examineur	Université de Mostaganem
R. Miloua,	Maitre de conférences 'A'	Examineur	Université de Tiaret

Année universitaire 2016 - 2017

Je remercie en premier lieu Allah tout puissant de m'avoir accordé la volonté, la patience et m'a permis de connaître des scientifiques ayant contribué à l'achèvement de mon travail

A ma famille

Remerciement

Ce travail a été effectué au laboratoire d'Elaboration et Caractérisation des Matériaux (**LECM**) de l'université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbès.

Je tiens à remercier en tout premier lieu mon directeur de thèse, le professeur Benramdane Noureddine de l'Université de Sidi Bel Abbès. Il m'a accueilli au sein de son groupe de recherche, il m'a donné l'opportunité de me former à l'élaboration et aux méthodes de caractérisation des matériaux semiconducteurs. Il a été pour moi un guide efficace et je lui en suis grandement reconnaissant pour son encadrement, sa patience, sa disponibilité et ses conseils précieux et avisés.

J'adresse mes plus vifs remerciements à monsieur A. Tadjer Professeur à l'université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbès d'avoir accepté de présider le jury de soutenance.

Je remercie tous les membres de mon jury de thèse, dont le professeur A. Boukort à l'université de Mostaganem, R. Miloua Maître de conférence classe A à l'université de Tiaret pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de consacrer une partie précieuse de leurs temps pour examiner ce travail.

Mes remerciements vont également à mes collègues du laboratoire sans exception, et à tous ceux et celles qui ont contribué de près ou de loin, par leurs conseils, leurs suggestions et par leurs encouragements, à la réalisation de ce travail.

Je remercie enfin ♥ toute ma famille pour le soutien qu'ils m'ont apporté tout au long de mes études. Tous les mots du monde ne sauraient exprimer ma profonde gratitude pour tous les efforts et les sacrifices que vous n'avez jamais cessé de consentir pour mon bien-être. Que Dieu tout puissant, vous procure santé, bonheur, longue vie et vous protège de tout mal.

Table des Matières

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

CHPITRE I : GENERALITES SUR LES OXYDES TRANSPARENTS ET CONDUCTEURS ET LES CONVERTISSEURS PHOTOVOLTAIQUES... ..5

I) <i>Oxydes transparents et conducteurs</i>	6
I-1) <i>Historique</i>	6
I-2) <i>propriétés des OTCs</i>	7
I-2-a) <i>Structure de bande et effet du dopage</i>	7
I-2-b) <i>Propriétés électriques</i>	8
I-2-c) <i>Propriétés optiques</i>	9
I-2-d) <i>propriétés générale</i>	13
II) <i>Convertisseurs photovoltaïques</i>	14
II-1) <i>Concept de base de la cellule photovoltaïque</i>	14
II-2) <i>Absorption-Génération optique de paires électron-trou</i>	15
II-3) <i>Recombinaison</i>	16
II-3-1) <i>Recombinaison en surface</i>	17
II-3-2) <i>Recombinaison en volume</i>	17
II-4) <i>Fonctionnement d'une cellule solaire photovoltaïque</i>	18
II-5) <i>La jonction perturbée – schéma électrique</i>	20
II-5-1) <i>Structure fondamentale d'une photopile</i>	21
II-5-2) <i>Caractérisation simplifiée</i>	22
II-6) <i>Hétérostructure effet fenêtre</i>	23
II-7) <i>Couche anti-reflet</i>	24

CHAPITRE II : GENERALITES SUR LE COMPOSE ZnO.....24

I) <i>Propriétés de l'oxyde de zinc</i>	25
I-1) <i>Propriétés cristallographique de ZnO</i>	25
I-1) <i>Structure électronique de bande</i>	28
I-2) <i>Propriétés optiques et luminescences</i>	29
I-3) <i>Propriétés électriques</i>	31

II) Propriétés des couches minces de ZnO dopé Al.....	31
II-1) Propriétés structurales.....	32
II-2) Propriétés optiques.....	33
II-3) <i>Propriétés électriques</i>	34

CHAPITRE III : TECHNIQUES DE PREPARATION ET DE CARACTERISATION DES COUCHES MINCES35

I) <i>Notion de couche mince</i>	36
II) <i>Technique de préparation des couches minces</i>	36
II-1) <i>Procédés physiques</i>	37
II-1-1) Evaporation thermique.....	37
a) Evaporation lente.....	37
b) Evaporation flash.....	38
II-1-2) Pulvérisation cathodique où sputtering	38
II-1-3) Epitaxie par jet moléculaire.....	39
II-2) <i>méthodes chimiques</i>	40
II-2-1) Méthodes de dépôt en phase vapeur.....	41
II-2-1) Méthodes de déposition électrolytique.....	42
a) Couches cathodiques.....	42
b) Couches anodiques.....	42
II-2-3) Méthode sol-gel.....	43
II-2-4) La technique spray.....	44
III-1) <i>Caractérisations structurales</i>	44
III-1-1) Diffraction des rayons X.....	44
a) Méthode de Laue.....	45
b) Méthode du cristal tournant.....	46
c) Méthode des poudres.....	46
III-1-2) Principe de la méthode des poudres.....	47
III-1-3) Diffractomètre à poudres.....	48
a) Analyse qualitative (Méthode ASTM).....	50
b) Détermination du réseau cristallin.....	50

c) Détermination de la grosseur de grain.....	51
III-2) <i>Caractérisations optiques</i>	52
III-2-1) La spectroscopie UV-Visible.....	52
III-2-2) Coefficient d'absorption.....	53
III-3) <i>Caractérisations électriques</i>	54
III-3-1) Mesures réalisés par effet Hall.....	54
III-3-1-1) Principe.....	54
III-3-1-2) Méthode de Vander Paw.....	56
1- Détermination de la résistivité du matériau.....	57
2- Détermination de la mobilité.....	58

CHAPITRE IV : MODE PREPARATOIRE DES COUCHES MINCES.....60

I) <i>Description du dispositif expérimental</i>	61
II) <i>Préparation des solutions</i>	63
III) <i>Nettoyage des substrats</i>	63
IV) <i>Principe de la méthode et mode préparatoire</i>	64
V) <i>Mécanisme de croissance des couches minces</i>	65

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION.....67

I) <i>Introduction</i>	68
II) <i>Analyse structurale</i>	68
II-1) Analyse structurale des couches ZnO dopées Al.....	69
II-1) Analyse structurale des couches ZnO dopées Ag.....	76
III) <i>Caractérisation optique</i>	80
III-1) Spectres de transmittance et de réflectivité des couches minces de ZnO.....	80
III-2) Coefficient d'absorption.....	83
III-3) Effet du dopage sur les couches de ZnO.....	85
III-4) Constantes optiques.....	88
IV) <i>Caractérisation électrique</i>	94
IV-1) Déroulement de la manipulation.....	98
A- Mesure à la température ambiante.....	98

B- Mesure à basse température.....	98
IV-2) Calcul de la résistivité, de la mobilité et de la concentration.....	98
IV-3) Résultats et interprétation.....	99
V) <i>Propriétés morphologiques</i>	102
<hr/>	
CONCLUSION GENERALE.....	106
<hr/>	
BIBLIOGRAPHIE.....	109
<hr/>	
PUBLICATION.....	118

Introduction générale

Depuis quelques années, l'intérêt technologique des semiconducteurs transparents et conducteurs n'a cessé de croître. En effet, l'existence de leur double propriété, conductivité électrique et transparence optique dans le visible, fait d'eux des candidats idéaux pour des applications en optoélectronique telles que les écrans plats, les OLEDs ou les cellules solaires photovoltaïques. Récemment la conception des cellules solaires photovoltaïques en couches minces a commencé à se concentrer sur une application croissante des oxydes transparents et conducteurs, dits TCO, pour *Transparent conductive Oxide*. Ces couches sont employées comme des couches fenêtres, mais également comme des électrodes dans les piles solaires modernes de α -Si et CuInSe (CIS).

Les cellules solaires photovoltaïques convertissent l'énergie électromagnétique véhiculée par les photons solaires en énergie électrique. Pour pouvoir fonctionner, ils doivent comporter une fenêtre transparente et conductrice, c'est-à-dire une couche, à la fois transparente au rayonnement et conductrice d'électricité. La lumière pénètre dans le dispositif à travers la couche fenêtre pour être convertie en courant électrique par des matériaux semiconducteurs capable de générer et de séparer des paires électrons-trous ; ce courant est extrait par la couche fenêtre.

Les semiconducteurs transparents conventionnels, SnO_2 et In_2O_3 , se sont avérés réductible à leurs formes métalliques, une fois exposés à un plasma d'hydrogène. Cette réduction à l'indium et à l'étain métalliques a comme conséquence une perte de transparence, particulièrement dans la région bleue du spectre, rendant les films peu convenables pour l'application dans les piles solaires de silicium amorphes et microcristallins.

Ces dernières années, l'oxyde de zinc (ZnO) a attiré une grande attention dans l'industrie électronique et optique, vu ces propriétés optique, électronique et acoustique. Comme une couche transparente conductrice, ZnO est le matériau le plus approprié et le plus utilisé à cause de (i) son large bande gap 3,3 eV [1] (ii) la facilité à le doper (iii) sa stabilité chimique dans le plasma d'hydrogène [2] (iv) sa stabilité thermique quand il est dopé par les éléments de III groupe [3] et (v) sa disponibilité dans la nature et sa non toxicité. Cependant le changement des propriétés électriques des couches de ZnO d'un état proche d'un isolant à un état semi métallique peut être contrôlé par recuit thermique dans une plasma d'hydrogène [2] ou par le processus de dopage, soit par une substitution cationique [4-6] ou anionique [7-9].

La conductivité électrique des couches minces de ZnO peut être augmentée par la substitution cationique dans la position trivalente des atomes. D'autre part, l'incorporation des impuretés dans des sites substitutionnels affecte les propriétés optique et structurale [5,10]. C'est pour cette raison que, notre travail est non seulement consacré à la préparation et la caractérisation des couches minces de ZnO non dopées et dopées par l'Aluminium mais vise aussi l'approfondissement de la compréhension de l'incorporation de l'atome Al dans le réseau de l'oxyde de zinc.

L'oxyde de zinc est un matériau technologiquement important. Une variété de méthodes ont été développés pour la préparation des couches minces de ZnO : le sputtering [11], l'évaporation réactive [12], CVD [13] et le spray pyrolysis [14]. Cette dernière technique distingue des autres du fait de sa rapidité, son efficacité, de la simplicité de sa mise en œuvre avec un prix très bas.

Nous débuterons, notre étude, par des rappels sur les différentes notions physiques de base et par des notes bibliographiques nécessaires à la compréhension des travaux présentés. Dans un premier temps, nous présentons l'historique et les propriétés physiques des oxydes transparents et conducteurs (OTCs) utilisés souvent comme fenêtres transparentes et conductrices dans les dispositifs optoélectroniques. Cette étude nous permet de comprendre les différents paramètres physiques qui déterminent l'efficacité d'une fenêtre transparente et conductrice. Dans un deuxième temps, nous présentons une étude sur les convertisseurs photovoltaïques. Nous commençons d'abord par des rappels sur les principes d'interaction photon-électron et recombinaison-génération de paires électron-trou. Ensuite, nous expliquons le principe de la conversion photovoltaïque et le principe du fonctionnement des cellules solaires. Nous présentons également le circuit électrique équivalent d'une cellule photovoltaïque et nous détaillons les différents paramètres photovoltaïques.

Le deuxième chapitre est entièrement consacré à la description des propriétés structurales, optiques et électriques de l'oxyde de zinc massif et en couche mince. Dans cette partie, une large étude bibliographique est consacrée à la recherche et à la compréhension des principales propriétés des couches minces de ZnO dopé Aluminium.

Dans le troisième chapitre, nous exposons, dans un premier temps, un bref rappel sur les principales méthodes d'élaboration des couches minces utilisées dans le domaine de la microélectronique. Dans un deuxième temps, nous montrons les principales techniques de caractérisation des couches minces, en décrivant certains rappels théoriques dans le but de les utilisés dans l'exploitation des résultats de caractérisation.

Le quatrième chapitre est réservé à la description de la technique de déposition utilisée, dans notre travail et nous présentons, entre autre les conditions de préparations et déposition des couches.

Le cinquième chapitre est consacré à la présentation des résultats des différentes caractérisations des couches minces du ZnO dopé Aluminium et Argent. A cet effet, différentes séries d'échantillons ont été réalisées pour des différentes concentrations d'aluminium et d'Argent ainsi que les résultats obtenus de l'exploitation des caractérisations structurales, optiques, électriques et morphologiques et leurs discussions.

Généralités sur les OTCs et les convertisseurs photovoltaïques

I) Oxydes Transparents et Conducteurs

Dans un matériau, et de façon générale, on appelle bande de valence (BV) la dernière bande d'énergie totalement occupée par des électrons. La bande d'énergie suivante est appelée bande de conduction (BC). En se basant sur la théorie des bandes d'énergie, un matériau est dit conducteur (ou un métal) lorsque la bande de conduction et la bande de valence se chevauchent, ou lorsque la BC est rempli partiellement par des électrons quasi-libres qui peuvent se déplacer facilement sous l'effet de faibles excitations extérieures (électrique, optique, thermique...), et ainsi participer aux phénomènes de conduction. Un semi-conducteur a une bande d'énergie interdite appelée gap (E_g) qui sépare la BV qui est totalement remplie, et la BC qui est totalement vide à la température absolue. Cette bande est de l'ordre de l'électron-volt (< 3 eV) ce qui permet à des porteurs de passer dans la BC sous l'effet d'une agitation thermique ou lorsqu'ils acquièrent une énergie suffisante ($\geq E_g$). Lorsque le gap d'un matériau est suffisamment large (> 5 eV), le passage des électrons dans la BC devient difficile, même sous l'effet de l'agitation thermique : dans ce cas le matériau est dit isolant. La plupart des matériaux transparents sont des isolants, et les matériaux très conducteurs réfléchissent une grande partie du spectre électromagnétique à cause de la concentration élevée de porteurs libres. Par conséquent, la transparence qui nécessite un grand gap et une faible densité de porteurs, et la conduction qui nécessite un faible gap et une concentration de porteurs élevée, ne peuvent pas, à première vue, coexister dans un seul matériau. Cependant, un petit nombre de matériaux possèdent ces deux propriétés réunies lorsqu'ils sont élaborés en particulier sous forme de couches minces ; ce sont les Oxydes Transparents et Conducteurs (OTCs).

I-1) Historique

L'histoire des OTCs a commencé avec le scientifique allemand Karl Baedeker en 1907 lorsqu'il a observé qu'un film mince d'oxyde de cadmium (CdO) est à la fois transparent et conducteur [15]. Cependant, les véritables avancées dans le domaine des OTCs ont émergé lors de la découverte de l'oxyde d'étain (SnO_2) par Jesse T. Littleton en 1931 [16], et le dopage de cet oxyde avec de l'Antimoine ($\text{SnO}_2:\text{Sb}$) [17], du Chlore ($\text{SnO}_2:\text{Cl}$) [18] et du Fluor ($\text{SnO}_2:\text{F}$) [19] respectivement en 1946, 1947 et 1951. Dans les années 1940-1950, d'autres études se sont concentrées sur le développement de l'oxyde d'indium (In_2O_3) [20]. Ces études ont conduit à la découverte de l'oxyde d'indium dopé à l'étain ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$), connu sous le nom d'ITO (Indium Tin Oxide), par John M. Mochel en 1951 [21]. En 1953, E. Scharowsky a étudié les propriétés optiques et électriques de l'oxyde de zinc (ZnO) [22]. Les décennies suivantes ont vu des études

et des développement des OTCs à base d'indium et de zinc, jusqu'à l'élaboration de l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (ZnO:Al ou AZO) pour la première fois en 1971 [23], lequel a montré des propriétés similaires à celles de l'ITO. Il est à noter que l'oxyde de zinc dopé au gallium (ZnO:Ga ou GZO) qui a été élaboré plus tard, a aussi montré de très bonnes performances. Dans les années 1990, des OTCs complexes, constitués de combinaisons de plusieurs matériaux (In, Zn, Cd, Sn et Ga) [24–27], ont vu le jour.

L'élaboration des OTCs a commencé en utilisant la technique du spray pyrolyse. De nos jours, les OTCs peuvent être élaborés par plusieurs techniques telles que les techniques de pulvérisation (DC, RF et magnétron sputtering), les techniques utilisant un faisceau d'ions comme la pulvérisation par faisceau d'ions (IBS : Ion Beam Sputtering) ou le dépôt assisté par faisceau d'ions (IBAD : Ion Beam Assisted Deposition), le dépôt chimique en phase vapeur (CVD : Chemical Vapor Deposition), l'ablation laser (PLD : Pulsed Laser Deposition), la technique sol-gel et les techniques d'évaporation comme l'évaporation réactive, thermique et l'évaporation par faisceau d'électron (e-beam).

I-2) Propriétés des OTCs

Par définition, un OTC est un semi-conducteur à large gap, qui est à la fois, transparent dans le domaine des ondes électromagnétiques visibles, et conducteur grâce à sa concentration de porteurs libres relativement élevée. En fait, il existe des semi-conducteurs théoriquement transparents dans le domaine visible, ce sont les oxydes ayant un gap supérieur à 3.1 eV [28], ce qui correspond à une longueur d'onde de 400 nm. Dans ce cas, les photons du spectre visible avec des énergies entre 2 et 3.1 eV [400 nm-620 nm] ne peuvent pas exciter les électrons de la BV vers la BC, par transmission à travers le semi-conducteur. La conduction des OTCs est reliée à des niveaux d'énergie d'impuretés, qui résultent soit des défauts dans le matériau soit du dopage extrinsèque [29], ces niveaux sont proche de la BC (donneur d'électrons) pour un OTC de type-n ou de la BV (accepteur d'électrons) pour un OTC de type-p. Ainsi, un photon peut avoir suffisamment d'énergie pour exciter les électrons du niveau donneur vers la BC ou de la BV vers le niveau accepteur ; la Figure I-1 illustre cette situation ci-après.

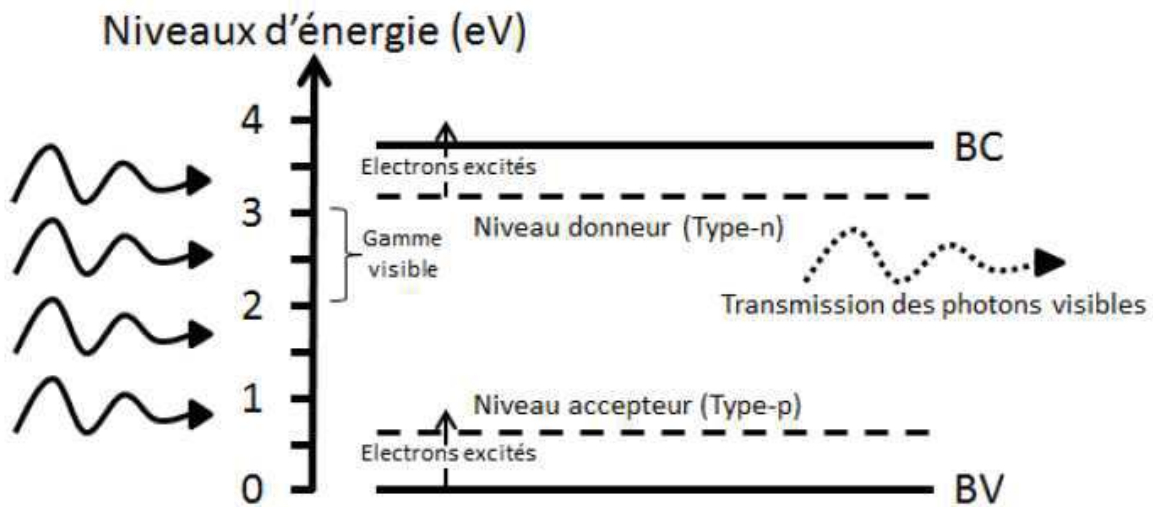


Figure I-1: Gap d'un OTC. Les photons de la lumière visible peuvent avoir suffisamment d'énergie pour exciter les électrons du niveau donneur vers la BC (type-n) ou de la BV vers le niveau accepteur (type-p).

I-2-a) Structure de bande et effet du dopage

Les OTCs les plus connus sont de type-n et à base d'oxydes métalliques (OM) comme le SnO_2 , l' In_2O_3 , le ZnO , le CdO ... Les métaux cèdent les électrons des orbitales ns et np aux atomes d'oxygène lors de l'établissement de liaisons O-M. La configuration électronique des cations métalliques sera donc sous la forme $(n-1)d^{10}ns^2np^6$, et celle des anions d'oxyde sera sous la forme $1s^22s^22p^6$. Dans ce cas, le maximum de la bande de valence (Max-BV) sera formé par les orbitales $2p^6$ de l'oxyde qui sont totalement remplies par des électrons, et le minimum de la bande de conduction (Min-BC) sera formé par l'orbitale ns^0 vide du métal. Le niveau d'énergie des orbitales O-2p est faible, ce qui permet aux oxydes d'avoir un large gap. Une représentation schématique de cette situation est présentée dans la Figure I-2.

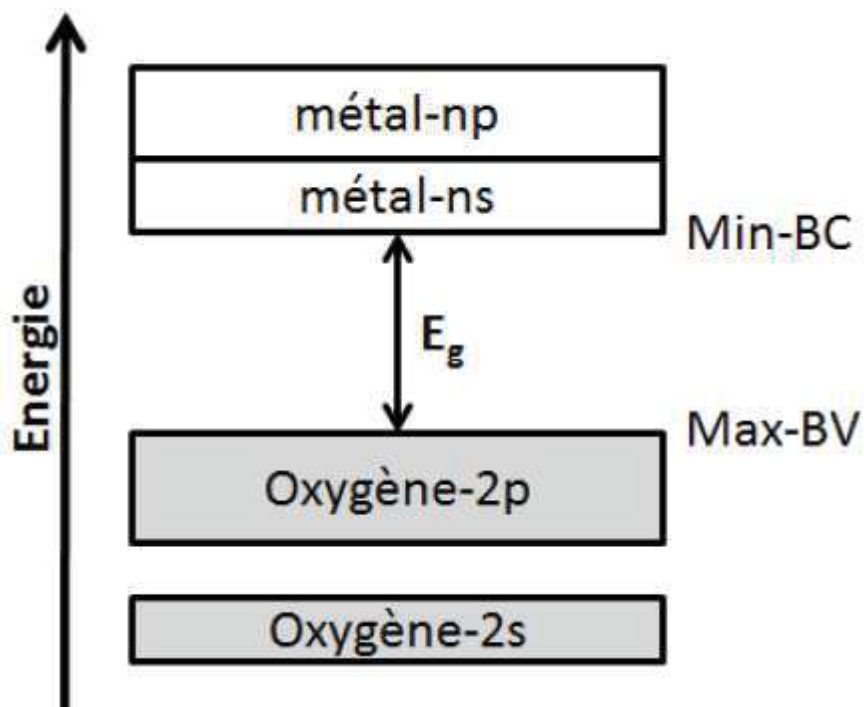


Figure I-2 : Représentation schématique des bandes énergétiques d'un oxyde métallique.

Le large gap assure la transparence de l'oxyde métallique, mais l'existence d'une conduction électrique est quasi-impossible dans cet état. Cependant, par un dopage adapté, on peut introduire des niveaux énergétiques riches en électrons et proches du Min-BC, ce qui permet au niveau de Fermi (E_F), qui est le plus haut niveau d'énergie occupé par des électrons au zéro absolu (0 K), de se rapprocher de la BC, voire même se mettre à l'intérieur de cette bande lorsque le taux de dopage est élevé, ce qui enrichit la BC en électrons libres et rend l'OM conducteur pour obtenir un OTC.

Dans le cas d'un OM non dopé, le niveau de Fermi est situé au milieu du gap. Après l'introduction d'une faible densité de donneurs par un faible dopage, un niveau donneur va se former juste en dessous de la bande de conduction en modifiant le système par des répartitions électrons trous du dopant, et là le niveau de fermi va se positionner entre le niveau donneur et la BC. En augmentant la densité de porteurs, les orbitales du donneur fusionnent avec la BC. Théoriquement, cette fusion aura lieu à une certaine densité électronique critique (n_c) de

porteurs libres, dont la grandeur peut être estimée par le critère de Mott (Mott's criteria) [30,31] sous la forme suivante :

$$n_c^{1/3} \times a \approx 0,25 \quad (\text{I-1})$$

Où a est le rayon effectif de Bohr.

Cette densité critique a été calculée par I. Hamberg et C. G. Granqvist [32] pour l' In_2O_3 , elle vaut $n_c \approx 6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. En général, la densité de porteurs dans les OTCs est de l'ordre de 10^{21} cm^{-3} . Au-delà de cette densité, un gaz d'électrons totalement libres sera associé à la BC de l'OM, et ces électrons libres vont participer à la conduction de l'oxyde métallique qui devient un OTC.

Beaucoup de travaux dans le domaine des OTCs se concentrent sur l'optimisation du dopage pour améliorer les propriétés physiques de ces matériaux ; l' In_2O_3 , le ZnO et le SnO_2 , sont les oxydes les plus étudiés dans la littérature. Par exemple, l'oxyde d'indium peut être dopé par du titane (Ti) [33] et du molybdène (Mo) [34], l'oxyde de zinc, ZnO, peut être dopé avec de nombreux éléments comme l'In [35], l'Al, le Sn [36] et le Ga [37]. De même, le SnO_2 peut être dopé avec des éléments comme l'antimoine (Sb) [38], le fer (Fe), le cobalt (Co) et le niobium (Nb) [39]. On trouve encore des études sur le co-dopage des oxydes métalliques comme par exemple le co-dopage Al-Ti [40] et Al-K [41] du ZnO.

I-2-b) Propriétés électriques

La conductivité électrique σ est le produit de la densité de porteurs de charge n (cm^{-3}), de la mobilité μ ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) de ces porteurs et de la charge électrique élémentaire de l'électron e (C). La résistivité ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$) est définie comme étant l'inverse de la conductivité.

$$\sigma = n\mu e = \frac{1}{\rho} \quad (\text{I-2})$$

La résistance électrique R d'une surface conductrice est donnée par la relation suivante :

$$R = \rho \frac{L}{S} = \rho \frac{L}{ld} \quad (\text{I-3})$$

Où L est la longueur de l'échantillon, S sa section, l sa largeur et d son épaisseur.

Lorsque la longueur et la largeur sont égales ($L=l$), on définit la résistance carrée R_{\square} qui, au niveau des dimensions de la couche, ne dépend que de l'épaisseur mais ne nécessite pas la connaissance de cette dernière, puisque c'est simplement une mesure de tension sur courant (V/I), à une constante donnée près (K). La résistance carrée est une propriété électrique

importante et est très utilisée dans le domaine des OTCs, elle est exprimée en Ω/\square selon l'équation suivante :

$$R_{\square} = K \frac{V}{l} = \frac{\rho}{d} \quad (\text{I-4})$$

La conductivité d'un OTC peut être augmentée en augmentant le nombre de porteurs de charge libres n (équation I.1). Une telle augmentation peut être atteinte par un dopage approprié. La mobilité est un paramètre très important, mais, on ne peut pas la contrôler directement pour augmenter la conductivité parce qu'elle dépend des mécanismes de diffusion des porteurs libres. La diffusion coulombienne par les impuretés ionisées, qui sont les donneurs à partir desquels les électrons libres ont été produits à l'origine, est le mécanisme le plus dominant. L'interaction coulombienne de ces impuretés ionisées avec les électrons libres est à l'origine d'une diffusion intrinsèque qui fixe une limite supérieure à la mobilité des électrons libres, et par conséquent, elle fixe une limite supérieure à la conductivité [42].

I-2-c) Propriétés optiques

La transmission est la propriété optique la plus importante qui détermine la qualité d'un OTC. Elle est constituée d'une fenêtre optique qui couvre une grande partie du spectre visible. Par définition, la transmission est le rapport entre l'intensité de la lumière incidente sur une surface et l'intensité de la lumière transmise à travers cette surface. Une représentation typique du spectre de transmission d'un OTC est présentée dans la Figure I-3.

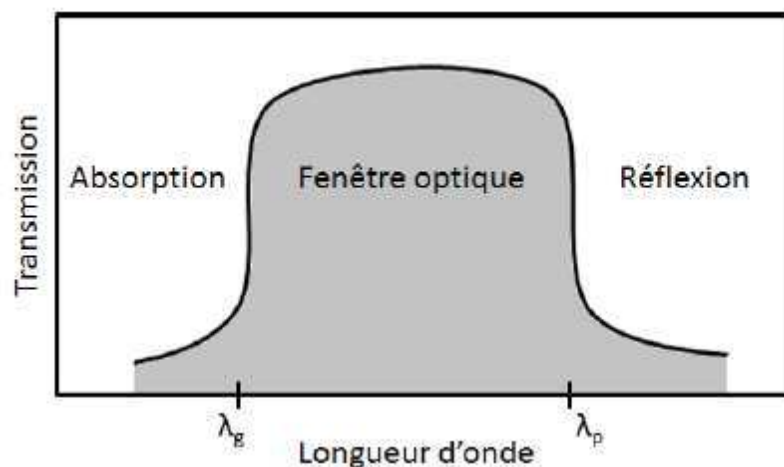


Figure I-3 : Représentation typique du spectre de transmission d'un OTC.

L'énergie d'un photon incident dans le vide est reliée à la longueur d'onde par la relation suivante :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{I-5})$$

avec h la constante de Planck ($6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s), ν la fréquence, λ la longueur d'onde et c la célérité de la lumière ($3 \cdot 10^8$ m/s).

Comme on peut le voir sur la figure, la transmission d'un OTC est limitée par deux longueurs d'onde (λ_g et λ_p). λ_g est la longueur d'onde correspondante au gap de l'OTC. Les photons incidents portant une énergie égale ou inférieure à celle du gap ($\lambda \leq \lambda_g$) seront absorbés par des électrons de la BV qui passent dans la BC, ce qui explique l'absorption dominée à faible longueur d'onde dans le domaine du proche ultraviolet (UV). Pour les longueurs d'onde dans le domaine du proche infrarouge (IR), la lumière incidente est réfléchie à partir d'une longueur d'onde λ_p appelée souvent « longueur d'onde plasma ». À cette longueur d'onde, une résonance se produit entre le rayonnement électromagnétique incident et l'oscillation de plasma des électrons libres dans la bande de conduction de l'OTC. Ce phénomène peut être décrit par la théorie classique des électrons libres de Drude [43]. Le plasma des électrons libres oscille à une pulsation plasma ω_p suivant la relation suivante :

$$\omega_p = \frac{2\pi c}{\lambda_p} = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 \epsilon_r m^*}} \quad (\text{I-6})$$

avec, ϵ_0 : permittivité du vide.

ϵ_r : permittivité relative du matériau.

m^* : masse effective de l'électron dans le matériau.

Cette relation montre la corrélation des propriétés optiques et électriques des OTC. La fréquence de résonance va augmenter en augmentant la densité de porteurs de charge (n), ce qui va diminuer la largeur de la fenêtre optique. Pour cela, un bon compromis entre transparence à la lumière visible et bonne conductivité électrique est toujours demandé dans la fabrication des OTCs. La longueur d'onde plasma de l'ITO peut varier entre 1,7 μm et 4 μm [44] et celle du ZnO:Al est de l'ordre de 1,6 μm [45].

Dans le domaine transparent où $\lambda_g \leq \lambda \leq \lambda_p$, la transmission (T) peut être donnée approximativement sous la forme suivante [46] :

$$T = e^{-\alpha d} \quad (\text{I-7})$$

avec α le coefficient d'absorption relié à la longueur d'onde par la relation suivante :

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (\text{I-8})$$

où k est appelé le coefficient d'extinction, et correspond à la perte d'énergie d'un rayonnement électromagnétique traversant le matériau.

Le gap optique direct (E_g) d'un OTC peut être déterminé à partir de la relation de Tauc [46-48]

$$\alpha h\nu \propto (h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I-9})$$

En traçant $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$, l'intersection de l'extrapolation linéaire de l'allure de la courbe avec l'axe des abscisses ($h\nu$) correspond à l'énergie gap (E_g) de l'OTC pour les transitions directes permises. α est déterminé à partir des données de la transmission en utilisant l'équation (I.7).

I-2-d) Propriétés générales

Des propriétés électrique et optique optimales sont nécessaires pour toutes les applications qui utilisent les électrodes transparentes et conductrices. Dans le cas idéal, la transmission optique et la conductivité électrique doivent atteindre les plus grandes valeurs possibles.

En 1976, G. Haacke [49] a défini une figure de mérite (ϕ_{TC}) pour évaluer la qualité d'un OTC de telle manière que la coexistence de la transparence et de la conductivité réponde les contraintes des applications. Elle est donnée par l'équation suivante :

$$\phi_{TC} = \frac{T^{10}}{R_{\square}} = \sigma d e^{-10\alpha d} \quad (\text{I-10})$$

Un maximum de transmission et une faible résistance carrée sont nécessaires pour maximiser cette figure de mérite. Une valeur maximale de ϕ_{TC} est atteinte lorsque $\partial\phi_{TC}/\partial d=0$, donc l'épaisseur maximale de la couche, qui maximise la figure de mérite, sera $d_{\max}=1/10\alpha$. En remplaçant d_{\max} dans l'équation (I.7) on obtient $T=0,9$ (la transmission optique lorsque ϕ_{TC} est maximale), qui est une transmission idéale pour les applications des OTCs.

La transmission et la conductivité sont les propriétés les plus importantes pour choisir un OTC. Cependant, un OTC est encore choisi selon d'autres critères tels que le travail de sortie, les stabilités thermique et chimique, la dureté mécanique, la température minimale de dépôt, l'aptitude à la gravure, la toxicité, le coût de fabrication et l'abondance [50]. Il est à noter que le travail de sortie qui est l'énergie minimale nécessaire pour arracher un électron est de l'ordre de 4,5 eV à 4,8 eV pour des OTCs comme le ZnO:Al et l'ITO [51,52].

II) Convertisseurs photovoltaïque

II-1) Concept de base de la cellule photovoltaïque – interaction photon-électron

La conversion photovoltaïque est une conséquence de l'effet photoélectrique, qui est l'interaction des photons avec la matière, pendant laquelle les photons sont absorbés, cédant leur énergie aux électrons de cette matière. On peut différencier *l'effet photoélectrique* externe lors que des électrons sous l'action des photons sont expulsés du milieu, de *l'effet photoélectrique* interne, s'ils ne l'ont pas été. A cause des principes de conservation d'énergie et d'impulsion, l'électron libre ne peut absorber un photon : l'effet photoélectrique est possible seulement pour les électrons liés ou pour les électrons des solides cristallins soumis à un champ périodique dans l'espace. Si on cherche à créer un courant électrique à partir de l'absorption des rayons lumineux, on a d'abord intérêt à perdre le moins d'électrons possible ; les électrons éjectés hors de la matière sont difficiles à récupérer ; on s'orientera donc vers l'effet photoélectrique interne.

Lorsque $T \rightarrow 0^\circ\text{K}$, la théorie des bandes des solides, fondée principalement sur la périodicité du champ cristallin, considère (figure I-4) :

- ❖– la dernière bande saturée en électrons ou bande de valence (notée **BV**), et son maximum E_V toujours en $\vec{k}=0$ (\vec{k} vecteur d'onde associée à une particule) ;
- ❖– la bande partiellement ou complètement vide d'électrons, ou bande de conduction (notée **BC**), dans laquelle les niveaux d'énergie correspondent à ceux des électrons périphériques (mise en commun des atomes ou des ions isolés) et son minimum E_C .

S'il existe des électrons dans la bande de conduction, le matériau est conducteur ; sinon, c'est ou un semiconducteur, ou un isolant. La frontière entre semiconducteur et isolant, non nette, repose sur la largeur de la bande interdite $E_G = E_C - E_V$ ou « gap » ; en général, on admet pour les isolants $E_G > 5 \text{ eV}$.

Lorsque $T \rightarrow 0^\circ\text{K}$ dans un métal, le niveau de Fermi $E_F(0)$ se trouve toujours dans la bande de conduction, et les électrons de cette bande suffisent pour expliquer le courant électrique ; dans un semiconducteur ou dans un isolant, $E_F(0)$ est dans la bande interdite.

Dans un semiconducteur intrinsèque, $E_F(0)$ est au milieu du gap (figure I-4), et a priori il n'y a pas d'électrons dans la bande de conduction **BC** ; un électron y arrivant, venant de la bande de valence **BV**, laisse dans cette dernière bande une lacune ou trou, pseudo-particule chargée positivement. Si la température est suffisante, l'agitation thermique pourra provoquer ces transitions et deux types de conduction, dès lors, vont se manifester : la conduction au niveau

de **BC**, par les électrons, et celle au niveau de **BV**, par sauts d'électrons d'un trou à l'autre, qu'on peut simuler comme se faisant par trous se déplaçant en sens inverse.

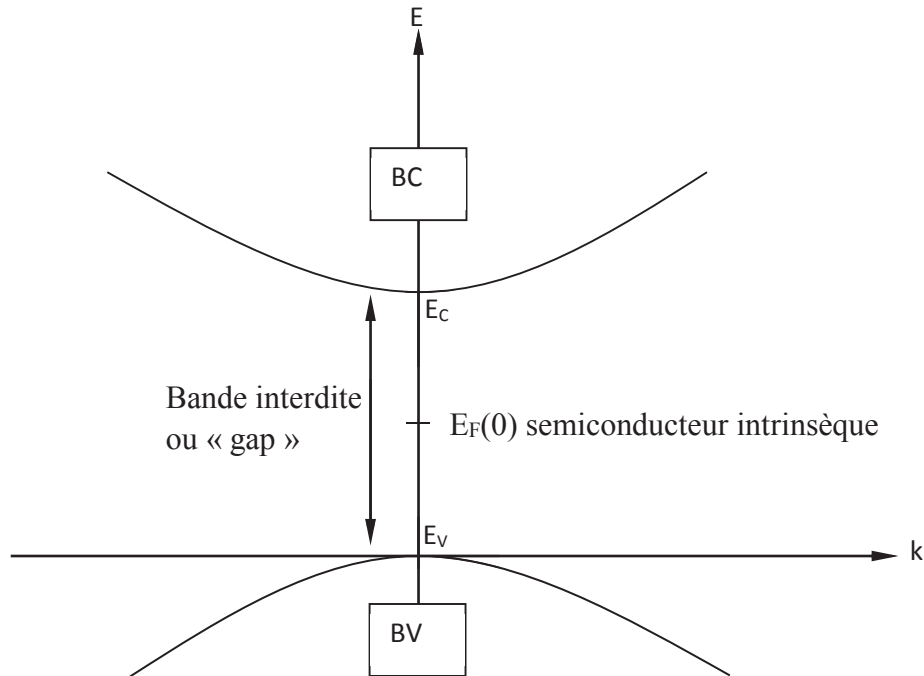


Figure (I-4): Schéma de bande de valence, de conduction, et interdite d'un semiconducteur.

II-2) Absorption – Génération optique de paires électron-trou

Une intensité incidente $I_i(\lambda)$ sur une surface de coefficient de réflexion $r(\lambda)$ est absorbée et devient, à une profondeur x , selon la loi de Bouguer-Lambert :

$$I(\lambda, x) = I_i(\lambda)[1 - r(\lambda)]\exp[-\alpha(\lambda)x] = I(\lambda, 0)\exp[-\alpha(\lambda)x] \quad (\text{I-11})$$

ou encore, le flux incident de photons de longueur d'onde λ , $q_i(\lambda)$, devient à la profondeur x le flux $q(\lambda, x)$ selon :

$$q(\lambda, x) = q_i(\lambda)[1 - r(\lambda)]\exp[-\alpha(\lambda)x] = q(\lambda, 0)\exp[-\alpha(\lambda)x] \quad (\text{I-12})$$

On définit le taux d'absorption volumique des photons $A(\lambda, x)$ (photons/cm³/s) par :

$$A(\lambda, x) = -\frac{\partial q(\lambda, x)}{\partial x} = \alpha(\lambda)q(\lambda, x) \quad (\text{I-3})$$

Pour qu'il y ait génération optique de paires électron-trou, c'est à dire passage d'électrons de **BV** à **BC** provoqué par des ondes électromagnétiques, il faut que les photons soient d'énergie $\geq E_G$; c'est l'absorption intrinsèque, directe sans contribution de phonons,

indirecte sinon. Cette dernière, à cause des phonons, est moins probable que la précédente, génère moins de paires électron-trou et rend souvent le milieu plus transparent aux rayons, mais sans forcément, comme c'est le cas bien connu du germanium, à cause du gap direct au-delà du gap indirect qu'il présente. Si $E_{\text{photon}} < E_G$, le matériau est pratiquement transparent ; toutefois, il existe d'autres types d'absorption optique : impureté (absorption extrinsèque), porteurs libres, réseau (phonons), paires électron-trou liées ou excitons, etc.

De plus, comme les principales radiations exploitables du spectre solaire sont situées dans le visible et le proche infrarouge, (entre $0,4 \mu\text{m}$ et $1,6 \mu\text{m}$) [53], on comprend facilement que les seules transitions possibles auront des énergies comprises entre $0,7 \text{ eV}$ et 3 eV , ce qui conduira à privilégier les matériaux semiconducteurs dont le gap se situe dans cette gamme d'énergie.

Evidemment, $\alpha(\lambda)$ variera avec le type d'absorption, selon son importance. D'autre part, on établit un rapport entre le nombre de paires électron-trou générées et le nombre de photons absorbés : c'est le rendement quantique $\gamma(\lambda, x)$. Soit, en x , $g(\lambda, x)$ le taux de génération volumique de paires pour une onde monochromatique, on a :

$$\frac{g(\lambda, x)}{\gamma(\lambda, x)} = A(\lambda, x) = \alpha(\lambda)q(\lambda, x) \quad (\text{I-14})$$

Des photons absorbés pourront générer ainsi des paires électron-trou, provoquant l'effet photovoltaïque dans des conditions appropriées. La génération optique de paires électron-trou est certainement le phénomène le plus important sur lequel repose le fonctionnement des photopiles ; et, le taux de génération volumique $g(\lambda, x)$, étant proportionnel à $\alpha(\lambda)$, ce dernier sera donc un paramètre extrêmement important en conversion photovoltaïque.

II-3) Recombinaisons

Lors d'une génération de paires électron-trou, il faut aussi considérer le processus inverse, ou recombinaison des paires électron-trou, permettant de définir les *taux de recombinaison* R_n pour les électrons, R_p pour les trous, par :

$$R_{n,p} = \frac{\Delta n, p}{\tau_{n,p}} \quad (\text{I-15})$$

$\Delta n, p = n, p - n_e, p_e$ densité de porteurs générés, n_e, p_e densité à l'équilibre, $\tau_{n,p}$ durée de vie de ces porteurs. L'intensité du courant délivré par la photopile y est étroitement liée. Nous verrons d'autre part que le carré de la longueur de diffusion y est proportionnel.

II-3-1) Recombinaison en surface :

La surface est la limite de la périodicité : rien qu'à ce titre, c'est une zone de défaut par rapport au cristal. Cette surface en créant une frontière très nette et très abrupte fait que les porteurs ont moins d'espace dans cette zone pour se déplacer qu'à l'intérieur, donc y ont plus tendance à se recombiner qu'en volume ; de plus, elle subit divers traitement physique et/ou chimique. La concentration en porteurs générés est jusqu'à une certaine profondeur à partir de cette surface fonction croissante de x , puis décroissante. Dans un semiconducteur de type N par exemple, ceci provoque un courant de diffusion des trous au voisinage de la surface, de densité

$$eD_p \left(\frac{\partial \Delta p(x)}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (D_p \text{ constante de diffusion, } \Delta p(x) = p(x) - p_e, p_e \text{ concentration à l'équilibre}).$$

En la divisant $e \Delta p(x)$, on définit la vitesse de recombinaison en surface V_{RS} (habituellement en cm/s) :

$$V_{RS} = \frac{D_p}{\Delta p(x)} \left(\frac{\partial \Delta p(x)}{\partial x} \right)_{x=0} \quad \text{(I-16)}$$

De même, $\Delta p(x)$ étant décroissante à partir d'un certain point, il y aura diffusion des trous dans l'autre sens, vers l'intérieur, à partir de cet extremum. Dans le cas des semiconducteurs polycristallins, une vitesse de recombinaison au niveau des joints de grain se manifesterait aussi. Des techniques de passivation toutefois permettent de diminuer ces différentes vitesses de recombinaison.

Si le taux d'absorption α est élevé, V_{RS} est aussi élevée, car la génération des paires électron-trou se fait dans une zone très mince, de plus en plus proche de la surface ; la jonction devra être très proche de la surface. Il faudra donc protéger les paires générées contre cette recombinaison en surface.

II-3-2) Recombinaisons en volume :

Citons rapidement :

- ❖ – *La recombinaison radiative* (émission spontanée) ;
- ❖ – *La recombinaison Auger* : l'énergie fournie au système par la recombinaison, au lieu d'être rayonnée, est transmise à un électron de la bande de conduction ou de valence, qui passe à un niveau supérieur ;
- ❖ – *La recombinaison indirecte par l'intermédiaire d'un niveau profond* : un électron et un trou passent à un niveau profond et s'y recombinent.

II-4) Fonctionnement d'une cellule photovoltaïque :

Une cellule photovoltaïque est un dispositif qui permet de transformer l'énergie solaire en énergie électrique. Cette transformation est basée sur les trois mécanismes suivants :

- absorption des photons (dont l'énergie est supérieure au gap) par le matériau constituant le dispositif.
- conversion de l'énergie du photon en énergie électrique, ce qui correspond à la création de paires électron-trou dans le matériau s-c.
- collecte des particules générées dans le dispositif.

Le matériau constituant la cellule photovoltaïque doit donc posséder deux niveaux d'énergie et être assez conducteur pour permettre l'écoulement du courant d'où l'intérêt des S-C pour l'industrie photovoltaïque.

Afin de collecter les particules photo-générées, un champ électrique crée à cause de la jonction P-N permettant de dissocier les paires électron-trou créées est nécessaire.

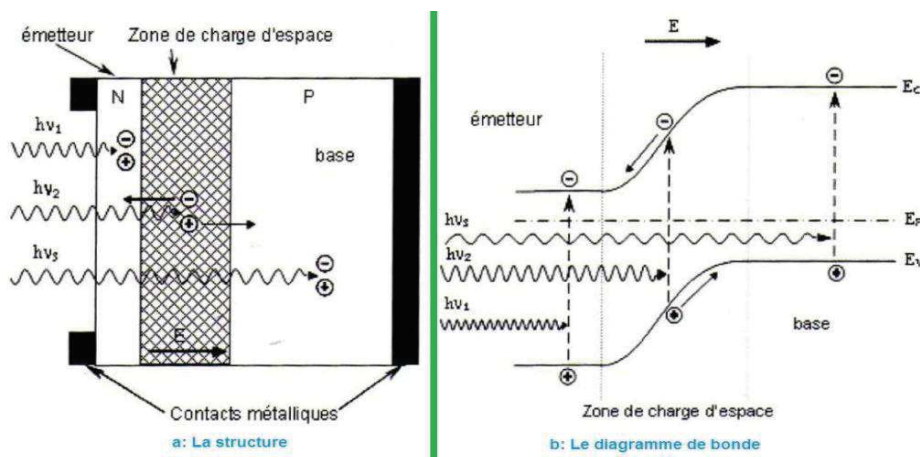


Figure (1-5): Structure(a), et Diagramme de Bande(b) d'une Cellule Photovoltaïque.

(Les dimensions respectives des différentes zones ne sont pas respectées)

Les photons incidents créent des porteurs dans les zones N, P et dans la zone de charge d'espace (ZCE). Les photo-porteurs auront un comportement différent suivant la région :

- dans N ou P, les porteurs minoritaires qui atteignent la ZCE sont envoyés par le champ électrique dans la zone P (pour les trous) ou dans la zone N (pour les électrons) où ils seront majoritaires. On aura un photo-courant de diffusion.
- dans la ZCE les paires électron-trou créées par les photons incidents sont dissociées par le champ électrique interne ; les électrons vont aller vers la région N, et les trous vers la région P. On aura un photo-courant de génération.

La somme des deux courants précédents donnent le photo-courant I_{ph} , qu'il est proportionnel à l'intensité lumineuse [54].

II-5) Caractéristiques électriques d'une cellule photovoltaïque :

Le courant délivré sur une charge par une cellule photovoltaïque éclairée s'écrit :

$$I(V) = I_{ph} - I_{obs}(V) \quad (\text{I-17})$$

avec : I_{ph} : densité de courant photogénéré et I_{obs} : densité de courant d'obscurité $= I_s (e^{\frac{qV}{kT}} - 1)$.

Pour une cellule photovoltaïque idéale, l'équation (I-17) peut être écrite sous la forme suivante :

$$I(V) = I_{ph} - I_s (e^{\frac{qV}{kT}} - 1) \quad (\text{I-18})$$

avec : I_s : courant de saturation de la diode, q : charge élémentaire, k : constante de Boltzmann, T : température.

Ainsi, dans une cellule photovoltaïque, deux courants s'opposent : le courant d'éclairement et un courant de diode appelé courant d'obscurité qui résulte de la polarisation du composant. La caractéristique d'une cellule sous obscurité est identique à celle d'une diode. Sous éclairage, la caractéristique a l'allure présentée sur la figure (I-6).

A partir de la caractéristique $I(V)$ de la cellule photovoltaïque, on définit les paramètres électriques propres à la cellule et notamment :

I_{CC} : courant de court-circuit (obtenu pour $V=0$) ;

V_{CO} : tension en circuit ouvert (obtenu pour $I=0$) ;

I_m : courant à la puissance maximale de fonctionnement de la cellule photovoltaïque ;

V_m : tension à la puissance maximale de fonctionnement de la cellule photovoltaïque ;

η : rendement de conversion ;

FF : facteur de forme de la cellule.

$\eta = (\text{Puissance électrique maximale fournie}) / (\text{Puissance solaire incidente})$:

$$\eta = \frac{V_m I_m}{P_i S} = \frac{FF V_{co} I_{cc}}{P_i S} \quad (\text{I-19})$$

avec P_i : puissance d'éclairement reçue par unité de surface ; S : surface de la cellule photovoltaïque.

FF = (Puissance maximale délivrée sur la charge) / ($V_{co} \cdot I_{cc}$) :

$$FF = \frac{V_m I_m}{V_{co} I_{cc}} \quad (\text{I-20})$$

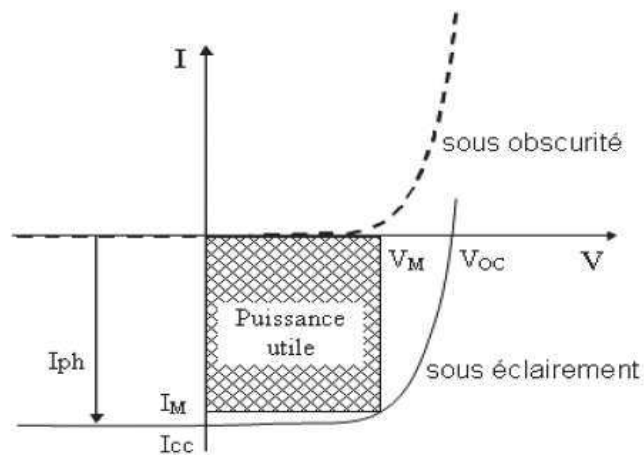


Figure (I-6) : Caractéristiques $I=f(V)$ sous obscurité et sous éclairage d'une cellule photovoltaïque.

II-6) Schéma électrique équivalent d'une cellule photovoltaïque :

La figure I-6 donne un modèle électrique de la cellule photovoltaïque prenant en compte les différents facteurs limitatifs. Dans cette figure, on retrouve le générateur de courant I_{ph} , correspondant au courant photogénéré, des résistances série et parallèle (R_s et R_{sh}) et une diode D .

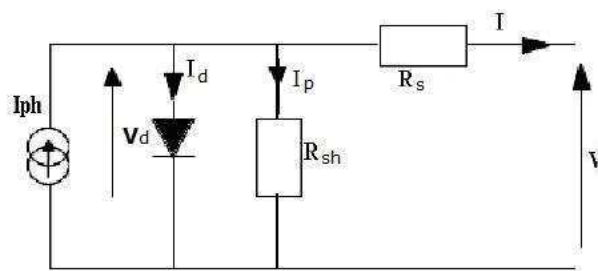


Figure (I-7): Schéma électrique équivalent d'une cellule photovoltaïque

La résistance série R_s est due à la résistivité des différentes couches de la cellule : émetteur, base et contacts métalliques (en particulier leur interface avec le semiconducteur). Ce terme doit idéalement être le plus faible possible pour limiter son influence sur le courant de la cellule. Ceci peut être réalisé en optimisant le contact métal/semiconducteur, et en diminuant la

résistivité du matériau utilisé. Cependant, un dopage trop élevé entraîne une augmentation de la recombinaison des porteurs.

La résistance parallèle ou de court-circuit R_{sh} traduit quant à elle, la présence d'un courant de fuite à travers la structure, causé par un défaut interne ou sur les bords. Ceci est le cas lorsque la diffusion des contacts métalliques à haute température perce l'émetteur. Elle peut aussi être due à un court-circuit sur les bords de la cellule. Cette valeur devra être la plus élevée possible.

L'observation de la figure (I-7) nous conduit à modifier l'équation courant/tension (I-17) de la cellule photovoltaïque pour obtenir :

$$I = I_{ph} - I_d - I_p \quad (\text{I-21})$$

La caractéristique électrique d'une diode est donnée par : $I_d = I_s \left(e^{\frac{V_d}{V_T}} - 1 \right)$, $V_T = \frac{kT}{q}$

D'où :

$$I = I_{ph} - I_s \left(e^{\frac{V_d}{V_T}} - 1 \right) - \frac{V_d}{R_{sh}} \quad (\text{I-22})$$

$$I = I_{ph} - I_s \left(e^{\frac{V + R_s I}{V_T}} - 1 \right) - \frac{V + R_s I}{R_{sh}} \quad (\text{I-23})$$

II-7) Structure des cellules photovoltaïques :

II-7-1) Le silicium comme matériau de base pour le photovoltaïque :

L'industrie photovoltaïque est concentrée à plus de 90% sur l'utilisation du silicium comme matériau de base [55]. Ce semiconducteur présente en effet, différents avantages : il est abondant à la surface du globe car facilement extrait à partir du sable ; il n'est pas toxique comme certains semiconducteurs III-V ; il possède un oxyde naturel (SiO_2) présentant d'excellentes propriétés électroniques et il peut se doper facilement (avec le phosphore ou le bore). Son seul véritable inconvénient est son gap indirect à 1,1 eV. Ceci entraîne une absorption du rayonnement plus faible qu'avec un matériau à gap direct : pour absorber 90% du spectre solaire, il faudra utiliser une épaisseur de 100 μm pour le silicium, alors que seulement 1 μm de GaAs suffit. De plus, la largeur de bande interdite du silicium fait qu'il n'est pas le mieux adapté pour capter la part optimale du spectre solaire (entre 1 et 1,7 eV) : le GaAs, avec une largeur de bande interdite de 1,38 eV, permet d'offrir à des rendements théoriques plus élevés.

II-7-2) Les constituants de base d'une cellule photovoltaïque :

Bien que différentes structures soient envisageables pour l'élaboration des cellules photovoltaïques, des parties similaires sont présentes dans chaque composant. La structure d'une cellule photovoltaïque en silicium texturé en surface est présentée sur la figure (I-8).

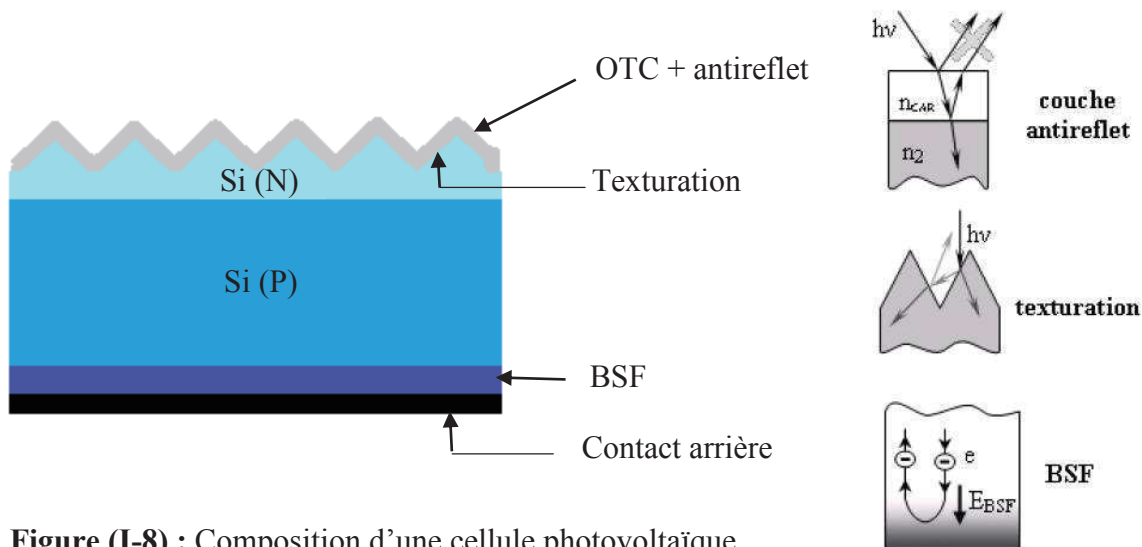


Figure (I-8) : Composition d'une cellule photovoltaïque.

Couche antireflet

Pour minimiser la réflexion de la lumière, une couche antireflet (CAR) est utilisée. Le principe d'action des couches antireflet est basé sur l'interférence des faisceaux lumineux dans les couches diélectriques minces (voir insertion sur la figure I-8). Si l'épaisseur de la couche diélectrique est égale à :

$$d_{CAR} = \frac{(2N+1)\lambda}{4n_{car}}, \quad N=0, 1, 2, 3, \dots \quad (I.8)$$

on obtiendra l'annulation des faisceaux réfléchis à l'interface air/CAR et CAR/semiconducteur. Pour les cellules photovoltaïques à haut rendement, une double couche antireflet est utilisée (avec deux diélectriques différents).

Différentes CAR sont utilisées en photovoltaïque : ZnO, TiO₂, SiO₂, ZnS, MgF₂, SiN_x, etc [56].

Texturation de la surface :

La texturation du silicium est utilisée pour diminuer la réflectivité de la surface de la cellule. Cette opération vise à développer en surface un relief micrométrique, généralement de forme pyramidale. La longueur d'onde de la lumière incidente étant inférieure aux dimensions des structures ainsi réalisées, les rayons incidents suivent les lois de l'optique géométrique.

L'insertion sur la figure I-8 présente le principe de réflexions multiples propre à la texturation. Le relief de la surface entraîne une baisse de la réflexion de la face avant : un rayon arrivant à incidence normale (par rapport au plan de la cellule) sur une pyramide sera réfléchi sur la face d'une pyramide adjacente, cette double réflexion sur les pyramides diminue le coefficient de réflexion totale, qui ne vaut plus R mais environ R^2 . D'autre part, un rayon d'incidence normale sera transmis dans la cellule avec un angle de réfraction θ différent de 0° . Le trajet de ce rayon au sein du silicium sera donc augmenté d'un facteur $1/\sin\theta$ par rapport au cas d'une surface plane et perpendiculaire à l'éclairement, ce qui aura pour effet d'augmenter la part de photons absorbés par le matériau. Pour finir, la texturation de la surface entraîne un piégeage plus important de la lumière pénétrant dans la cellule. Sur la face arrière de la cellule, il existe un angle d'incidence critique θ_c à partir duquel le rayon est totalement réfléchi et prolonge son trajet au sein du semiconducteur, augmentant là aussi l'absorption des photons. En appliquant la loi de Descartes, on trouve que cet angle vaut environ 17° dans le cas du silicium dans l'air. Ce phénomène est particulièrement important dans le cas des cellules de faible épaisseur, et peut être renforcé par une texturation de la face arrière et/ou une couche antireflet sur cette même face.

Différents procédés sont utilisés pour texturer la surface du silicium : attaques chimiques de la surface (KOH, NaOH, [57] acides [58]), texturation mécanique [59] (laminage à froid sous un peigne dentelé), texturation laser [60].

BSF :

Le champ électrique arrière (BSF : Back Surface Field) consiste à créer une barrière de potentiel (par exemple, jonction p^+-p) sur la face arrière de la cellule pour assurer une passivation. La barrière de potentiel induite par la différence de niveau de dopage entre la base et le BSF tend à confiner les porteurs minoritaires dans la base (voir l'insertion sur la figure I-8). Ceux-ci sont donc tenus à l'écart de la face arrière qui est caractérisée par une vitesse de recombinaison très élevée. Le BSF fait encore l'objet de nombreuses recherches car l'épaisseur des plaques est constamment réduite afin de réaliser une économie de matière première et le silicium multicristallin présente désormais des longueurs de diffusion des porteurs minoritaires élevées (environ $200\ \mu\text{m}$ pour le modèle Polix).

Généralités sur le composé ZnO

I) Propriétés de l'oxyde de zinc :

L'oxyde de zinc a été connu dans son état naturel sous le nom zincite. L'oxyde de zinc fut connu en Europe bien avant le métal.

Pendant de nombreuses années, les principales applications de l'oxyde de zinc se sont situées dans les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique. Actuellement de nouvelles voies de recherches en optoélectronique suscitent un très vif intérêt pour ce matériau. Vue ces propriétés optique et électrique intéressantes, l'oxyde de Zinc se présente comme un bon candidat pour des fenêtres transparentes conductrices. En effet, il possède des propriétés optiques très intéressantes car de par son gap élevé (3.3 eV à l'ambiante), ce matériau est transparent aux photons possédant des longueurs d'onde dans le domaine du visible (400 – 800 nm). De plus, sa grande énergie de liaison excitonique (60 meV) pourrait conduire à des applications laser basées sur des effets de recombinaison des excitons à des températures mêmes supérieures à la température ambiante. Pour la seconde propriété (électrique), qui rend ce matériau attractif, réside dans sa capacité à conduire le courant. Cette propriété est assurée par l'existence de « défauts » liés aux atomes de zinc en position interstitielle et des lacunes d'oxygène ou par dopage. Ceci lui confère la possibilité d'être utilisées comme contact électrique pour récolter les photo-porteurs. Cette double fonctionnalité du ZnO wurtzite fait l'objet d'applications multiples dans les dispositifs optoélectroniques et surtout dans les composants photovoltaïques.

I-1) Propriétés cristallographiques de ZnO

Les semi-conducteurs II-VI cristallisent dans la structure zinc blende ou wurtzite. Ces deux types de structure sont formés de l'empilement de plans d'anions et de cations successifs de maille hexagonale. Cette structure permet des liaisons sp^3 de symétrie tétraédrique caractéristiques des liaisons covalentes des semi-conducteurs. Les semi-conducteurs II-VI sont formés d'anions A^{2-} ($A=O, S, Se, Te$) et de cations B^{2+} ($B=Zn, Cd, Hg$). Les composés ZnA et CdA sont semi-conducteurs.

On connaît actuellement trois phases cristallographiques différentes pour l'oxyde de zinc : la phase B4 (Wurtzite), la phase B3 (Blende) et la phase B1 (Rocksalt). La structure Wurtzite (hexagonale) est la structure thermodynamiquement stable à température ambiante. La structure Blende (cubique) est observée lorsque ZnO est déposé sur certains substrats de

symétrie cubique, La structure Rocksalt (NaCl) est obtenue lorsqu'une pression hydrostatique (10-15 GPa) est appliquée sur la structure Wurtzite.

A température et pression ambiante, le ZnO cristallise suivant une structure Wurtzite avec une maille hexagonale suivant le groupe d'espace $P63mc$ [61]. Cette structure est un empilement de doubles couches (Zn et O) compactes, selon la direction $[0002]$ appelée également l'axe c . Les paramètres de la maille élémentaire sont $a = 0.32496$ nm, $c = 0.52042$ nm et $\beta = 120^\circ$ [62], avec un rapport de $c/a=1.601$ qui est proche de celui d'une structure hexagonale compacte idéale ($c/a = 1.633$) (Figure I.2) [63]. Chaque atome de Zinc (en site tétraédrique) est entouré de quatre atomes d'oxygène et inversement. La coordinence 4 est typique des liaisons covalentes de type sp^3 .

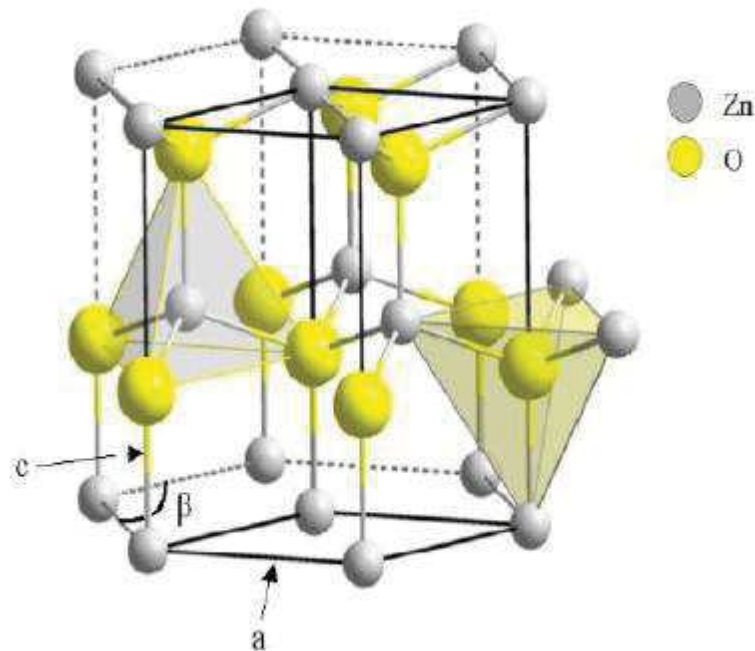


Figure II.1 Structure Wurtzite du ZnO montrant la coordination tétraédrique de Zn et O.

La maille hexagonale de la structure Wurtzite se caractérise par trois constantes de réseau \vec{a} , \vec{c} et \vec{u} ; a étant le côté d'un losange constituant la base, c le côté parallèle à l'axe \vec{c} et u est une coordonnée intérieure le long de cet axe [64]. Ces constantes déterminent la position relative des sous-réseaux de l'anion O^{2-} et du cation Zn^{2+} . La coordonnée u est définie par la relation suivante :

$$u = \frac{1}{4} + \frac{c^2}{4a^2}$$

D'après cette relation, on remarque que le paramètre u est sans dimension. La distance séparant les plans réticulaires d'indices (h,k,l) est donnée par la relation quadratique :

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

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

$$0,225 \leq \frac{R_a}{R_c} \leq 0,414$$

où R_a et R_c désignent respectivement le rayon de l'anion et celui du cation.

L'origine de cette condition provient des considérations suivantes :

→ Pour une structure hexagonale compacte (H.C.), on a :

$$R_a + R_c = \frac{3}{8}c$$

Avec

$$\frac{c}{a} = 2\sqrt{\frac{2}{3}}$$

Et

$$R_a < a$$

→ Comme la structure H.C dérive de la structure cubique à face centré (C.F.C.) de la blende, on a aussi $\frac{R_a}{R_c} = 0,414$

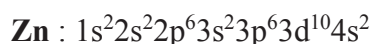
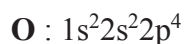
Dans le tableau II-1, on présente un récapitulatif des caractéristiques importantes de l'oxyde de zinc. D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion indiquées dans le tableau, on peut remarquer que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal [64], laissant des espaces vides de rayon 0,95 Å. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi qu'aux propriétés catalytiques et chimiques du solide [64].

Réseau	<i>Hexagonal Wurtzite</i>
Paramètres de mailles	$a = 3,2499 \text{ \AA}$ $c/a = 1,6019$ $c = 5,2060 \text{ \AA}$
Distance entre O^{2-} et Zn^{2+}. (les plus proches voisins)	Suivant l'axe c $d = 1,96 \text{ \AA}$ Suivant l'axe a $d = 1,98 \text{ \AA}$
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	<i>Liaison covalente</i> $Zn \text{ neutre} = 1,31 \text{ \AA}$; $O \text{ neutre} = 0,66 \text{ \AA}$ <i>Liaison ionique</i> $Zn^{2+} = 0,60 \text{ \AA}$; $O^{2-} = 1,38 \text{ \AA}$
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique	$Zn^{2+} = 0,74 \text{ \AA}$; $O^{2-} = 1,24 \text{ \AA}$

Tableau II-1 : Récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO

I-2- Structure électronique de bande

A l'état massif cristallin, l'oxyde de zinc de type Wurtzite est un semi-conducteur caractérisé par un écart énergétique important entre la bande de valence et la bande de conduction. La structure de bande de ZnO est discutée dans de nombreuses publications [65-71]. Les structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc sont :



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la zone de conduction du semi-conducteur du ZnO. La figure II.2 représente la structure de bande du ZnO non dopé. Il existe en réalité six bandes Γ résultantes des états 2p de l'oxygène, et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s du Zinc. La structure électronique de bandes montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point Γ .

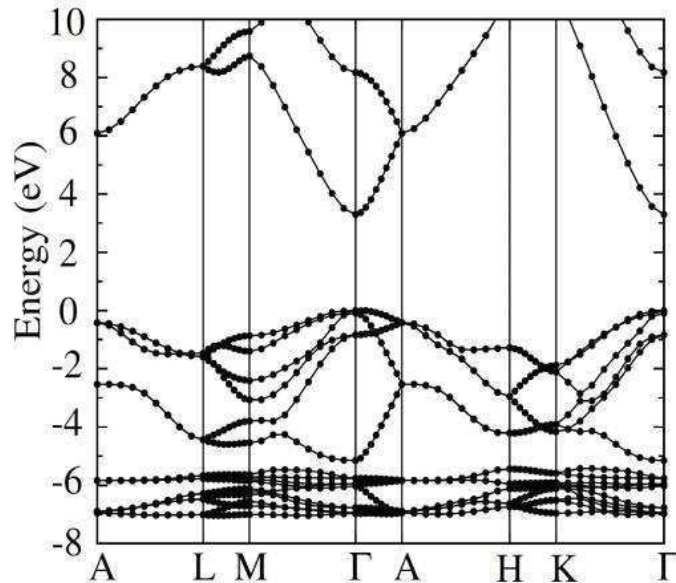


Figure II.2 Structure de bande du ZnO (la référence zéro correspond au maximum [73])

La largeur de la bande interdite du ZnO sous la forme cristalline massive est de l'ordre de 3.37 eV [72]. Ce qui correspond à un seuil d'absorption proche à l'ultraviolet d'environ 380 nm. Cette caractéristique de ZnO est très importante en optique puisqu'un électron dans la bande de conduction a la possibilité de se désexciter en émettant un photon UV. Une énergie supérieure ou égale à celle du gap peut créer un électron libre dans la bande de conduction en laissant derrière lui un trou dans la bande de valence. Ces deux particules sont liées par l'interaction de coulomb en formant une seule quasi-particule appelée l'exciton, d'une énergie estimée à 60 meV, cette énergie de liaison est supérieure à l'énergie thermique à 300 K qui est d'environ 25 meV, ce qui signifie que l'exciton ne sera pas annihilé thermiquement.

I-3) Propriétés optiques et luminescence

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 dans 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. Dans le cas contraire, le matériau est un métal. Pour les semiconducteurs, 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 contribution repère le front de 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 bande interdite.

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 [74]. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,70 et 2,20 suivant les auteurs [75,76]. L'amélioration de la stoechiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [77,78]. L'oxyde de zinc dopé entre dans la classe des oxydes transparents conducteurs dits TCO (Transparent Conducteur Oxyde). Très peu dopé, il peut être utilisé en luminescence. Sous l'action d'un faisceau lumineux de forte énergie ($E > 3,4$ eV) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons ; ce phénomène correspond à la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de photoluminescence ont été observées : elles vont du proche UV (350 nm), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de 550 nm). Dans les couches minces stoechiométriques de ZnO, la luminescence visible est due aux défauts qui sont liés aux émissions des niveaux profonds, tels que les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène [79].

Fons et al. [80] 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. Comme la luminescence dépend du dopage du matériau, on utilise cette propriété dans les dispositifs optoélectroniques comme les écrans à tubes cathodiques, les diodes électroluminescentes pour l'affichage couleur, la signalisation ou l'éclairage. Récemment, l'émission des films de ZnO a été étudiée intensivement en raison de l'efficacité élevée de sa luminescence, de son caractère non ohmique et de sa grande énergie de liaison d'excitation (60meV) [81].

I-4) Propriétés électriques :

D'une manière générale, l'oxyde de zinc non dopé est considéré comme un semi-conducteur de type n. Il est possible de modifier la résistivité électrique de l'oxyde de zinc par dopage, en introduisant des atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou en créant des lacunes d'oxygène. Ces interstitiels de zinc et ces lacunes d'oxygène ainsi créés, se comportent comme des donneurs d'électrons, et conduisent à une diminution de la résistivité électrique du matériau [82]. Les valeurs de la résistivité électrique de l'oxyde de zinc en couche mince se situent dans une gamme de 10^{-4} - 10^9 $\Omega\cdot\text{cm}$ [83,84]. Ces valeurs sont très dépendantes des paramètres technologiques et en particulier des traitements thermiques. X.L. Xu et *al.* [83] et T.K. Subramanyam et *al.* [84] ont montré une évolution différente de la résistivité électrique du ZnO en couches minces en fonction de la température du dépôt. La résistivité électrique dépend du nombre de porteurs libres et de leur mobilité. Selon le mode de préparation, on peut obtenir des mobilités différentes. M. Bouderbala et *al.* [85] ont montré que la mobilité dépend de la température du recuit in-situ et de la taille des cristallites du ZnO. Lorsque la température augmente de 160 °C à 300 °C, la mobilité du ZnO passe environ de $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à $22 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ alors que la taille des cristallites augmente de 145 nm à 275 nm. Au-delà de 300 °C, les auteurs constatent d'une part que la mobilité diminue de $22 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à $19 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et d'autre part que la taille des cristallites diminue de 275 nm à 270 nm.

Les auteurs attribuent l'évolution de la mobilité à la différence de taille des cristallites en fonction de la température de dépôt. En effet, lorsque la taille des cristallites augmentent, la densité des joints entre les cristallites diminue et la mobilité des porteurs de charge augmente. A l'opposé, si la taille des cristallites diminue, la diffusion par les joints des cristallites devient prépondérante, et a pour conséquence de diminuer la mobilité des porteurs de charge [85].

II) Propriétés des couches minces de ZnO dopé Al :

L'oxyde de zinc est un matériau technologiquement important. Une variété de méthodes ont été développés pour la préparation des couches minces de ZnO :

Le sputtering [86], l'ablation laser (PLD pour pulsed laser deposition) [87], L'évaporation thermique [88], la déposition en phase vapeur CVD [89], le bain chimique [90], la pulvérisation par faisceau d'ion [91], la déposition photo-atomique de couche (photo-atomic layer deposition) [92], la technique sol-gel [93]. et le spray pyrolysis [94]. Cette dernière technique

distingue des autres du fait de sa rapidité, efficacité, de la simplicité de sa mise en œuvre et son prix très bas.

II-1) Propriétés structurale :

L'étude structurale de ZnO en couches minces montre, pour différents procédés de préparation, que ces couches sont de nature polycristalline avec une orientation préférentielle (002). Une recherche sur l'influence des dopants Al dans la structure de ZnO préparée par spray pyrolysis [95] a apporté les résultats suivants : les films se sont avérés polycristallins avec une orientation préférentielle (002). Les pics secondaires détectés étaient (100), (101), (102) et (103). On a encore constaté qu'une augmentation de dopant (0.5 at%) a eu comme conséquence une première augmentation de l'intensité du pic (002) [95,96]. Song et co-auteurs [97] ont observé la même tendance. Quand la concentration des dopants augmente, l'intensité du pic (002) diminue. Il a été remarqué qu'une concentration élevée du dopant d'Al a eu comme conséquence une inclusion interstitielle des atomes dopants, qui ont eu pour résultat d'une détérioration de la structure cristalline du film [98].

Parmi les travaux publiés sur le ZnO par la méthode spray pyrolysis, on a retenu un travail intéressant, fait par VAN HEERDEN et SWANEPOEL [96], qui traite de l'effet des différents paramètres de dépôt sur la variation des propriétés structurales de ZnO. Les conclusions faites par ces auteurs sont les suivants :

1– Les films déposés aux basses températures ne montrent pas l'orientation préférentielle (002), bien qu'une augmentation de la température entraîne une réorientation et l'intensité du pic (002) s'améliore. Au-dessus de 420°C, la structure se dégrade et tend vers une structure aléatoirement orientée.

2– L'augmentation de l'intensité du pic (002) avec la concentration de zinc dans la solution de dépôt est due à une augmentation correspondante de l'épaisseur de film, alors que la concentration de la solution a peu d'influence sur la structure des films.

3– Un faible dopage (0,5 at%) cause une augmentation de l'intensité du pic (002) due à une augmentation de l'épaisseur du film. Si la concentration du dopage est importante, elle dégradera la structure cristalline et l'orientation (002).

4– Le recuit dans le vide a peu d'effet sur la structure de film, à l'exception de la diminution de l'intensité du pic (002), alors que le recuit à l'air cause une diminution marquée de tous les pics présents. Le recuit des films dans l'hydrogène et l'azote, a eu peu d'effet sur les structures des films excepté une petite diminution de l'intensité du pic (002).

Dans notre étude bibliographique, nous avons remarqué un certain accord dans les résultats de différents auteurs, qui travaillent sur le ZnO, de point de vue de la cristallinité de matériau, orientation préférentielle et l'effet d'Al sur les spectres de diffraction RX de ZnO. A l'exception de l'interprétation du type d'incorporation d'Al dans la structure de ZnO. Trois explications sont proposées :

- 1– Insertion de l'atome d'Al entre les atomes de zinc et oxygène [99].
- 2– Substitution de l'atome Al^{+3} à l'atome Zn^{+2} [100].
- 3– Création d'un nouveau composé Al_2O_3 dans la structure de ZnO [101].

II-2) Propriétés optiques :

Les propriétés optiques de ZnO, qu'il soit dopé ou pur, ont été largement étudiées. Toutes les études sur ce matériau, pour différents auteurs, sont en accord sur la valeur du gap ($E_G = 3,2$ à $3,3$ eV) et la transmittance optique ($T = 80\% - 90\%$).

L'effet de la concentration d'Al dans ZnO a été observé sur les spectres de transmission dans la gamme visible et proche infra-rouge. Dans la gamme visible TUNG et al [102] ont montrés l'effet de la concentration d'Al sur les spectres de transmission où ils ont observés un décalage du seuil d'absorption qui est fonction de la concentration d'Al. Ce décalage se traduit par la croissance du gap avec l'augmentation de la concentration de porteurs, comme il a été décrit par ROTH et co-auteurs [103]. Dans la gamme proche infra-rouge l'effet de la concentration d'Al sur les spectres des transmissions et réflexions se caractérise par l'absorption de porteurs libres, figure (II-3) [104].

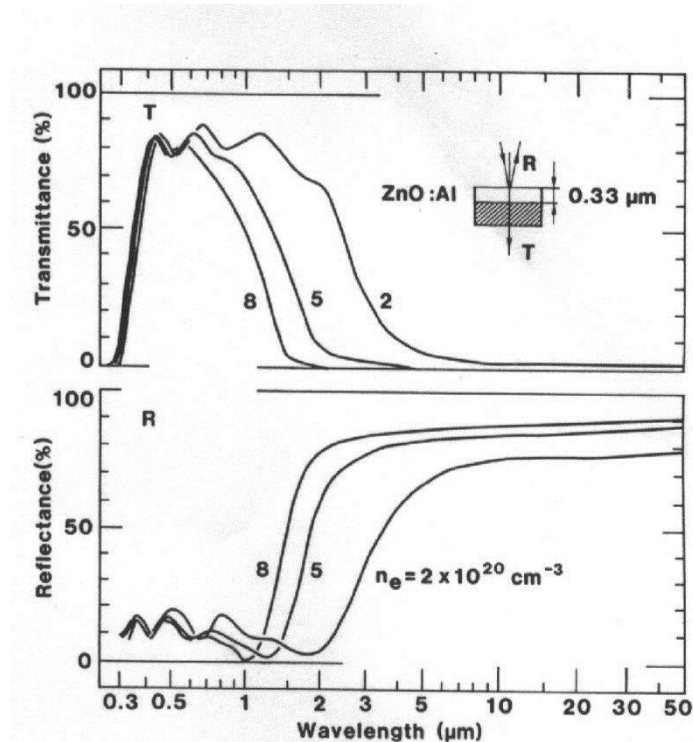


Figure (II-2): spectres des transmissions et réflexions de ZnO:Al dans le visible et proche infra-rouge [104].

II-3) Propriétés électriques :

Les propriétés électriques de ZnO dopé Al ont également été étudié par plusieurs auteurs. Le paramètre électrique principal qui a fait l'objet de l'étude des propriétés électriques des couches minces de ZnO dopé Al est la résistivité.

On note que la résistivité du matériau ZnO peut être contrôlée par les effets de la stoechiométrie et le dopage [105,106].

Pour différentes techniques de préparation de ZnO dopé Al, la valeur trouvée de la résistivité électrique de ce matériau est dans la gamme 10^{-2} – $10^{-3} \Omega\text{cm}$. Les meilleurs résultats ont été obtenus par la technique d'évaporation réactive [107].

Techniques de préparations et de caractérisations des couches minces

I) Notion de couche mince :

Par principe une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions, qu'on appelle l'épaisseur, a été fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en micromètres et nanomètres et que cette faible distance entre les deux surfaces limites (cette quasi bidimensionnalité) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques.

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est que, quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un support sur lequel elle est construite. En conséquence il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influence très fortement les propriétés de la couche qui y est déposée. Ainsi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur aura des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel le verre, ou un substrat monocristallin en silicium par exemple.

Il résulte de ces deux caractéristiques essentielles d'une couche mince la conséquence suivante : une couche mince est anisotrope par construction.

Les méthodes de préparation de couches minces sont extrêmement nombreuses. Nous ne citerons ici que les plus couramment employées dans le seul domaine de la micro électronique.

Les principales méthodologies de fabrication utilisées par les fabricants de composants électroniques actifs ou passifs font appel à des procédures physiques de dépôt du matériau sur un substrat initialement dépourvu de dépôt. La couche mince va donc croître en épaisseur à partir de zéro.

II) Techniques de préparation des couches minces :

Les couches minces peuvent être obtenues en opérant en phase liquide ou en phase vapeur, et par des procédés physiques ou chimiques. Les méthodes physiques incluent le dépôt à vapeur physique dite "PVD" (Eng. Physical Vapor Deposition), l'ablation laser, l'épitaxie par jet moléculaire "MBE"[108-112] et la pulvérisation Cathodique "Sputtering"[113, 114]. Les méthodes chimiques incluent, les méthodes à dépôt en phase gazeuse et les techniques à solution. La figure III.1 résume le classement de toutes ces méthodes. Les méthodes en phase gazeuse sont le dépôt à vapeur chimique (Chemical Vapor Deposition CVD) [115, 116] et l'épitaxie à couche atomique (Atomic Layer Epitaxy ALE) [117], tandis que les méthodes du spray pyrolyse [118, 119], du sol-gel [120], emploient des solutions comme précurseurs.

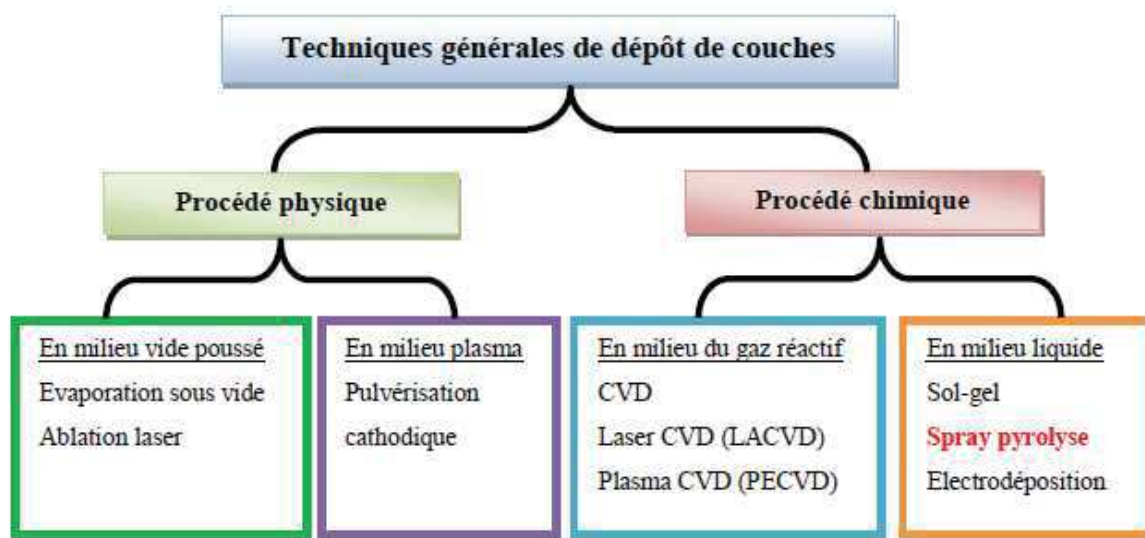


Figure (III.1) : des différentes techniques des dépôts du ZnO : dépôt physique et dépôt chimique.

II-1) Procédés physiques :

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

- la synthèse ou la création 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.

Ce type de dépôt présente beaucoup d'avantages par rapport au dépôt CVD.

Les films sont denses, le processus est facile à contrôler et il n'y a pas ou peu de pollution.

II-1-1) Evaporation thermique :

Il existe principalement deux méthodes d'évaporation pour obtenir des couches d'un matériau à partir d'un creuset chauffé par effet joule : l'évaporation lente et l'évaporation flash.

a) Evaporation lente :

Elle consiste à placer le matériau dans un creuset et à le porter à une température supérieure à la température de fusion ou de sublimation du matériau à évaporer. Cette température permet de contrôler la vitesse de dépôt. Dans le cas d'un matériau où l'un des éléments est plus volatile que l'autre, il est naturel que la source d'évaporation change de composition en cours d'évaporation.

b) Evaporation flash :

L'avantage de cette technique d'évaporation est de réduire la décomposition du matériau de départ et de contrôler la vitesse d'évaporation. Ce dispositif d'évaporation comprend un vibreur rempli de poudre du matériau à évaporer, préalablement synthétisé. Ce vibreur fait tomber la poudre dans un conduit (entonnoir métallique) qui permet aux grains d'être canalisés sur un support porté à une température permettant l'évaporation instantanée de la poudre. Cette technique permet de réduire les écarts de composition entre la couche et le matériau.

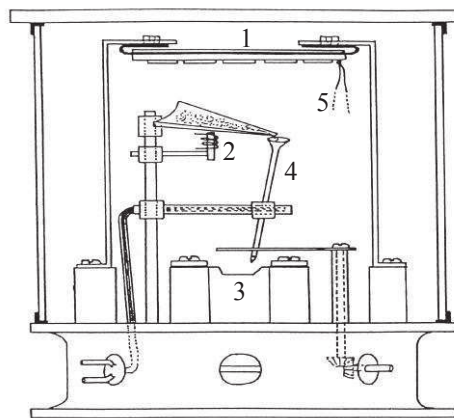


Figure (III-2): Dispositif d'évaporation flash[121].

1– Porte échantillon. 2– Vibreur. 3– Creuset.
4– Entonnoir. 5– Thermocouple de régulation.

II-1-2) Pulvérisation cathodique ou sputtering :

Le principe du sputtering consiste à produire une décharge électrique entre deux électrodes qui sont portées à une différence de potentiel continue entre 250 et 5000 V et alimentées en H. F. Cette décharge est produite sous un gaz à basse pression (en général de l'argon). Sous l'effet de la décharge, l'argon s'ionise et les ions viennent frapper la cathode

constituée de matériau à déposer. Sous l'action des ions Ar^+ , les atomes du matériau passent en phase vapeur et viennent se condenser sur un substrat convenablement refroidi, figure (III-3).

Dans certains cas, on introduit dans l'enceinte un gaz supplémentaire qui réagit avec les ions pulvérisés ; ce qui forme le composé à déposer. C'est en général de l'oxygène si on veut déposer de l'oxyde. C'est une pulvérisation cathodique réactive.

Cette méthode permet d'avoir des dépôts de faible résistivité, des couches de bonne stœchiométrie ayant une transmission moyenne dans le visible.

L'avantage de cette méthode est de pouvoir réaliser des dépôts sous atmosphère contrôlée. Cette condition est importante pour la fabrication des hétérojonctions. Cependant, le coût trop élevé de l'installation, associé à un faible taux de production, font la pulvérisation cathodique une technique réservée à des applications spécifiques réduites.

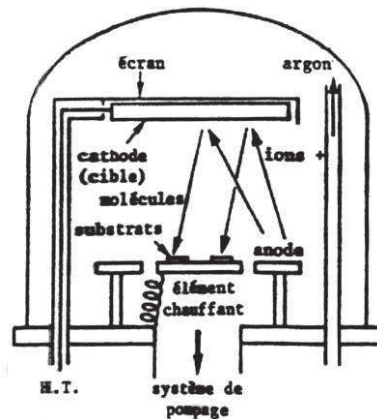


Figure (III-3) : Dispositif de pulvérisation cathodique (schéma de base) [122]

II-1-3) Epitaxie par jet moléculaire (Molecular Beam Epitaxy)

Parmi les différentes méthodes d'évaporation sous vide l'épitaxie par jet moléculaire est une technique de couches minces monocristallines récente, mais qui est déjà compétitive dans l'industrie.

Le principe de MBE consiste à produire dans une enceinte à vide poussé (10^{-10} torr) des jets moléculaires modulés en flux et direction et à les faire interagir sur un substrat chauffé. Les jets des divers constituants du dépôt sont produits par des cellules à effusion. L'orientation du dépôt et la vitesse de croissance sont essentiellement liées aux flux de matière et la température du substrat. Sur le plan expérimental la MBE a le gros avantage de permettre l'analyse et le contrôle in situ. La figure (III-4) représente une vue schématique du système épitaxique à jets moléculaires. Il contient des cellules d'évaporation (1) dont la

température est contrôlée à $\pm 1^\circ\text{K}$, isolées thermiquement les unes des autres (2), orientées vers un substrat disposé sur une porte-substrat (3).

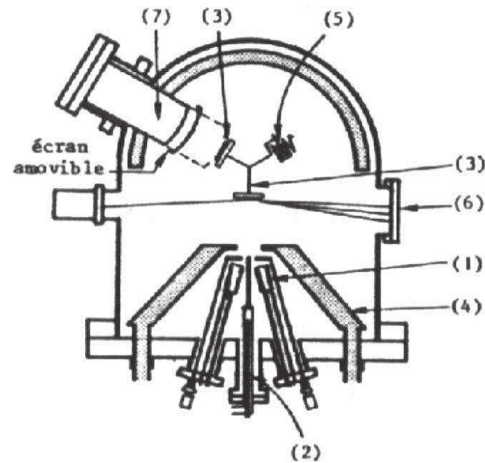


Figure (III-4) : Vue schématique d'un bâti MBE [123].

Les cellules sont entourées d'une gaine refroidie à l'azote liquide (4) qui permet d'augmenter l'efficacité du pompage des produits dégazés par les pièces portées à haute température.

A ceci s'ajoute des appareils de contrôle in situ tels que:

- un spectromètre de masse quadripolaire (5) permettant l'analyse des gaz résiduels avant et pendant l'épitaxie, ou encore une jauge ionique (5) permettant le contrôle du flux de jet à $\pm 1\%$ et l'épaisseur de la couche.
- un ensemble de réflexion d'électrons diffractés de haute énergie (RHEED) (6) utilisé pour connaître la disposition des atomes en surface de la couche pendant la croissance;
- un spectromètre d'électrons AUGER (7) assurant le contrôle de la composition chimique de la surface avant et après la croissance épitaxiale.

II-2) Méthodes chimiques

Le procédé chimique consiste à élaborer le matériau par réaction chimique, ou décomposition de molécules. On peut distinguer deux processus de dépôt chimique :

Le processus de dépôt en milieu d'un gaz réactif : c'est une méthode de dépôt sous vide. La réalisation des couches désirées est obtenue à partir d'un ou de plusieurs précurseurs en phase gazeuse qui réagissent et/ou se décomposent à la surface du substrat. Il existe dans la littérature plusieurs types de CVD qui diffèrent les uns des autres par les conditions mises

pour l'initiation des réactions chimiques. Selon la pression totale, on peut citer les techniques suivantes : CVD réalisée à pression atmosphérique ("*Atmospheric pressure CVD*" APCVD) [124], CVD réalisée à basse pression ("*Low-pressure CVD*" LPCVD) [125] et CVD réalisée à un vide très poussée ("*Ultrahigh vacuum CVD*" UHVCVD) [126]. Il existe aussi d'autres techniques de CVD comme : CVD assisté par plasma ("*Plasma-Enhanced CVD*" PECVD) [127], organométallique CVD ("*Metalorganic CVD*" MOCVD) [128], micro-ondes CVD assisté par plasma ("*Microwave plasma-assisted CVD*" MPCVD) [129], le procédé vapeur-liquide-solide ("*vapor-liquid-solid method*" VLS) [130] et le dépôt par couche atomique ("*Atomic Layer Deposition*" ALD) [131].

- *Le processus de dépôt en milieu liquide* : c'est une méthode de dépôt des films minces basée sur la réaction directe, sur la surface de substrat, d'un ou de plusieurs précurseurs en phase liquide. Parmi ces méthodes nous citons : spray pyrolyse [132], sol-gel [133], électrodéposition [134], Bain chimique (CBD) [135].

II-2-1) Procédés de dépôt en phase vapeur (CVD: Chemical Vapor Deposition)

Le dépôt chimique en phase vapeur est une technique de réalisation des couches diélectriques ou semiconductrices par passage des gaz réactifs sur un substrat chauffé induisant une réaction thermique stimulée à la surface de ce substrat.

Ce procédé utilise une chambre de réaction, généralement constituée d'un tube de quartz ou d'une cloche en pyrex. Un bloc support chauffant fixe ou rotatif reçoit le substrat. L'ensemble est complété par un système de tubes, vannes et débitmètres qui permettent d'amener les gaz dosés dans la chambre.

La technique CVD est une méthode aux applications très générales, à laquelle appartiennent par exemple les réactions d'épitaxie en phase vapeur, mais la place qu'elle tient dans le domaine des circuits intégrés s'est surtout développée avec la technologie des semiconducteurs composés, là où l'oxydation thermique du silicium réclamait un équivalent.

La figure (III-5) illustre le schéma de principe d'une installation de production à basse température -200°C à -250°C (LTCVD) d'oxy-nitride de silicium sur Si ou InSb, par décomposition du silane en présence d'oxygène et d'ammoniac.

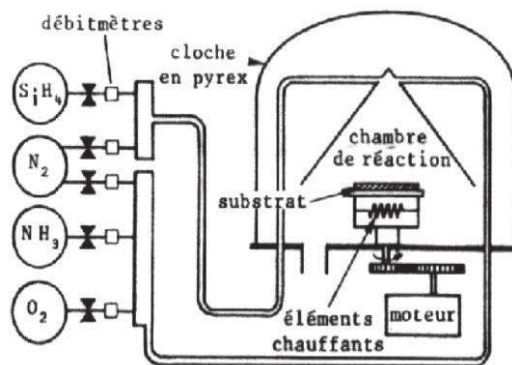


Figure (III-5): Installation de dépôt (LTCVD) [136].

II-2-2) Méthode de dépôt électrolytique

a) Couches cathodiques

C'est la méthode de fabrication des revêtements métalliques par dépôt électrolytique sur la cathode. Elle est considérée comme l'une des plus anciennes méthodes connues pour fabriquer artificiellement des couches. La méthode est simple, les ions se trouvant dans la solution sont poussés vers les électrodes en appliquant un champ électrique. Au niveau des électrodes, les charges ioniques sont neutralisées et on arrive à obtenir une déposition de matière. Alternativement, des réactions irréversibles peuvent se produire. Les lois auxquelles obéit ce processus, sont très bien connues. Cependant, celles des formes précises des composés obtenus et des microstructures présentes dans les couches formées, sont encore mal élucidées. Cette méthode est utilisée dans l'industrie de métallisation.

b) Couches anodiques

Dans l'application des couches fabriquées à partir de cette méthode, un potentiel constant est appliqué. Quand la couche se forme à partir de la diminution du champ conducteur, le courant décroît avec le temps. Le mécanisme détaillé pour la formation de la couche est l'un des plus complexes. Le mécanisme le plus important, est régi par la diffusion des ions à travers la couche. Dans ce cas, on suppose que se sont des ions métalliques, qui traversent l'oxyde.

II-2-3) Méthode Sol-gel :

La méthode sol-gel est l'une des voies chimiques de préparation des matériaux de type oxyde métallique tels que les céramiques et les verres. Il consiste tout d'abord en la mise au

point d'une suspension stable (SOL) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces " sols " vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état " GEL ". Ces gels dits " humides " sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogel). Le dépôt proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes :

- Le " spin-coating " ou centrifugation (figure III.6) consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette. Le liquide en excès est éjecté sous l'action de la force centrifuge, et l'épaisseur du dépôt est alors fonction de la vitesse de rotation du substrat et du temps de dépôt [137].
- Le " dip-coating " ou trempé est le procédé qui 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 [138].

Le dépôt est ensuite séché puis recuit pour obtenir une cristallisation.

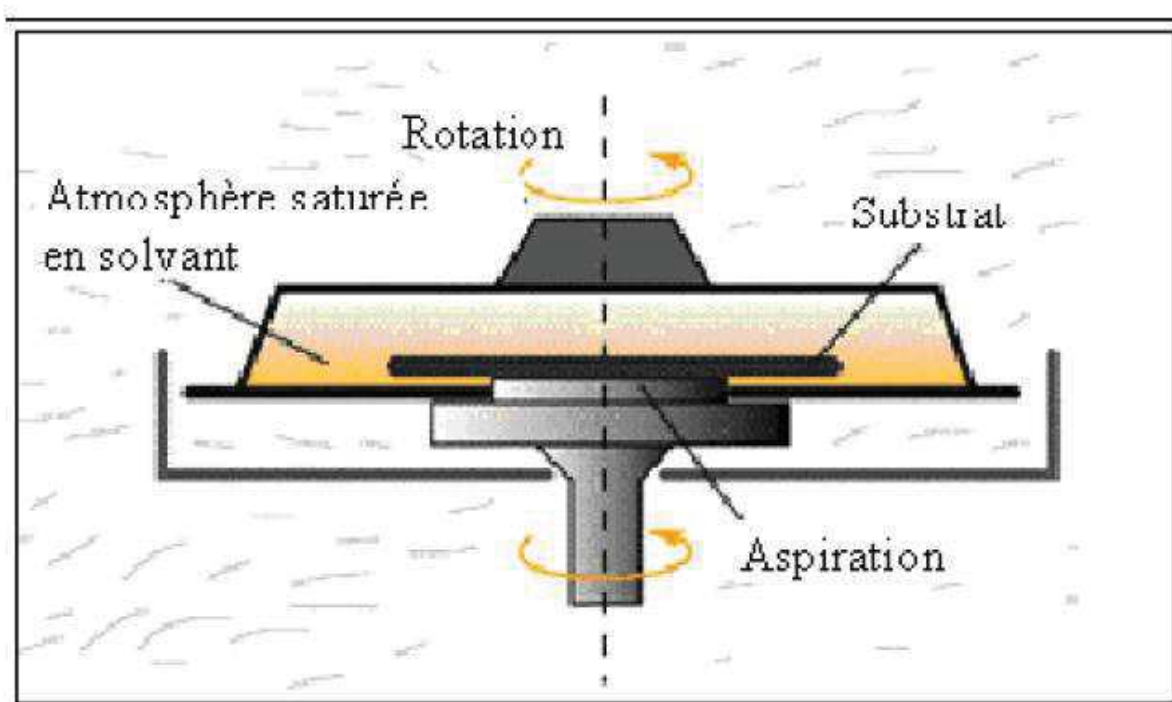


Figure (III-6) : Dispositif expérimental de dépôt par spin coating.

II-2-4) La technique spray :

La méthode spray est l'une des techniques les plus utilisées, du fait de sa rapidité, de la simplicité de sa mise en œuvre et son adaptation à la réalisation de grandes surfaces avec une homogénéité moyenne.

Par cette méthode, il est possible de contrôler la composition chimique du matériau que l'on veut obtenir en faisant varier la molarité, qui à son tour intervient dans le changement des caractéristiques de la couche.

Une solution de différents composés réactifs est défragmentée par un atomiseur en fines gouttelettes, puis projetée sur un substrat chauffé. La haute température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés [139]. L'expérience peut être réalisée à l'air libre si les constituants ne sont pas nocifs [140], et peut être préparée dans une enceinte sous un vide (environ *50 Torr*) dans le cas inverse [141]. La description de la formation des films par la méthode pulvérisation pyrolytique « Spray pyrolysis » peut être résumée comme suit :

- Formation des gouttelettes à la sortie du bec du sprayeur.
- Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat chauffé par réaction de pyrolyse.

III) Caractérisations structurales :

III-1) Diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X est une technique de mesure qui permet l'identification et la détermination des structures cristallines présentes dans un matériau. En effet, lorsque la matière présente un ordre à grande distance en réseau (structure cristallisée et non amorphe), les rayons X peuvent interagir avec le cristal par un phénomène de diffraction. La diffraction des rayons X par un cristal est soumise à conditions. La loi générale décrivant à la fois le cristal, le rayonnement incident et la réflexion de ce rayonnement par une famille de plans réticulaires, est donnée par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl}\sin\theta = \lambda \quad \text{(III-1)}$$

où d_{hkl} est la distance interréticulaire avec h, k et l , les indices de Miller ; θ est le demi-angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté ; λ est la longueur d'onde du rayonnement incident (raie K_{α} du cuivre, 0,154 nm) (Figure III-7).

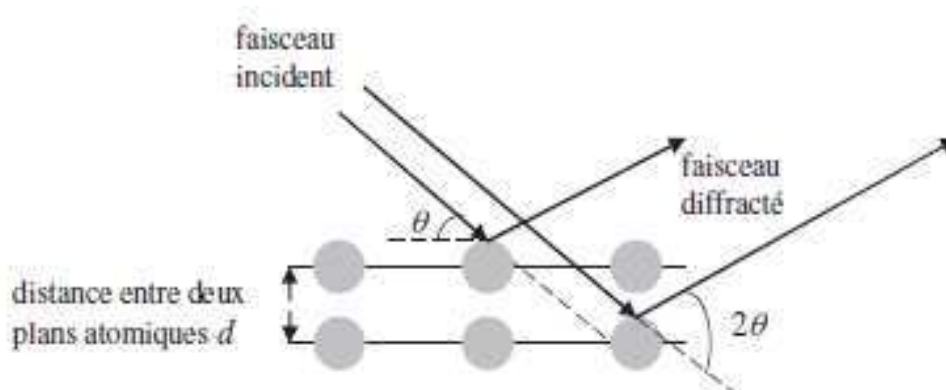


Figure (III-7) : Principe de la loi de Bragg

Pour réaliser les conditions de diffraction sur une famille de plans (hkl), un seul des deux paramètres peut être arbitrairement fixé. Le choix du paramètre variable déterminera deux groupes de méthodes de diffraction :

- ✓ θ fixé, λ variable : *méthode de Laue*.
- ✓ λ fixé, θ variable : *méthode des poudres et méthode du cristal tournant*.

Chacune de ces trois méthodes fondamentales existe dans une version de base et sous forme de variantes plus ou moins nombreuses et perfectionnées. Dans ce qui va suivre, nous donnerons le principe de base des trois méthodes tout en insistant pour les détails sur la méthode des poudres que nous avons utilisée dans notre travail.

a) Méthode de Laue :

Elle consiste à utiliser un rayonnement polychromatique (spectre continu dans le cas des rayons X) incident sur un monocristal fixe (figure III-8). On oriente, en général, une face importante du cristal perpendiculairement au faisceau de rayons X. Les différentes familles de plans réticulaires donnent lieu à des taches de diffraction à condition qu'il se trouve dans le rayonnement incident une longueur d'onde telle que soit satisfaite la condition de BRAGG. Les taches de diffraction dues aux différents plans, correspondent en général à des longueurs d'ondes différentes et inconnues. Cette méthode ne permet donc pas de mesurer les distances réticulaires. Elle permet, en revanche, et c'est dans ce but qu'elle est utilisée, de mettre en évidence les symétries cristallines : si la direction du faisceau incident est parallèle à un axe de symétrie ou à un plan de symétrie du cristal. Il est possible ainsi de trouver les éléments de symétrie d'un cristal inconnu, mais aussi d'orienter un cristal connu à l'aide de ses

éléments de symétrie.

b) Méthode du cristal tournant :

Cette méthode utilise un rayonnement X monochromatique, formé de rayonnement K_{α} caractéristique d'un élément, filtré par un monochromateur.

Elle consiste à animer un monocristal d'un mouvement de rotation autour d'une rangée importante. Le faisceau incident est monochromatique et perpendiculaire à l'axe de rotation. Les différentes familles de plans réflecteurs sont amenées successivement en position de réflexion.

c) Méthode des poudres :

La méthode des poudres consiste en l'étude de la diffraction des rayons X par les solides cristallisés à l'état de microcristaux ou poudres. En raison de sa facilité de mise en œuvre, cette méthode est la plus répandue et la plus générale (la très grande majorité des substances à l'état solide peuvent être obtenues à l'état de poudre). L'expérimentation est relativement simple.

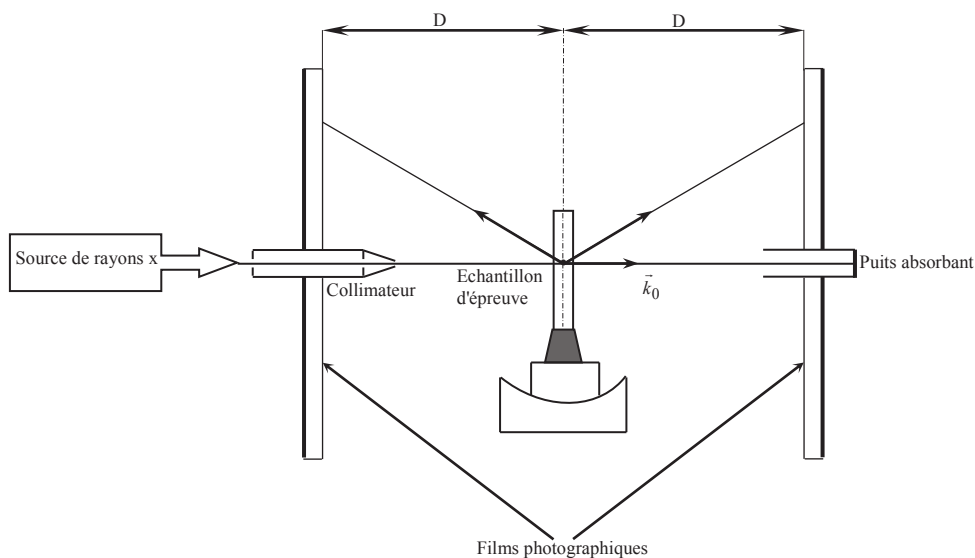


Figure (III-8): Schéma de montage de la méthode de Laue [142].

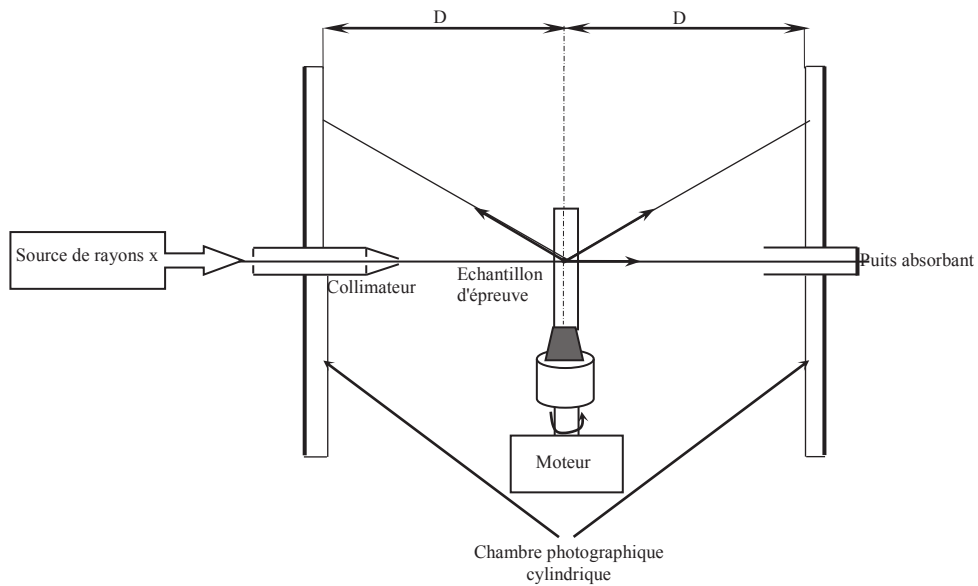


Figure (III-9): Coupe d'une chambre de cristal tournant [142].

III-1-1) Principe de la méthode des poudres :

Dans la méthode des poudres, les rayons X incidents arrivent sur un échantillon contenant un très grand nombre de cristaux, donc ayant toutes les orientations possibles. Le nombre très élevé de réseaux réciproques correspondants, de même origine I et d'orientations multiples, entraîne que le lieu géométrique d'un nœud hkl est une sphère de centre I et de rayon r^*_{hkl} . Cette sphère coupe la sphère d'Ewald suivant un cercle (figure III-9). Les rayons diffractés sont les génératrices des cônes issus de O , centre de la sphère d'Ewald, et s'appuyant sur ces cercles. La poudre est supposée placée au centre de la sphère d'Ewald.

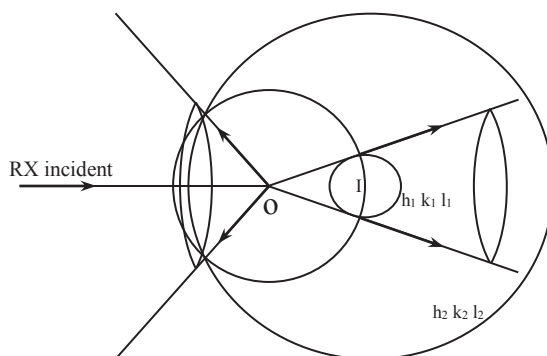


Figure (III-9): Cônes de diffraction $h_1k_1l_1$ et $h_2k_2l_2$.

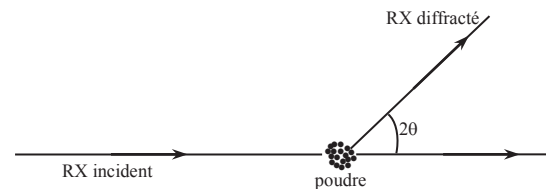


Figure (III-10): Diffraction par une poudre.

La figure (III-9) représente les sphères lieux géométriques des nœuds $h_1k_1l_1$ et $h_2k_2l_2$, leurs intersections avec la sphère d'Ewald et les deux cônes de diffraction qui en résultent. Il y aura autant de cônes que de nœuds dont la distance à l'origine est comprise entre zéro et $2/\lambda$, diamètre de la sphère d'Ewald.

On peut retrouver ces cônes de diffraction en raisonnant sur le réseau cristallin et les plans réticulaires. En effet, le nombre très élevé d'orientations des microcristaux fait qu'il y aura toujours des plans réticulaires (hkl) en position de diffraction. A chaque angle de diffraction θ correspond une distance d telle que,

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

L'angle 2θ est compris entre 0 et π (figure III-10). La figure a la symétrie de révolution autour des rayons X incidents.

Le nombre de cônes diffractés dépend du nombre de valeurs des distances interréticulaires qui vérifient :

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2d} < 1 \quad \text{soit} \quad d > \frac{\lambda}{2}$$

Cette inégalité, qui découle de loi de BRAGG, montre que les distances interréticulaires trop faibles ne diffractent pas. Donc, *c'est les plans réticulaires de faibles indices qui doivent intéresser l'expérimentateur.*

Pour améliorer encore le nombre de possibilités de diffraction des rayons X incidents, l'échantillon est animé quelquefois d'un mouvement (de rotation ou de va-et-vient) qui multiplie à l'infini les dispositions des microcristaux. Les génératrices des cônes forment un ensemble continu des rayons diffractés.

La détection des rayons diffractés dépend du montage utilisé :

- *Détection photographique* : les rayons X impressionnent une plaque photographique ou un film, on obtient des taches. Ce type de détection est utilisé dans les chambres à diffraction.
- *Détection électrique* : des compteurs de photons X reçoivent le faisceau diffracté, le transforme en signaux électriques, qui après amplification, sont traduits en pics sur un papier enregistreur. Cette méthode est utilisée dans le diffractomètre à poudres.

III-1-2) Diffractomètre à poudres

Pour éliminer les erreurs dues au film (méthode de poudre classique) et avoir une mesure précise de l'intensité, la meilleure solution consiste à remplacer le film par un

détecteur, solution utilisée dans le diffractomètre à poudres, dont la figure (III-11) explique le fonctionnement.

L'échantillon est plan. La source S de rayons X est placée sur le cercle c du diffractomètre perpendiculairement à son plan. Le plan de référence de l'échantillon passe par l'axe du diffractomètre et peut tourner autour de cet axe à une vitesse constante et réglable ω .

La fente d'entrée du compteur se déplace sur le cercle c à une vitesse 2ω . L'échantillon et le compteur sont réglés de telle façon que si l'angle d'incidence θ du faisceau sur l'échantillon est nul, la source S , l'axe C et la fente F se trouvent rigoureusement dans le même plan P , plan de référence du diffractomètre, lorsque l'échantillon se présente sous l'angle d'incidence θ , la fente du détecteur se trouve donc en 2θ .

Après l'acquisition des rayons diffractés par le compteur, ils seront traduits en signaux électriques pour être utilisés par l'appareil d'enregistrement, pour obtenir à la fin des pics sur un diffractogramme (figure III-12) à la place des tâches sur une plaque photographique.

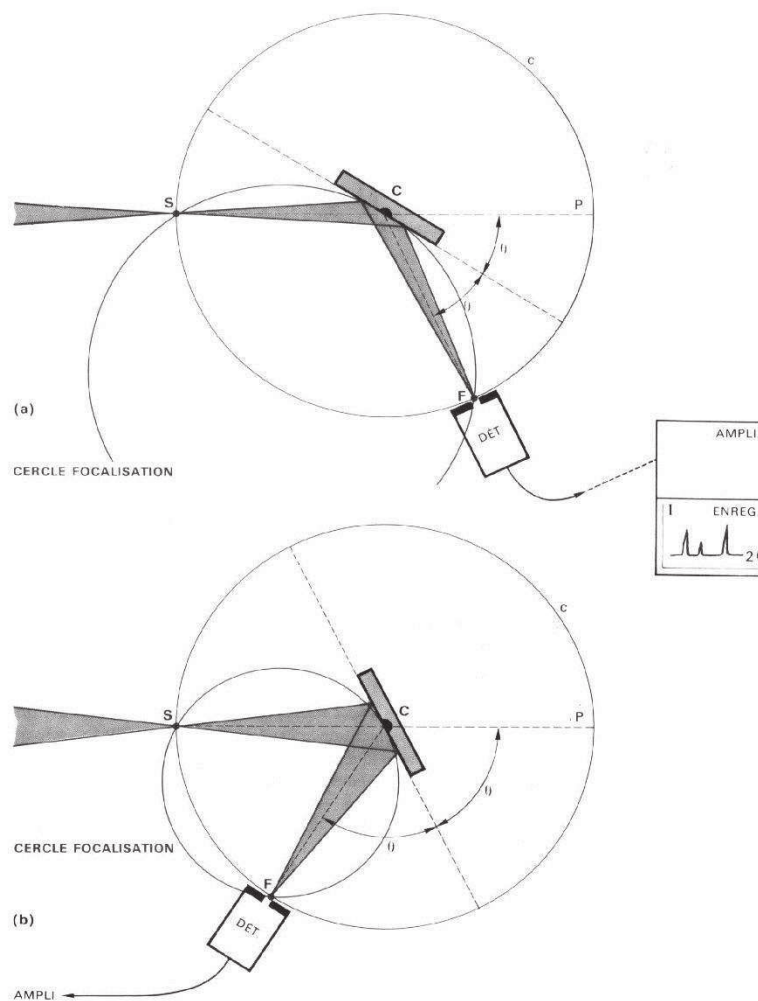


Figure (III-11): Principe du diffractomètre à poudres [143].

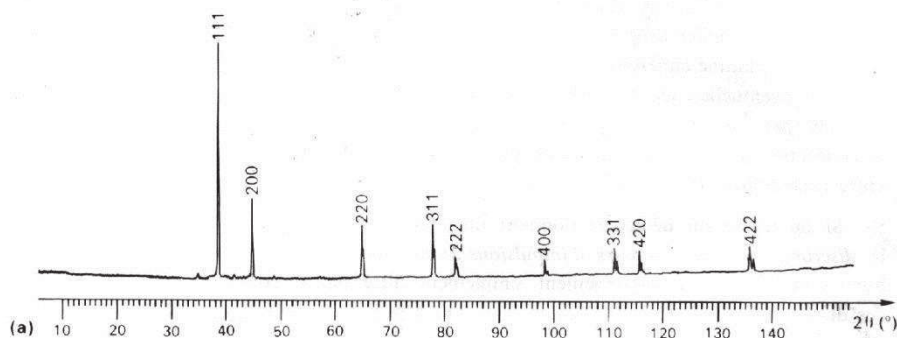


Figure (III-12) : Diagramme de diffractomètre à poudres d'une couche d'Or [143].

a) Analyse qualitative (Méthode A.S.T.M)

La méthode des poudres fournit une liste de valeurs mesurées $d_m = d_{hkl}/n$ associées à des intensités I_m , cette liste (d_m, I_m) est caractéristique d'une espèce cristalline. Un fichier étant constitué par l'A.S.T.M (*American Society for Testing Materials*), permet l'identification du diagramme de poudres.

La méthode d'analyse, par diffraction RX, présente comme avantages : la simplicité, la rapidité et la non destruction des échantillons, et comme inconvénients : l'impossibilité d'analyse de substances nouvelles et la difficulté d'application aux mélanges.

b) Détermination du réseau cristallin

Le diagramme de poudres étant produit par rayonnement monochromatique de longueur d'onde λ connue avec une grande précision, il contient théoriquement toutes les informations nécessaires pour déterminer la maille du réseau, en utilisant λ comme étalon de longueur. Dans le cas général, le problème à résoudre est le suivant : faire correspondre à chaque réflexion, donc à chaque valeur d_m mesurée, les indices (hkl) de la famille de plans qui l'a produite, donc l'orientation de cette famille. On peut faire un raisonnement équivalent en utilisant la représentation du réseau réciproque : connaissant la longueur des vecteurs réciproques $r^*(hkl) [r^*(hkl) = n/d(hkl)]$, déterminer le réseau réciproque correspondant, donc l'orientation des vecteurs $\vec{r}^*(hkl)$. Le raisonnement par le réseau réciproque semble plus commode dans son écriture ; il sera généralement adopté ici, bien que pour les systèmes à symétrie élevée (système cubique, systèmes à axe principal), l'usage soit plutôt d'utiliser

l'expression par le réseau direct. Pour commencer, il est utile de définir et d'établir des formes quadratiques correspondant aux sept systèmes cristallins.

– *Formes quadratiques*

On appelle forme quadratique l'expression :

$$Q(hkl) = n^2/d^2(hkl) = |r^*(hkl)|^2 = 4\sin^2\theta/\lambda^2 \quad (\text{III-2})$$

Elle représente les carrés des longueurs des vecteurs du réseau réciproque ; en fonction des paramètres réciproques a^* , b^* , c^* , α^* , β^* , γ^* , elle s'écrit, dans le cas le plus général (système triclinique) :

$$\begin{aligned} Q(hkl) &= (h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*)^2 \\ &= h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^*b^* \cos\gamma^* + 2klb^*c^* \cos\alpha^* + 2lhc^*a^* \cos\beta^* \end{aligned} \quad (\text{III-3})$$

L'écriture en fonction des paramètres directs a , b , c , α , β , γ , utilise les relations entre réseaux direct et réciproque ; elle est compliquée dans le cas général. Ecrivons $Q(hkl)$ pour les sept systèmes cristallins, par ordre de symétrie décroissante.

❶ **Système cubique** : $a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$.

$$Q(hkl) = a^{*2}(h^2 + k^2 + l^2) = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (\text{III-4})$$

la relation est à un paramètre : a^* ou a .

❷ **Systèmes à axe principal** :

Système *hexagonal* :

$$a = b \neq c ; \alpha = \beta = \pi/2, \gamma = 2\pi/3 (\gamma^* = \pi/3)$$

$$Q(hkl) = (h^2 + k^2 + hk)a^{*2} + l^2 c^{*2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{III-5})$$

Système *tétragonal* :

$$a = b \neq c ; \alpha = \beta = \gamma = \pi/2$$

$$Q(hkl) = (h^2 + k^2)a^{*2} + l^2 c^{*2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{III-6})$$

Système *trigonal* : se ramène au système hexagonal par changement de système de référence.

Pour ces trois systèmes, il y a deux paramètres à déterminer, a^* et b^* (ou a et c).

❸ **Systèmes sans axe de symétrie d'ordre supérieur à 2**

Système *orthorhombique* :

$$Q(hkl) = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{III-7})$$

Il y a trois paramètres à déterminer, a^* , b^* , c^* ou a , b , c .

Système *monoclinique* :

$$Q(hkl) = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hla^* c^* \cos\beta^* \quad (\text{III-8})$$

Il y a quatre paramètres à déterminer : a^* , b^* , c^* , β^* .

Système *triclinique* : équation (III-3).

Il y a six paramètres à déterminer : a^* , b^* , c^* , α^* , β^* , γ^* . Les vecteurs de translation du réseau et les angles entre ces vecteurs.

c) Détermination de la grosseur de grain

La connaissance de la taille moyenne des grains d'un échantillon polycristallin solide peut être intéressante, car elle donne des renseignements sur les conditions de cristallisation et permet d'expliquer les propriétés mécaniques. Si les grains sont trop petits pour être mesurables au microscope à réflexion, la méthode des poudres fournit une méthode simple de déterminer leur dimension moyenne.

La taille des gains, des couches polycristallines, a été déduite tout d'abord à partir des spectres de diffraction des rayons X en utilisant la relation de Scherrer [144,145].

$$D = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{III-9})$$

où :

D est la taille des grains, λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X, θ est l'angle de diffraction et β est la largeur à mi-hauteur du pic considéré exprimée en radian.

III-2) Propriétés optiques :

Le ZnO est un oxyde transparent conducteur. Ses propriétés optiques sont primordiales pour une éventuelle utilisation dans la fabrication des couches fenêtres transparentes et conductrices. Dans nos différentes études, les propriétés optiques qui nous intéressent sont celles données par des mesures du spectrophotomètre.

III-2-1) La spectroscopie UV-visible :

Les domaines de la spectroscopie sont généralement dénommés selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines

suyvants : ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la figure (III-13), par lequel nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmission en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-visible et proche de l'infrarouge (200–800nm). En exploitant ces courbes. Il est possible d'estimer l'épaisseur du film, et de déterminer ses caractéristiques optiques ; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, le largeur de queue de bande de valence et l'indice de réfraction.

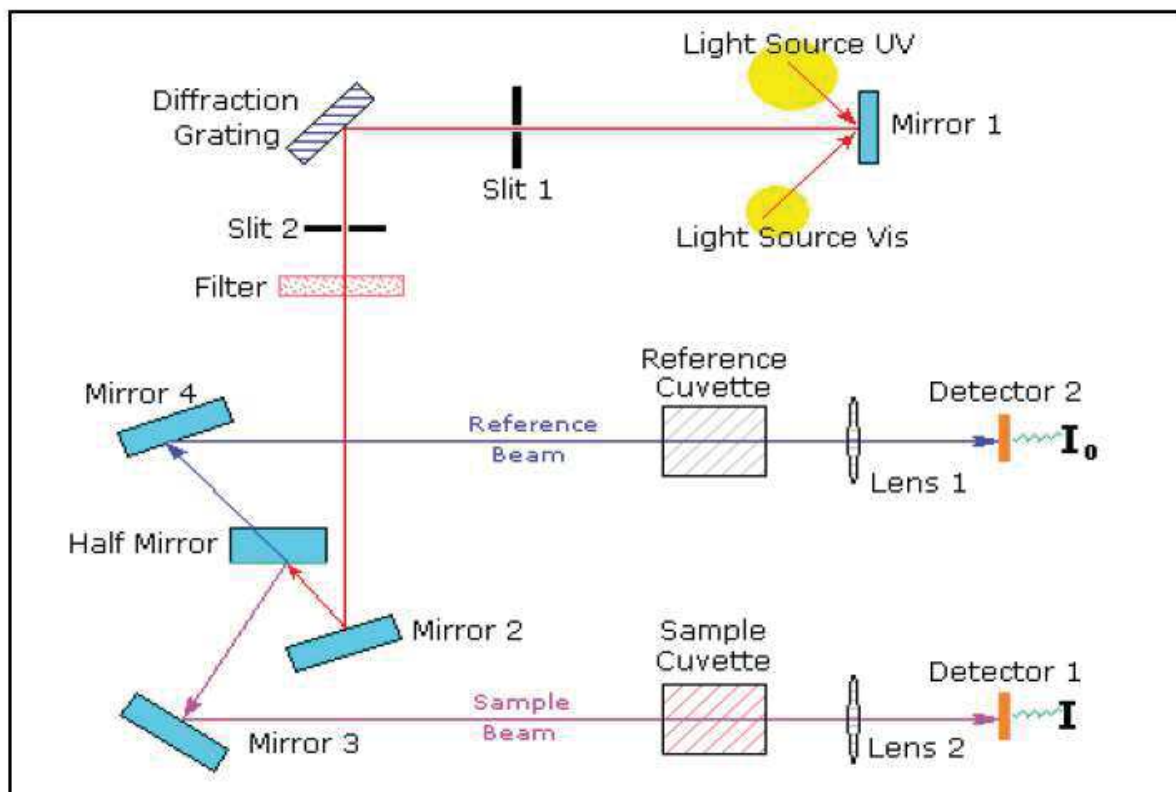


Figure (III-13) : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible

III-2-2) : Coefficient d'absorption

Pour déterminer le coefficient d'absorption (α), nous avons utilisé la relation de Bouguer-Lambert-Beer ou souvent appelée tout simplement ; la loi de Beer [146] :

$$T = e^{-\alpha d} \quad \text{(III-10)}$$

Avec : d est l'épaisseur de la couche ;

T est le coefficient de transmission, ou transmittance, il est défini comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité de lumière incidente [147].

Si on exprime la transmittance en (%), le coefficient d'absorption est donné par :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{T(\%)} \quad (\text{III-11})$$

Cette relation approximative est établie, en négligeant la réflexion à toute les interfaces ; air/couche, air/substrat et couche / substrat [148]. Connaissant l'épaisseur de la couche, il est donc possible de déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance qui correspond à une énergie. En balayant tout de domaine d'énergie, nous pouvons tracer la variation typique du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons incidents ($h\nu$).

Dans le domaine de forte absorption, pour un gap direct tel que celui du ZnO, α s'exprime en fonction du gap (E_g) selon l'équation suivante [149,150] :

$$\alpha^2 = A(h\nu - E_g) \quad (\text{III-12})$$

A : constant.

E_g [eV] : gap optique.

$h\nu$ [eV] : l'énergie d'un photon.

En balayant tout le domaine d'énergie on trace α^2 en fonction de l'énergie des photons (sachant que $h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{\AA})}$) et que l'on extrapole la partie linéaire de α^2 jusqu' à l'axe des abscisses, on obtient la valeur de E_g selon la relation (III-12).

III-3) Caractérisations électriques

III-3-1) Mesures réalisées par effet Hall

L'effet Hall est une méthode de caractérisation qui donne accès à des paramètres électriques. Elle a été découverte en 1880 par le physicien américain EDWIN HERBERT HALL (1855-1938). C'est une technique de caractérisation bien adaptée au test rapide de substrats semiconducteurs.

Après un rapide rappel du principe de l'effet Hall, nous décrivons la méthode de Van Der Pauw.

III-3-1-1) Principe

L'effet Hall est l'apparition dans un solide conducteur soumis à l'effet d'un champ électrique (E_x) et d'un champ magnétique (B_z) croisés, d'un champ électrique (E_y) normal au plan défini par les deux champs appliqués (figure III-14) [151].

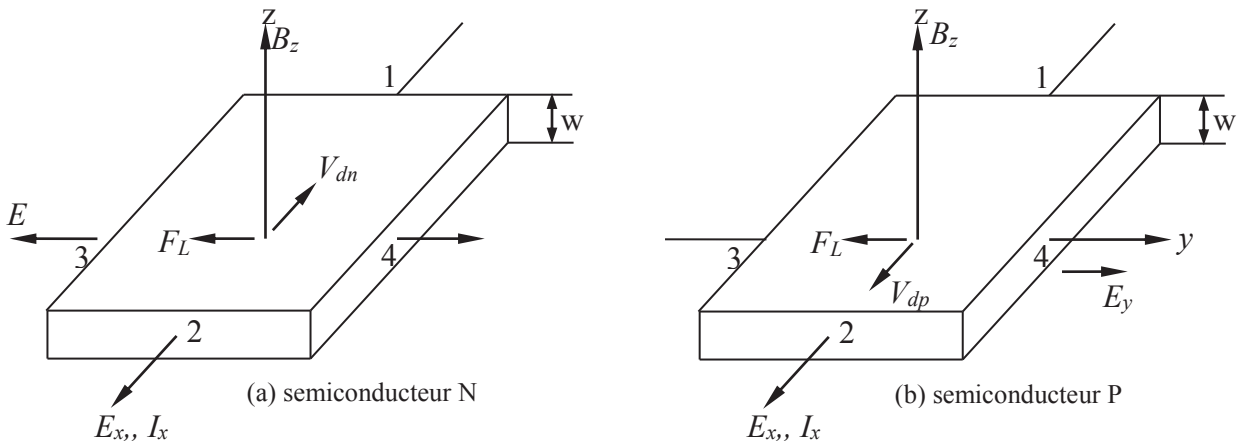


Figure (III-14) : Représentation du champ de Hall.

Ce phénomène s'explique par le fait que le champ électrique appliqué E_x impose aux porteurs une vitesse de dérive v_d orientée dans le même sens que E_x pour les trous du semiconducteurs p et en sens opposé pour les électrons du semiconducteurs n .

Les porteurs en mouvement dans le champ magnétique B_z sont soumis à une force de Lorentz F_L orientée dans les deux cas vers les y négatifs :

$$\vec{F}_{LN} = -q\vec{v}_{dn} \wedge \vec{B} \quad \text{pour le semiconducteur } n \quad (\text{III-13})$$

$$\vec{F}_{LP} = q\vec{v}_{dp} \wedge \vec{B} \quad \text{pour le semiconducteur } p \quad (\text{III-14})$$

Si aucun courant n'est admis à circuler suivant y , un champ électrique, dit "champ de Hall" E_H , orienté suivant y , doit se construire dans le matériau pour s'opposer, par son action électrostatique, à la dérive latérale des porteurs sous l'effet de la force de Lorentz.

L'équation du mouvement en régime permanent (en négligeant les forces de "frottement") est alors :

$$-qE_H - q\vec{v}_{dn} \wedge \vec{B} = 0 \quad \text{pour le semiconducteur de type } n \quad (\text{III-15})$$

soit, en projetant suivant y :

$$-qE_y + qv_{dnx}B_z = 0 \quad (\text{III-16})$$

$$\text{d'où : } E_y = \left(\frac{-1}{nq} \right) j_x B_z \quad (\text{III-17})$$

$$\text{De même, pour un semiconducteur de type } p : E_y = \left(\frac{1}{pq} \right) j_x B_z$$

Ces deux relations peuvent s'écrire :

$$E_y = R_H j_x B_z \quad \text{(III-18)}$$

Avec, dans le cas où il n'y a qu'un seul type de porteurs :

$$R_H = -\frac{r}{nq} \quad \text{pour le semiconducteur } n \quad \text{(III-19)}$$

$$R_H = \frac{r}{pq} \quad \text{pour le semiconducteur } p \quad \text{(III-20)}$$

R_H : constante de Hall

j_x : densité de courant suivant x

B_z : induction magnétique suivant z

n, p : concentrations en porteurs libres

r : coefficient de Hall, ce coefficient dépend des mécanismes de diffusion et tient compte du fait que la vitesse d'entraînement n'est pas la même pour tous les porteurs. Ce coefficient, dans le cas des semiconducteurs dégénérés ou d'un champ magnétique fort, est indépendant du coefficient de Hall et égal à 1.

La tension de Hall mesurée entre les électrodes 3 et 4 est donnée par :

$$V_H = V_4 - V_3 = -\int_3^4 E_y dy = -\frac{R_H I_x B_z}{w} \quad \text{(III-21)}$$

w : épaisseur de l'échantillon suivant z

Couplée avec une mesure de conductivité, la mesure de V_H donne accès à la mobilité de Hall par la formule :

$$\mu_H = |R_H| \sigma = r_n \mu_n \quad \text{pour un semiconducteur de type } n \quad \text{(III-22)}$$

$$\mu_H = |R_H| \sigma = r_p \mu_p \quad \text{pour un semiconducteur de type } p \quad \text{(III-23)}$$

III-3-1-2) Méthode de VAN DER PAUW

La méthode de VAN DER PAUW (1958) permet non seulement de mesurer la tension de Hall, mais aussi de déterminer la résistivité du matériau [152] et cela sans beaucoup de contraintes géométriques au niveau de l'échantillon.

Soit un échantillon de forme quelconque muni de quatre contacts 1, 2, 3 et 4. Si on fait circuler un courant entre 1 et 4, il s'établit dans l'échantillon un ensemble de lignes de champs et d'équipotentiels. Par transformation conforme (transformation conservant les angles), on peut ramener cet échantillon à un demi-plan, les quatre points 1, 2, 3 et 4, étant transformés en quatre points 1', 2', 3' et 4' alignés (figure III-15).

Une telle transformation distorde les lignes de champ et les équipotentiels, mais conserve les valeurs du potentiel en deux points transformés :

$$V_3 - V_2 = V_{32} = V_{3'} - V_{2'} \quad (\text{III-24})$$

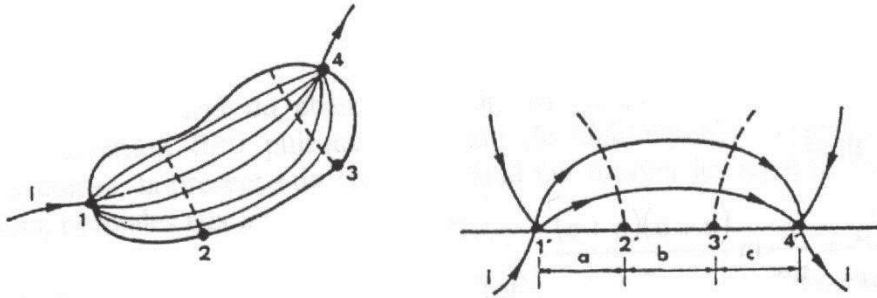
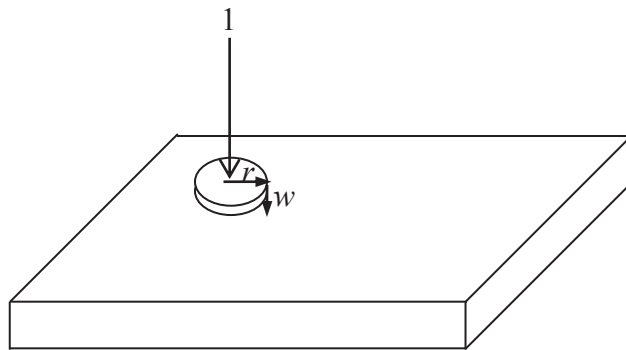


Figure (III-15) : Transformation conforme.

1. Détermination de la résistivité du matériau

En l'absence de champ magnétique appliqué, calculons la différence de potentiel V_{32} (V_{32}) observé lorsque le courant est injecté en 1' et extrait en 4'.

On considère que l'échantillon est bidimensionnel, les équipotentiels du courant injecté en 1 sont cylindriques.



Dans ce cas, la densité de courant vaut :

$$J = \frac{I}{2\pi r w} \quad (\text{III-25})$$

et la chute de potentiel entre r et $r+dr$ vaut :

$$dV = -\frac{\rho I}{2\pi r w} dr. \quad (\text{III-26})$$

Pour la méthode de VAN DER PAUW, on transcrit ce raisonnement pour un plan semi-infini.

La contribution à V_{32} du courant injecté en 1' vaut :

$$V'_{32} = -\left(\frac{\rho I}{2\pi w}\right) \int_a^{a+b} \frac{dr}{r} = -\frac{\rho I}{2\pi w} \ln \frac{a+b}{a} \quad (\text{III-27})$$

La contribution du courant extrait en 4' donne :

$$V''_{32} = \frac{-\rho I}{2\pi w} \ln \frac{b+c}{b} \quad (\text{III-28})$$

D'où :

$$V_{32} = \frac{\rho I}{2\pi w} \ln \frac{(a+b)(b+c)}{ac} \quad (\text{III-29})$$

Pour des points alignés équidistants ($a=b=c=d$) on a :

$$V_{32} = \frac{\rho I}{\pi w} \ln 2 \quad (\text{III-30})$$

Donc :

$$\rho = 4,53 w \frac{V_{32}}{I} \quad (\text{III-31})$$

2. Détermination de la mobilité

Le courant est à présent appliqué entre deux points non successifs de la plaquette, 1 et 3 par exemple.

$$\text{On mesure alors } R_{13,24} = \frac{V_{H24}}{I_{13}}$$

Appliquons ensuite un champ magnétique B normal au plan de l'échantillon. $R_{13,24}$ varie donc de $(\Delta R)_B$.

Après établissement du champ de Hall, les lignes de courant sont inchangées par rapport à la situation $B=0$ puisque le champ de Hall équilibre exactement la force de Lorentz. Par contre, la présence du champ de Hall fait tourner les équipotentielles qui ne sont plus, dès lors, normales aux lignes de courant.

La variation de $V_2 - V_4$ après application du champ magnétique, est égale à la circulation du champ de Hall E_H entre 4 et 2.

$$\text{Donc } \Delta V_{24} = -\int_4^2 \vec{E}_H \cdot d\vec{s} = -R_H B \int_4^2 J \cdot d\vec{s} = -\frac{R_H B_z}{w} = \Delta V_H \quad (\text{III-32})$$

$$\text{De plus} \quad (\Delta R)_B = \frac{\Delta V_H}{I_{13}} = \frac{B_z R_H}{w} \quad \text{(III-33)}$$

$$\text{Or } R_H = \rho \mu_H, \text{ donc} \quad (\Delta R)_B = \frac{\mu_H B_z \rho}{w} \quad \text{(III-34)}$$

$$\text{D'où} \quad \mu_H = \frac{w}{B_z \rho} (\Delta R)_B \quad \text{(III-35)}$$

A partir de la résistivité et de la mobilité du matériau, on peut en déduire le dopage grâce à la formule :

$$\rho = \frac{1}{n \mu_n q + p \mu_p q} \quad \text{(III-36)}$$

Mode préparatoire des couches minces

L'expérience a montré que, plusieurs matériaux peuvent être obtenus sous forme de couches minces par différentes techniques. Les avantages et les inconvénients doivent être analysés avant d'adopter une des techniques, de manière à minimiser le nombre de difficultés. Le choix est dicté par les possibilités financières en matière d'acquisition d'équipement et des objectifs fixés. Parmi les différentes méthodes utilisées pour la déposition des couches minces, nous avons adopté la méthode *Spray Pyrolysis*, technique économique et très utilisée vue la simplicité de mise en œuvre.

I) Description du dispositif expérimental : [153,154]

Un schéma de l'appareillage utilisé est représenté sur la figure (III-1). Le dispositif est constitué de :

1. Une enceinte *S.B.I.M* Plastec type *HPV 760* (figure IV-1), munie d'une bouche d'évacuation.
2. Un Sprayeur disposé à l'intérieur de l'enceinte. C'est un dispositif en verre pyrex, fixé à l'aide d'un bras en fer. Le Sprayeur est un tube composé de trois parties (figure IV-2) :
 - *Partie supérieure* : c'est un tube ayant près de 9,5 cm de longueur et 3,8 cm de diamètre.
 - *Partie intermédiaire* : de longueur 6 cm et de diamètre d'environ 1 cm. Cette partie comporte un petit robinet commandé manuellement, permettant le contrôle du débit de solution à vaporiser.
 - *Partie inférieure* : elle a la forme d'une ampoule dans laquelle est introduit un tube fin de diamètre intérieur de 3 mm, servant au cheminement de la solution en sortie de la partie intermédiaire. Elle est munie d'une canalisation qui la relie à Un compresseur *SIDERS* modèle 25/190, placé à l'extérieur de l'enceinte. Il délivre un gaz porteur avec une pression maximale de 8 bars.
3. Une plaque chauffée par effet joule grâce à une résistance, sur laquelle seront déposés les substrats préalablement chauffés.
4. Le système est alimenté par un autotransformateur LEYBOLD- HERAEUS.
5. Enfin, la température est contrôlée par un thermocouple Ni-Cr, relié à un thermomètre à affichage numérique modèle LERMITTELBAU MAEY

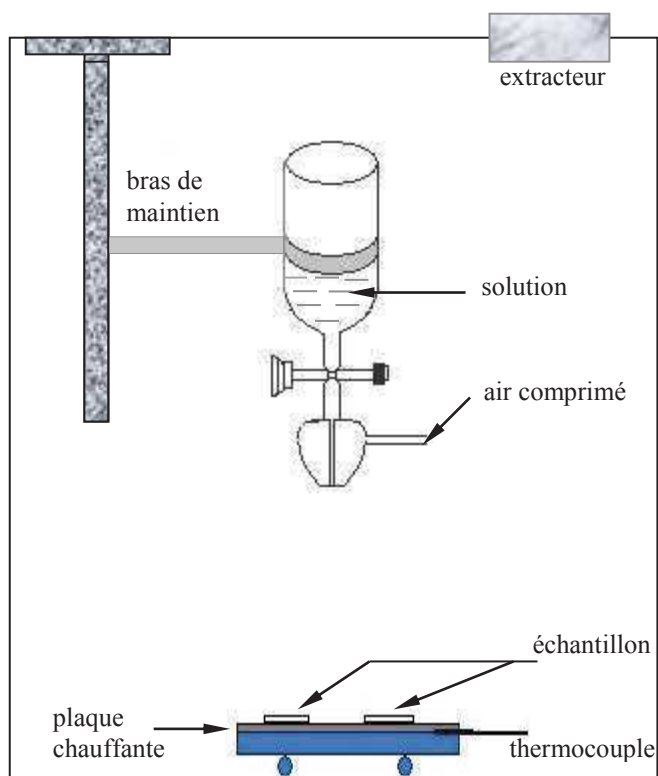


Figure (IV-1): Schéma du dispositif Spray

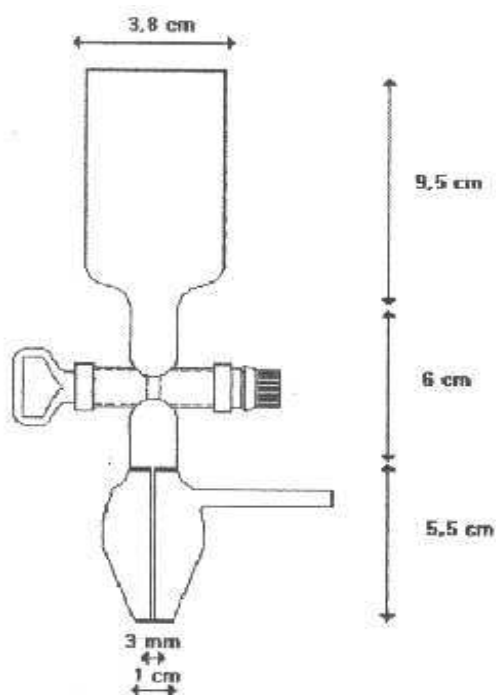


Figure (IV-2): Schéma du Spray nozzle.

II) Préparation des solutions :

Une grande partie de la chimie s'effectue en solution. La mise en solution assure un bon contact entre les réactifs, dans un milieu homogène, et elle permet une grande précision dans la détermination des quantités en réaction, elle donne par ailleurs un moyen de contrôler la vitesse des réactions, en agissant sur les concentrations.

Le but n'est pas de faire de la chimie mais d'assurer la réaction entre les éléments. Les produits chimiques utilisés sont :

Nitrate de zinc hexa hydraté : $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

masse molaire = 297,47g /mol

pureté : 99 %

Nitrate d'aluminium hexa hydraté : $Al(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$

masse molaire = 375,13

pureté : 98 %

Nitrate de Argent : $Ag(NO_3)$

masse molaire = 169,8569g/mol

pureté : 99 %

Pour avoir une solution de 100 ml avec une concentration de 0,1M (molarité choisie pour nos échantillons), on procède de la manière suivante :

Par définition la *molarité* c'est le nombre de mole par litre de solution (ou : moles de soluté par unité de volume de solution).

Dans un litre de solution (1000 ml), la masse de soluté est le nombre de moles (où *molarité*) multiplié par la masse molaire.

Pour un volume V donné, la masse de soluté est :

$$\text{masse de soluté} = \frac{\text{molarité} \cdot \text{masse molaire} \cdot V}{1000}$$

$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

$$m = \frac{0,1 \cdot 297,47}{1000} \cdot 100 = 2,9747 \text{ g}$$

$Al(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$

$$m = \frac{0,1 \cdot 375,13}{1000} \cdot 100 = 3,7513 \text{ g}$$

Ag (NO₃)

$$m = \frac{0,1 \cdot 169,8569}{1000} \cdot 100 = 1,69856 \text{ g}$$

Une fois la masse de ces produits est déterminée, on procède à la pesée. Pour cela on utilise une balance de précision de type SATORIUS. La masse obtenue pour chacun des produits, est dissoute dans 100 ml d'eau bidistillée.

Comme ces produits se trouvent sous forme de sels, on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique HCl pour les dissoudre totalement tout en chauffant et en remuant.

III) Nettoyage des substrats :

Les couches minces que nous allons fabriquer, seront déposées sur des substrats en verre. Signalons que les substrats doivent être d'une propreté rigoureuse pour éviter au maximum le problème des poussières qui sont, en grande partie, la cause des trous dans nos couches et modifient le taux d'occupation de la surface.

Les lames de verre sont nettoyées de la manière suivante :

- Lavage à l'eau courante.
- Dégraissage à l'acétone bouillie.
- Rinçage à l'eau bidistillée suivi d'un rinçage au méthanol.
- Séchage.

Les substrats propres ainsi obtenus, sont alors numérotés puis conservés dans une boîte afin d'éviter toute contamination (poussières etc...).

IV) Principe de la méthode et mode préparatoire

Le processus du Spray Pyrolysis repose sur le principe de la décomposition chimique de la solution sur un substrat porté à une certaine température.

On met en marche la ventilation pour l'aspiration des gaz nocifs dégagés lors de la réaction chimique. La hauteur du bec du tube à Spray par rapport à la plaque chauffante est d'environ 29 cm. La solution déjà préparée, est versée dans le tube à Spray. On note que la solution aqueuse de nitrate de zinc (0,1 M) est utilisée pour la préparation des couches de ZnO pur, tandis que pour les couches dopées par l'aluminium, les solutions aqueuses de nitrate de zinc et de l'aluminium (0,1 M) sont mélangées dans une proportion(s) désirée(s) (1–5 at% Al par rapport à Zn).

Les substrats complètement nettoyés, et notamment préchauffés à 100 °C, sont déposés sur la plaque chauffante qui est portée à la température de 375 °C. Le débit de la solution est réglé à environ 15 ml/min et le flux du gaz porteur qui est l'air comprimé, à 2 bars. La pulvérisation dure 15 secondes environ pour éviter le refroidissement excessif des substrats en verre, suivie de 3 minutes d'attente pour permettre à la température de reprendre sa valeur initiale. L'opération est répétée autant de fois qu'on désire préparer des couches épaisses ou minces.

Les gouttelettes de la solution à vaporiser en sortie du Sprayeur doivent être suffisamment fines afin de permettre une bonne distribution de la matière sur le substrat. L'obtention de gouttelettes fines dépend de la pression du gaz porteur. La figure (IV-3) illustre cette dépendance, où l'on peut voir que la taille des gouttelettes a tendance à décroître quand la pression du gaz croît [154].

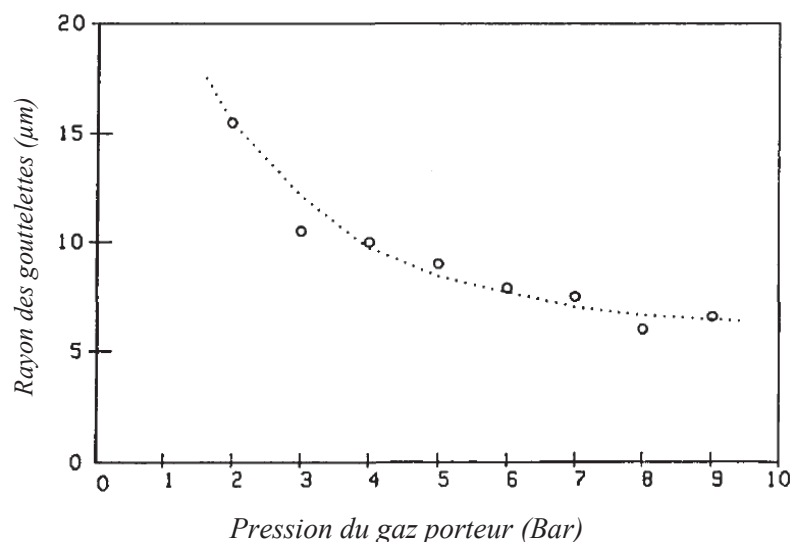


Figure (IV-3): Le rayon des gouttelettes en fonction de la pression du gaz porteur [155].

V) Mécanisme de croissance des couches minces

Le mécanisme de formation des couches minces est généralement proche de celui de la croissance des matériaux. La décomposition pyrolytique de la solution, au niveau de la surface de substrat chaud, permet la réaction des éléments désirés, pour former la couche, et l'évaporation des gaz volatils. Les molécules issues de la réaction diffusent sur la surface selon un mouvement déterminé par leur énergie de liaison au substrat ; laquelle dépend de la température et de la nature de substrat. Sur le plan énergétique, il faut imaginer la surface du substrat comme un carton à œufs dont chaque dépression constitue un point d'arrêt temporaire

appelé site d'absorption pour les molécules qui arrivent ou qui diffusent. A chaque saut, la molécule peut, soit sauter par dessus la barrière d'énergie qui sépare deux sites adjacents ou, sauter de la surface et être ainsi réévaluée. Après un certain temps de présence sur la surface une molécule donnée sera réévaluée ou aura rejointe une autre molécule diffusante pour former un doublet qui sera moins mobile et donc plus stable qu'une simple molécule et présentera un risque moindre d'être réévaluée. Par la suite les doublets seront rejoints par de simples molécules pour former des triplets ou des quadruplets. C'est la phase de la croissance du film mince appelée nucléation qui conduit à la formation d'îlots contenant chacun quelques dizaines à quelques centaines de molécules. A l'étape suivante les îlots s'accroissent en taille et non en nombre, ils finissent par se toucher, c'est la coalescence. Cette phase est critique dans la formation des joints de grains et des dislocations. Généralement à partir d'une certaine épaisseur les films sont constitués par des cristallites avec des orientations préférentielles poussant sur des formations désordonnées du matériau, figure (IV-4).

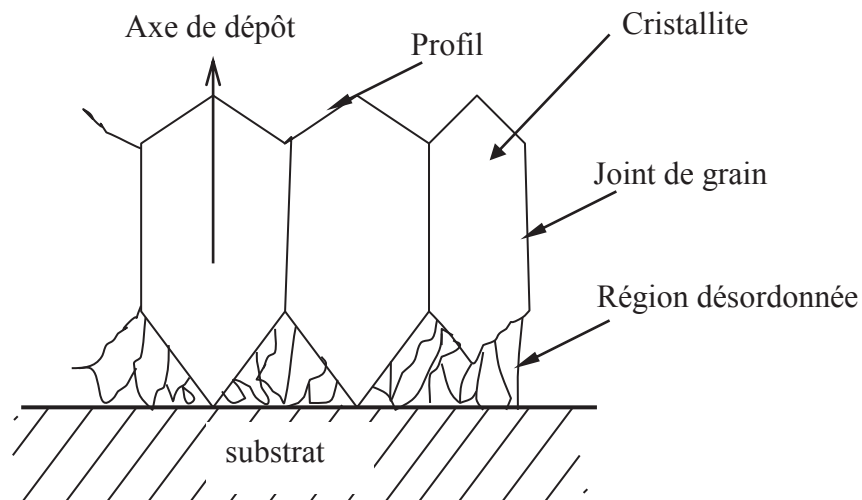


Figure (IV-4) : Schéma de la section d'un film polycristallin déposé sur substrat

Résultats et discussion

I) Introduction :

L'utilisation des couches minces de ZnO dopées Al comme fenêtres transparentes et conductrices provient des propriétés physiques intéressantes de ces couches. Dans ce chapitre nous présentons les différents résultats de caractérisations (structurale, optique, électrique et morphologique) du matériau étudié en couches minces. Cependant, pour entreprendre une étude relativement complète des différents résultats de caractérisations, on doit s'assurer que toutes les couches élaborées soient préparées dans les mêmes conditions expérimentales de dépôt, telles que la température de substrat, la pression du gaz porteur et la molarité des solutions.

Le but de ce travail est non seulement de décrire les propriétés physiques du matériau ZnO : Al en couches minces mais il vise aussi une contribution originale à l'approfondissement de l'incorporation de l'atome Al dans le réseau de l'oxyde de Zinc. Ne pas oublier que ce matériau est largement étudié dans les grands laboratoires du monde.

Dans ce travail, on s'est basé sur certaines données élaborées à partir d'hypothèses pour déterminer la nature de l'incorporation de l'atome Al dans la structure cristalline de ZnO. Ainsi pour élargir la portée de ces hypothèses, un travail complémentaire a été réalisé qui concerne un deuxième dopage de ZnO par l'Argent, élément de la première colonne du tableau Mendeleïev, mais avec un rayon ionique assez grand.

II) Analyse structurale :

La technique que nous avons adoptée pour l'identification des couches préparées par la méthode Spray Pyrolysis est la diffraction des rayons X. A cet effet, nous avons utilisé un diffractomètre, destiné à l'analyse de poudres, type phillips 1830 avec un tube Siemens de 22 Kwatts ; utilisant une cathode en cuivre de 40 Kvolts émettant avec une raie de longueur d'onde $1,54\text{\AA}$.

La connaissance exacte de la structure cristalline des couches obtenues est liée à la disponibilité d'éléments de caractérisation structurale nécessaires, tels que les fichiers ASTM (American Society for Testing and Materials) informatisés pour une identification automatique ou des cartes ASTM pour une identification manuelle.

II-1) Analyse structurale des couches ZnO dopées Al :

Les diagrammes de diffraction des rayons X pour les couches de ZnO dopées d'aluminium et non dopées préparées à 375°C, sont montrés dans les figures (V-1) et (V-2). Toutes les couches ont une nature polycristalline. L'identification du matériau se résume à la comparaison des distances inter-réticulaires de la fiche ASTM standard avec les données mesurées (tableau V-1). L'identification montre clairement aux erreurs de mesures expérimentales près que, la structure cristalline du matériau qui constitue les couches correspond bien à ZnO, de structure hexagonale.

Les fichiers ASTM sont établis pour une poudre du matériau, donc une orientation aléatoire. Quand le matériau est orienté préférentiellement, certaines raies deviennent dominantes. Le diagramme de diffraction du matériau pur montre une raie très intense par rapport aux autres raies, figure (V-1). Cette raie indique l'orientation des cristallites du matériau.

Les couches de ZnO non dopées présentent un intense pic pour les plans cristallographiques (002). Ceci indique que les cristallites sont fortement orientées avec leurs axes-c perpendiculaires au plan du substrat. Ces résultats sont en accord avec ceux reportés pour les couches minces de ZnO préparées par cette technique ; mais aussi par d'autres procédés [156-160].

Les paramètres de réseau, relatif à une structure hexagonale, sont calculés à partir de la relation quadratique suivante (III-5) :

$$d_{(hkl)} = \frac{ac\sqrt{3}}{\sqrt{[4(h^2+k^2+hk)c^2+3l^2a^2]}}$$

A partir de cette relation on a pu déterminer les paramètres du réseau cristallin ; ainsi

$$\left. \begin{array}{l} (hkl) = (002), \text{ on trouve : } c = 5,222 \text{ \AA} \\ \text{ou } (hkl) = (001), \text{ on trouve : } a = b = 3,263 \text{ \AA} \end{array} \right\} \text{ (pour ZnO non dopé)}$$

L'analyse de nos diagrammes de diffraction des couches minces préparées a pour objet la détermination des propriétés cristallographiques du matériau qui les constitue, c'est à dire : nature du réseau, paramètre du réseau, taille des grains

L'autre souci est définir la nature de l'incorporation de l'atome dopant sur les sites du matériau d'accueil, soit par :

- Substitution, où l'atome dopant prend la place d'un atome dans la structure hôte.
- Position interstitielle, où l'atome dopant occupe les places vides dans la structure hôte.

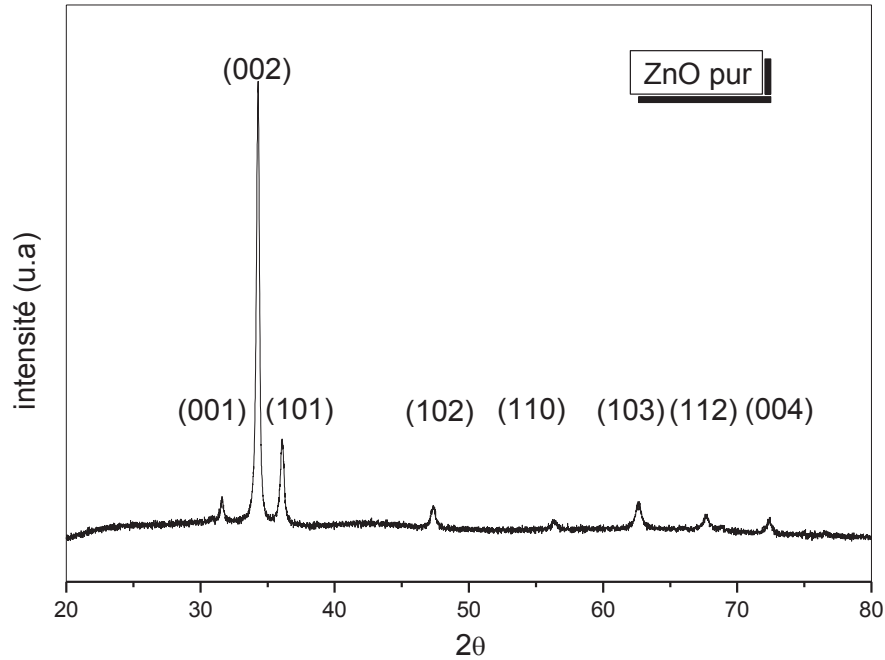


Figure (V-1): Diagramme de diffraction du ZnO

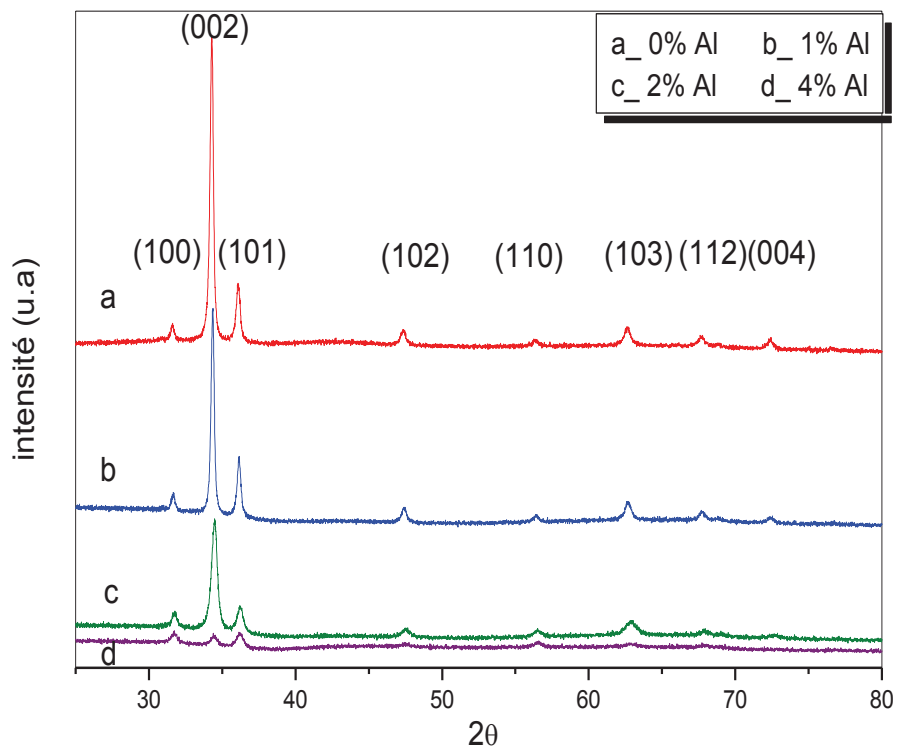


Figure (V-2) : Diagrammes de diffraction des couches de ZnO pour différentes concentrations d'Al.

Couches réalisées de ZnO												ZnO (Carte ASTM)		
$2\theta(^{\circ})$				$I/I_0(\%)$				$d(\text{Å})$				I/I_0	$d(\text{Å})$	hkl
<i>0%Al</i>	<i>1%Al</i>	<i>2%Al</i>	<i>4%Al</i>	<i>0%Al</i>	<i>1%Al</i>	<i>2%Al</i>	<i>4%Al</i>	<i>0%Al</i>	<i>1%Al</i>	<i>2%Al</i>	<i>4%Al</i>			
31,67	31,70	31,74	31,74	17,04	24,92	38,1	100	2,826	2,821	2,813	2,816	57	2,814	100
34,29	34,39	34,48	34,48	100	100	100	94,19	2,611	2,606	2,598	2,604	44	2,603	002
36,08	36,16	36,24	36,24	28,56	39,63	41,9	96,04	2,486	2,481	2,478	2,481	100	2,475	101
47,33	47,47	47,66	47,66	15,18	18,9	26,95	72,79	1,916	1,915	1,905	1,903	23	1,911	102
56,25	56,4	56,51	56,51	12,45	15,92	26,46	75,8	1,632	1,629	1,626	1,624	32	1,624	110
62,61	62,67	62,89	62,89	16,02	21,22	31,91	72,04	1,480	1,48	1,475	1,468	29	1,477	103
67,69	67,78	67,87		13,55	17,6	26,35		1,384	1,382	1,378		23	1,378	112
72,37	72,48	72,68		12,88	15,22	23,16		1,303	1,301	1,296		2	1,301	004

Tableau (V-1) : Identification des couches élaborées ZnO pur et dopé par la carte ASTM de ZnO

Dans le souci de définir l'effet des dopants sur la structure cristalline, nous comparons les diagrammes de diffraction R-X de ZnO pur et ZnO dopé Al à différentes concentrations (figure V-2), l'analyse de cette figure montre que l'augmentation du rapport atomique d'Al/Zn n'affecte pas la structure cristalline des couches (symétrie cristalline), car la position relative des pics de diffraction RX est conservée, les mêmes pics de ZnO pur apparaissent pour ZnO dopé Al. Cependant, on remarque qu'il y a une diminution des intensités des pics et surtout celui des plans (002), de la direction [002]. Cette diminution peut, en général, s'expliquer lorsque les défauts de composition sont ponctuels (substitution des atomes de la structure d'accueil par l'atome dopant, atome dopant en position d'interstice,...) et répartis de façon entièrement désordonnée dans le volume du cristal [161]. Ils constituent, ainsi, des centres diffusants qui ne présentent entre eux aucune relation de phase et qui produisent donc une diffusion continue et isotrope en dehors des domaines de diffraction, l'intensité étant proportionnelle à la densité de défauts.

Le deuxième point de la comparaison des deux spectres de diffraction R.X, figure (V-2), montre qu'il n'y a pas des pics additionnels dans les autres spectres (ZnO dopés Al). On peut conclure à l'absence de formation de tout oxyde d'aluminium libre (notamment Al_2O_3).

D'autre part à partir de la comparaison des spectres, nous avons observé un léger décalage des pics de ZnO dopé Al par rapport à ceux de ZnO pur. La figure (V-3) montre clairement ce décalage des pics, pour toutes les directions de ZnO dopé Al par rapport à ceux de ZnO pur, le déplacement a lieu vers les grandes valeurs de 2θ . Ce décalage est proportionnel à la concentration d'aluminium dans la maille de ZnO. A partir de la concentration 2%, le décalage vers les grandes valeurs de 2θ s'arrête et le matériau a tendance à l'amorphisation. Cette concentration semble représenter une valeur particulière du dopage de ZnO par l'aluminium.

Puisqu'une variation de paramètres de réseau entraîne une variation dans θ , on peut dire que ce décalage des pics influe sur les paramètres de réseau de la structure et influe sur la taille de la maille. La variation de la taille de la maille de ZnO suggère que l'atome d'Aluminium ne peut s'incorporer dans celle-ci qu'en site de substitution à la place de l'atome de zinc ou en interstice entre les atomes de zinc et d'oxygène.

Donc, ces points de comparaison nous ont permis de dire s'il y a une substitution ou incorporation interstitielle de l'atome d'Al dans la maille de ZnO avec absence de tout oxyde

d'aluminium. En effet, il n'y a aucune indexation de la présence de cet oxyde sur les diagrammes de diffractions.

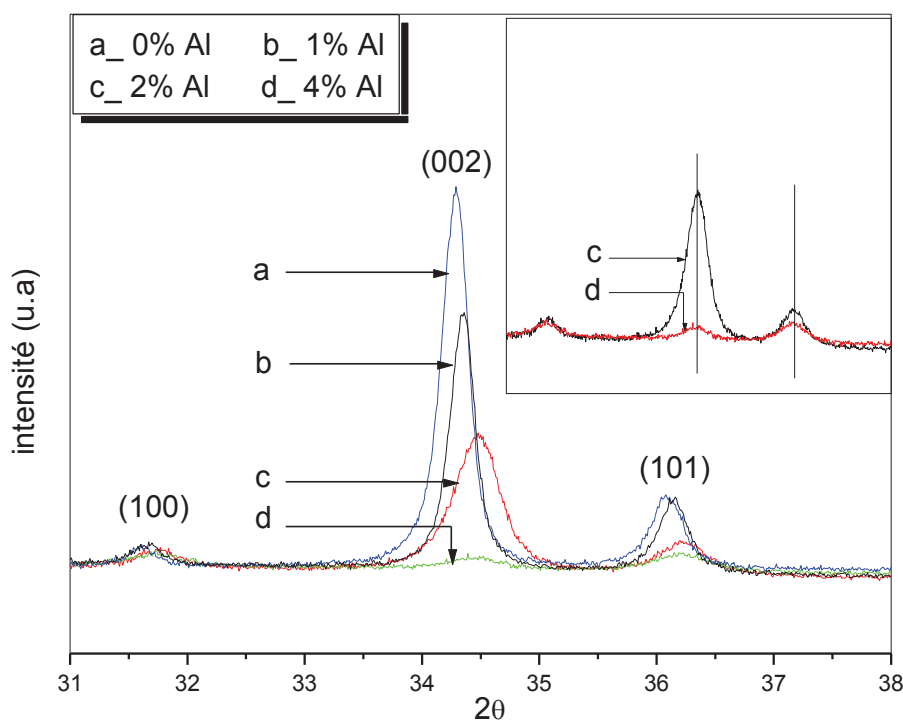


Figure (V-3) : Présentation le décalage des pics des spectres de diffraction R X.

Afin de déterminer l'emplacement d'Al dans la maille de ZnO dans la configuration substitutionnelle ou interstitielle, un calcul à été effectué sur les paramètres de réseau (a et c) et la taille des grains en fonction de la concentration d'Al dans le ZnO.

Comme le rayon ionique de l'aluminium (0,54 Å) est inférieur à celui de zinc (0,74 Å), il est prévu par la loi de VEGARD [162] que si le processus d'incorporation est par substitution, l'addition de l'aluminium doit rétrécir la maille sensiblement, correspond à une diminution de son valeur. Si l'incorporation s'effectue dans sites en interstices entre les atomes de zinc et oxygène ; cet effet devrait élargir la taille de la maille.

Les résultats illustrés dans les figures (V-4) et (V-5) montrent clairement que l'atome d'aluminium occupe une place de substitution d'un atome de zinc dans la maille de ZnO.

Dans la figure (V-4), les paramètres de réseau, a et c , diminuent avec l'augmentation de la concentration d'aluminium jusqu'à la valeur 2%, au-delà de cette valeur ces paramètres augmentent avec l'addition d'aluminium dans la solution initiale. On peut comprendre ce phénomène comme suit : (i) dans l'intervalle (0 – 2%), on a un rétrécissement de la maille de ZnO dans les deux directions principales (\vec{a} , \vec{c}), conformément à la loi de VEGARD, par suite

d'une substitution de zinc par l'atome d'aluminium dans la maille de ZnO. (ii) au delà de la valeur 2%, l'augmentation des paramètres de réseau ainsi la taille des grains (figure (V-5)) peut s'expliquer à partir de deux éléments : (a) les atomes d'aluminium sont situés aux sites interstitiels, conformément à la loi de VEGARD, qui prédit un élargissement de la taille de maille, (b) puisqu'il n'y a pas d'indication sur les spectres de diffraction de l'existence d'un composé Al_2O_3 (fichier ASTM 16-349) et que la croissance préférentielle n'a pas changé pour des forts dopages ($>2\%$), l'augmentation observée de la taille des grains peut être un effet de l'augmentation de la maille cristalline. On peut dire que le processus est celui d'une incorporation dans les sites interstitiels.

On peut donc conclure que nous sommes en présence de deux processus d'incorporation de l'Aluminium dans ZnO :

1. Une substitution de l'anion Zn^{+2} par Al^{+3} , pour des concentrations $\leq 2\%$.
2. Au-delà de 2%, une saturation de sites de substitution s'opère et conduit à un autre mode d'incorporation d'Al, qui semble privilégier les sites interstitiels et que s'achève (au-delà de 4%) par une amorphisation. En effet, la figure (V-2) (d) présente un spectre de diffraction de ZnO dopé Al 4% et qui montre la nature polycristalline des couches, ceci peut expliquer que l'incorporation de l'Al dans des sites interstitiels dans le ZnO n'influe pas sur la symétrie de la structure (du point de vue cristallisation ou amorphisation), mais ce spectre donne un signe que l'addition croissante d'Aluminium (au-delà de 4%) conduit à l'amorphisation du matériau, soit une augmentation du désordre structurale. D'après la figure (V-2) (d) on peut voir deux signes :

- Certaines raies de diffraction disparaissent du diagramme de diffraction.
- Les intensités de raies sont fortement réduites à cause de la diminution des plans réflecteurs.

Donc notre analyse de ce phénomène suggère que l'introduction excessive d'Aluminium dans les sites interstitiels va générer un grand nombre de défauts d'où la déformation de la structure cristalline du matériau.

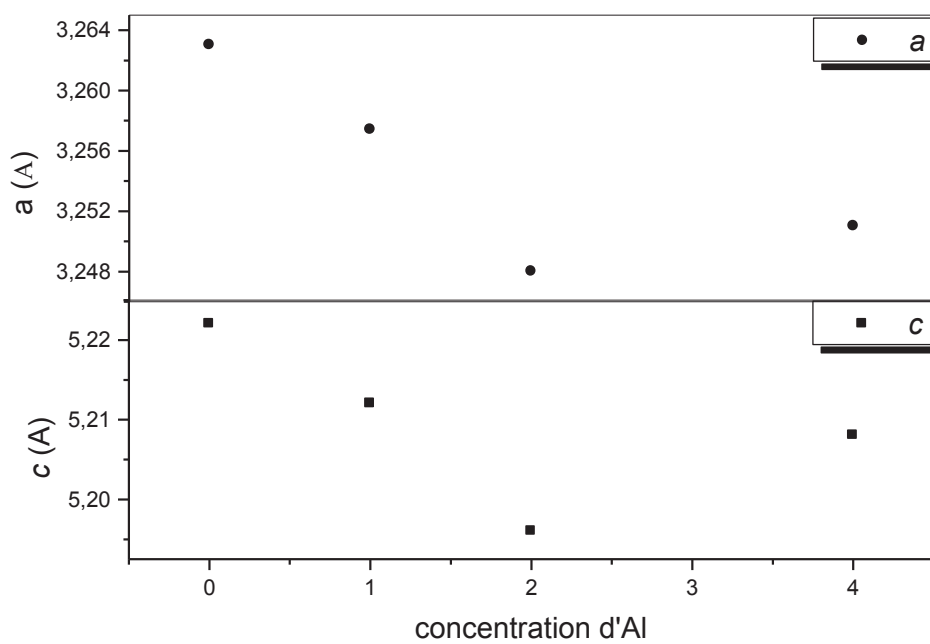


Figure (V-4) : Variation des paramètres de maille en fonction de la concentration d'Al.

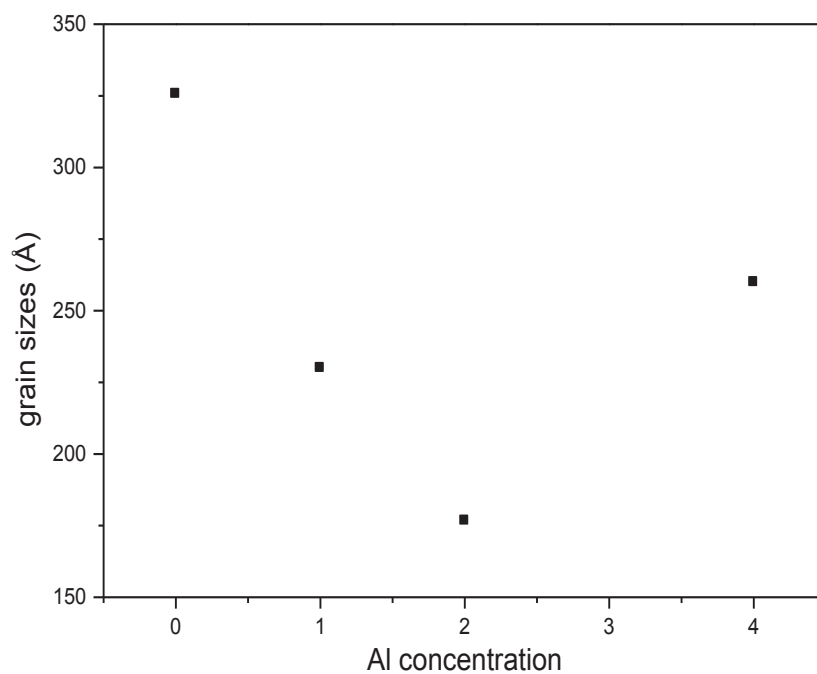


Figure (V-5): Variation de la taille des grains en fonction des concentrations d'Al.

II-2) Analyse structurale des couches de ZnO dopées Ag :

Une série de couches minces de ZnO dopées Ag ont été réalisées sur des substrats en verre par la technique spray pyrolysis. La température de substrat durant le dépôt a été fixée à 400°C. La concentration du Ag est variée de 0,5 à 4%.

La figure (V-6) présente les diagrammes de diffraction RX des couches de ZnO dopées Ag. Les pics indexés se correspondent à la structure de ZnO comme indiqué le tableau (V-2). Les diagrammes de diffraction, pour les couches de ZnO dopées Ag 0,5 et 1%, montrent bien que le dopage n'affecte pas la structure cristallographique du point de vue symétrie cristalline du fait que la position relative des pics des diagrammes pour ces couches est conservée. Autrement dit les mêmes pics de ZnO apparaissent pour le ZnO:Ag. Par contre, pour les couches de ZnO dopées Ag, 2 et 4%, certains pics de ZnO n'apparaissent pas, le seul pic qui reste observable est celui du plan (002). Pour ces couches dopées, on observe dans les diagrammes de diffraction l'existence d'un autre pic à l'angle $2\theta=27^\circ$ et qui peut correspondre à la phase Ag_2O d'après la Carte JCPDS-ICDD du Ag_2O , ce qui signifie que la conservation de la structure cristalline dépend de la concentration des atomes d'impuretés. On remarque aussi sur ces diagrammes la diminution de l'intensité des pics en fonction de la concentration d'Ag et notamment celle des plans (002), cette diminution confirme le raisonnement utilisé pour le ZnO:Al.

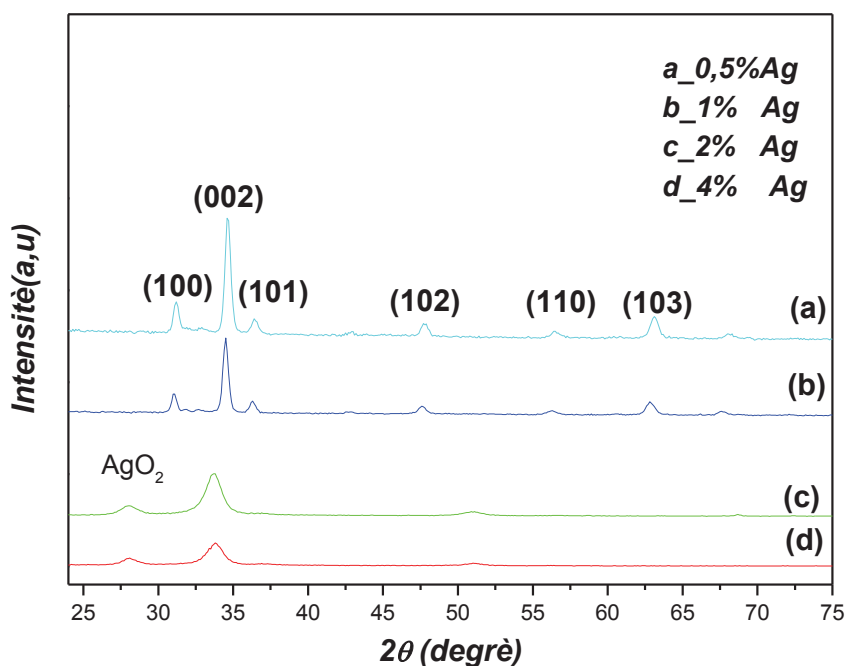


Figure (V-6): Diagrammes de diffraction des couches de ZnO:Ag pour différentes concentrations d'Ag.

Couche élaborée de ZnO dopé Ag 0.5%			Carte ASTM de ZnO		
2θ (degré)	$d_{hkl}(A^\circ)$	hkl	2θ (degré)	$d_{hkl}(A^\circ)$	hkl
30,67	2,8272	100	31.770	2,814	100
34,09	2,6199	002	34.422	2,603	002
35,97	2,4875	101	36.253	2,475	101
47,35	1,9180	102	47.539	1,911	102
56,34	1,6316	110	56.603	1,624	110
62,78	1,4788	103	62.864	1,477	103
67,63	1,3841	112	67.963	1,378	112
72,35	1,3049	004	72.562	1,301	004

Tableau (V-2) : Identification de la couche élaborée ZnO dopé Ag 0,5% par la carte ASTM de ZnO

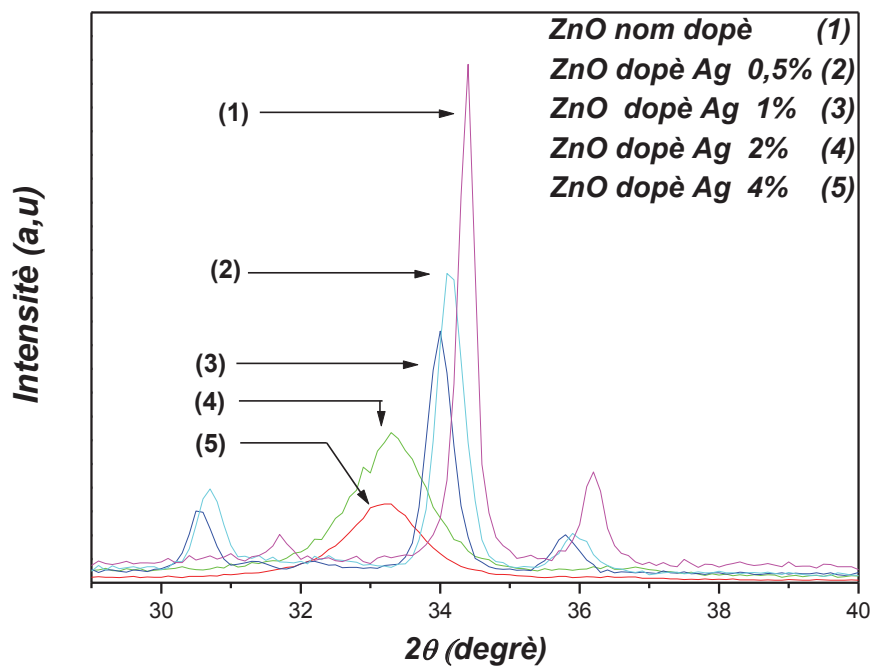


Figure (V-7) : Présentation le décalage de pic (002) des spectres de diffraction R X.

Pour l'analyse par comparaison de ces diagrammes, nous remarquons bien qu'il y a un décalage des pics vers les faibles valeurs de 2θ . La figure (V-7) montre le décalage des pics celui du plan (002) pour les couches ZnO pures et dopées. Comme a été vérifié pour les couches de ZnO :Al, ce décalage a une influence sur les paramètres du réseau de la structure cristalline ainsi la taille des grain. Pour la figure (V-8), les paramètres de réseau, a et c , augmentent avec l'augmentation de la concentration d'argent, nous remarquons aussi une légère augmentation des paramètres pour les concentrations 0,5% et 1%, par contre pour les concentrations 2% et 4% une augmentation relativement importante de ces paramètres. La variation de la taille des grains et la largeur à mi-hauteur du pic (002) (FWHM), en fonction de la concentration du Ag, est similaire que la variation des paramètres du réseau comme la montre la figure (V-9) et (V-10). Une légère diminution de la taille des grains pour les concentrations 0,5% et 1% mais pour 2% et 4% une diminution assez importante. Le même cas pour FWHM une légère augmentation pour les concentrations 0,5% et 1% ainsi une augmentation importante pour 2% et 4%.

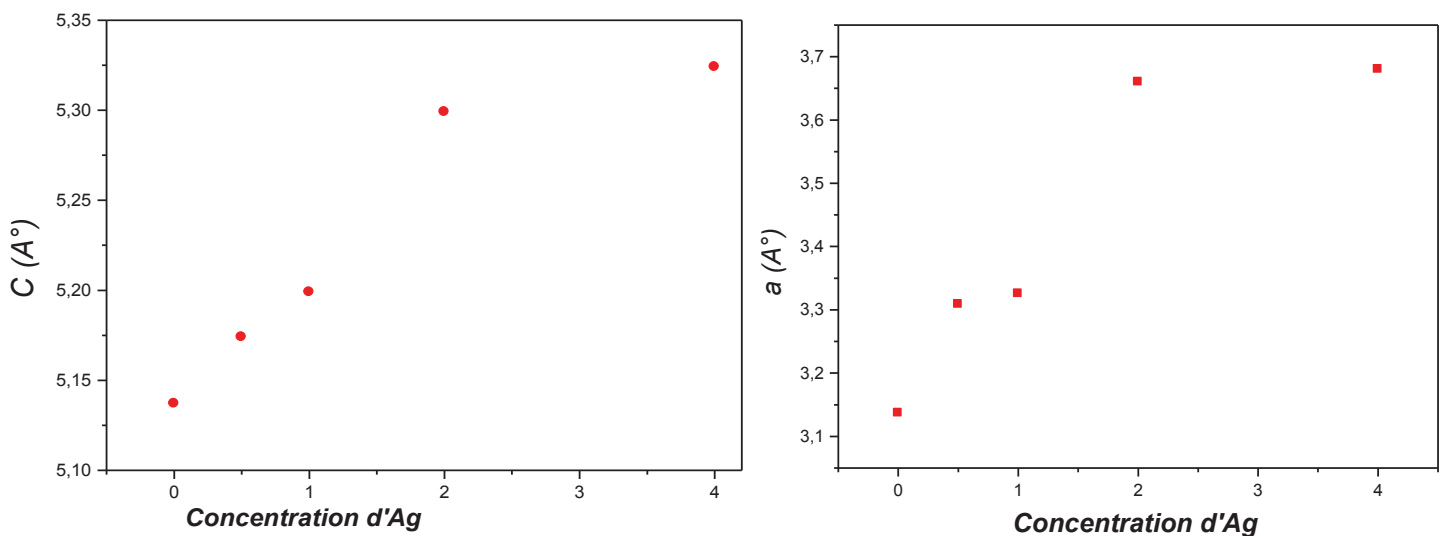


Figure (V-8): Variation des paramètres de maille en fonction de la concentration d'Ag.

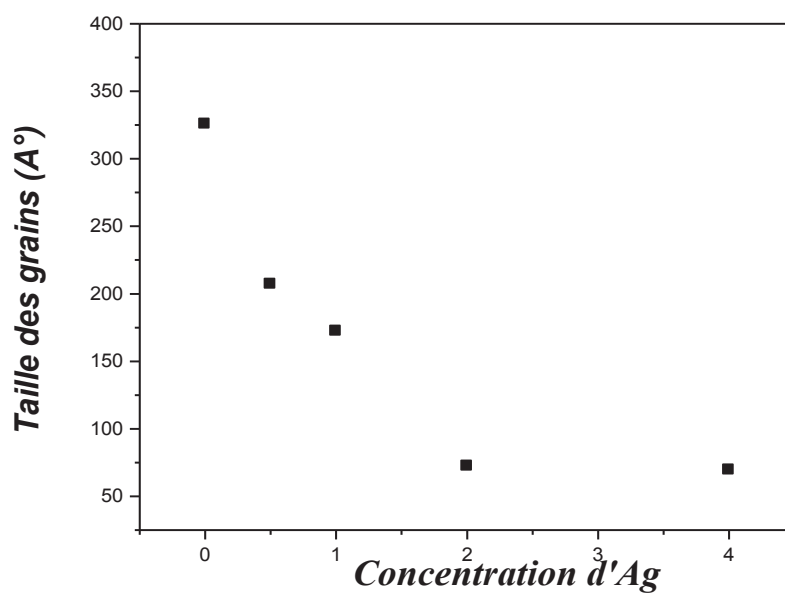


Figure (V-9) : variation de la taille des grains en fonction des concentrations d'Ag.

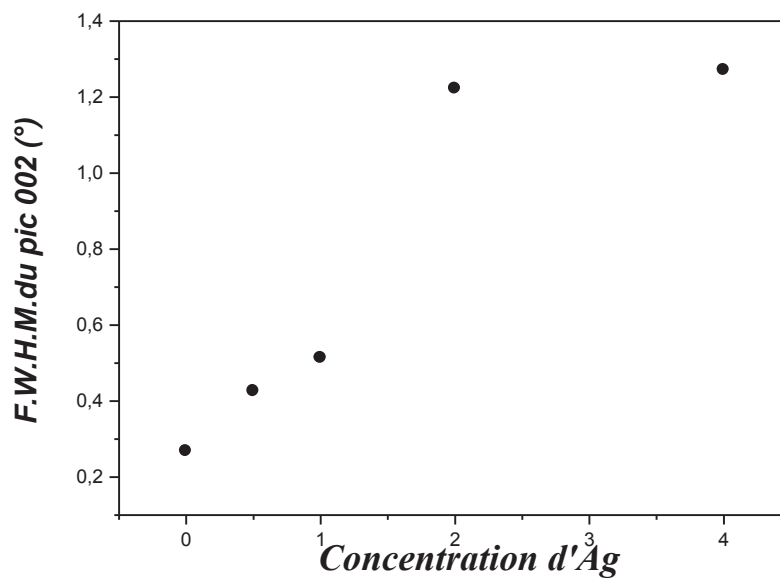


Figure (V-10) : Largeur à mi-hauteur du pic (002) en fonction de la concentration d'Ag.

Nous avons suggérés pour les couches de ZnO:Al que si le rayon ionique du dopant est inférieur à celui de zinc, l'addition de l'aluminium doit rétrécir la maille sensiblement si le processus d'incorporation est par substitution. Si l'incorporation s'effectue dans sites en interstices entre les atomes de zinc et oxygène ; cet effet devrait élargir la taille de la maille. Par ailleurs, si le rayon ionique du dopant est supérieur à celui de zinc, l'addition des dopants doit élargir la maille soit par le processus d'incorporation substitutionnel ou interstitiel. Vu le rayon ionique de l'atome Ag (1,15 Å) est supérieur à celui de zinc (0,74 Å) et la présence du phénomène d'élargissement de la maille ZnO:Ag, l'incorporation de l'atome Ag dans la maille de ZnO soit dans des sites substitutionnels ou bien interstitiels.

Comme les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent en effet que 40% du volume du cristal [163], l'incorporation des atomes Ag en sites interstitiel un moindre effet sur la structure cristalline qu'en sites substitutionnel. En effet, pour les concentrations d'Ag 2 et 4% le volume de la maille est plus important que celui des concentrations 0,5 et 1%, le même cas pour la diminution de la taille des grains et l'augmentation du FWHM qui caractérise la densité de dislocation, donc cette dernière est plus importante pour Ag 2 et 4%. Par la suite, nous sommes en présence de deux processus d'incorporation de l'atome Ag dans la structure cristalline de ZnO : **(i)** incorporation interstitiel pour les concentrations Ag 0,5 et 1% **(ii)** incorporation substitutionnel pour les concentrations 2 et 4%.

III) Caractérisation optique :

L'oxyde de zinc dopé Al est un semi-conducteur transparent utilisé en couches minces comme fenêtre dans les cellules solaires à effet photovoltaïque, et devant de ce fait transmettre la plus grande partie du rayonnement reçu. La transparence que doivent montrer les couches minces de ZnO:Al se situe dans le visible pour les applications en photovoltaïque.

La caractérisation optique de nos couches ZnO : Al est obtenu en utilisant les mesures spectrophotométriques et cela par exploitation des résultats de la transmission et de la réflectivité des échantillons.

III-1) Spectres de transmittance et de réflectivité des couches mince ZnO:

La figure (V-11) présente les spectres expérimentaux de réflectivité et transmittance dans la gamme (300-900nm) des couches minces de ZnO enregistrés à température ambiante. La transmittance présente un palier important et qui atteint une valeur de 90 %, ce qui nous permet de dire que le matériau est bien transparent dans le visible et son spectre de

transmittance est semblable à celui des diélectriques [164,165]. Tandis que la réflectivité à une valeur très faible aux alentours des 10 % dans la gamme du visible.

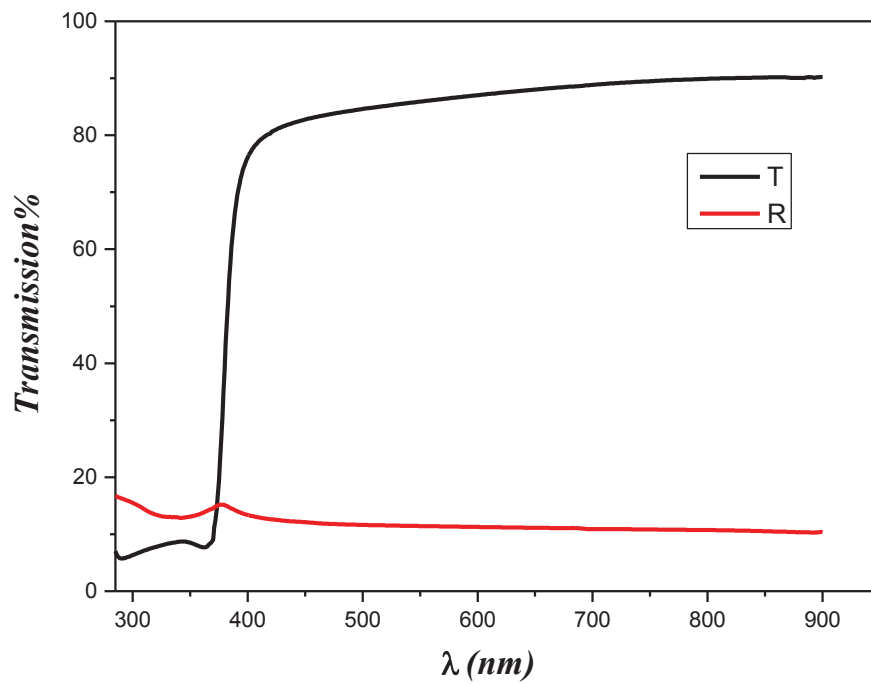


Figure (V-11) : Spectre de réflectivité et transmittance des couches minces ZnO

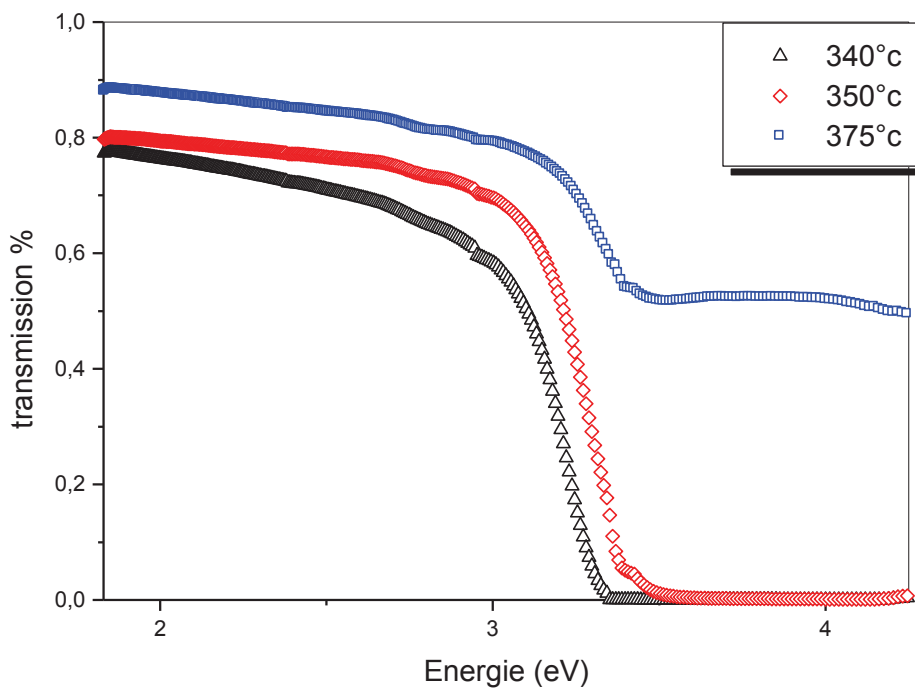


Figure (V-12) : Spectres de transmission pour différentes valeurs de température

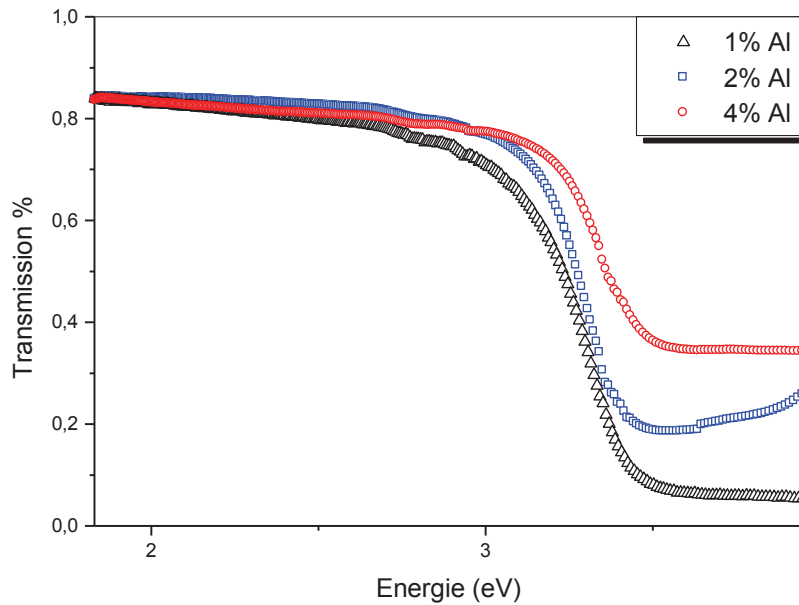


Figure (V-13) : Spectre de transmission pour différentes concentrations d'Al

La figure (V-12) présente les spectres de transmission pour différentes valeurs de températures, les films sont hautement transparents. Cette transmittance atteint 90% pratiquement pour une température du substrat de 375°C. Il est à remarquer que la plage de la transmittance, gamme des rayons transmis, augmente avec la température du substrat. Cet effet est peut être dû à l'augmentation de la taille des grains [164], plus la taille des grains est importante plus la transmittance optique est grande. Cette comparaison permet de justifier aussi la diminution de la transmittance optique des couches minces dopées par rapport aux non dopées (figure 8). En effet, on a trouvé dans l'étude des propriétés structurales que la taille des grains diminue en fonction de la concentration du dopage. Par ailleurs, nous constatons un blocage d'absorption au delà du seuil d'absorption (3,2 eV), qui présente une importante transmittance résiduelle, figure (V-13) et (V-13). L'apparition de cette transmittance résiduelle revient à l'épaisseur des couches. L'effet de ce facteur apparaît après les caractérisations des couches effectuées au laboratoire *LECM*. Pour des épaisseurs inférieures à 0,2 μm , on peut remarquer ce phénomène.

Nous savons que le front, soit de la transmittance ou de l'absorption, est dû surtout à l'existence de l'exciton ce qui explique la forme abrupte de ce front dans les monocristaux, alors que celui des couches minces polycristallines ce n'est plus le cas et cela est dû :

- A la diffusion optique par les trous et les joints des grains.

- A l'absorption extrinsèque de la lumière dans les états de fortes densités d'imperfections présentes aux joints de grains.
- HOUDY [167] a montré sur le monocristal de InSe que l'intensité de l'exciton diminue en fonction du dopage.
- Perte de la lumière sur la surface de l'échantillon due aux inhomogénéités de la structure.

III-2) Coefficient d'absorption :

Le coefficient d'absorption est obtenu par exploitation des spectres de transmittance et de réflectivité des couches fabriquées. La relation de base pour le calcul du coefficient d'absorption α d'un film mince de milieu absorbant, à faces parallèles d'épaisseur d et compris entre deux milieux semi-infinis non absorbants (l'un deux étant l'air et l'autre le verre), est donné par :

$$T = e^{-\alpha d} \quad (\text{V-1})$$

Avec T : la transmittance et d est l'épaisseur de la couche

Soit :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{T} \quad (\text{V-2})$$

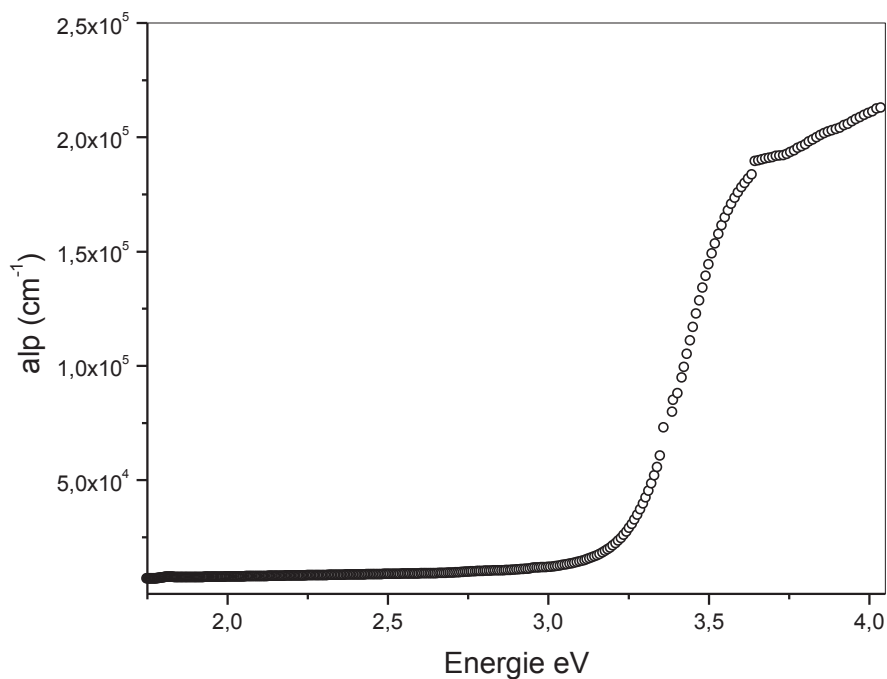


Figure (V-14) : Spectre d'absorption d'une couche de ZnO.

La figure (V-14) montre le spectre d'absorption d'une couche de ZnO élaborée à $T=375^{\circ}\text{C}$. Sur cette figure, on remarque que les couches minces de ZnO ont une forte absorption résiduelle $\alpha_0 > 6,5.10^3 \text{ cm}^{-1}$ (due aux différentes imperfections des couches minces). On remarque également qu'entre 3 et 3,5 eV, le coefficient d'absorption augmente de deux ordres de grandeurs.

Comme dans le cas de la majorité des semi-conducteurs en couches minces, l'allure du coefficient d'absorption présente trois régions.

1- Région de forte absorption $\alpha > 1,6.10^5 \text{ cm}^{-1}$

Cette région est caractéristique du gap optique. La valeur du gap optique est déterminée en extrapolant la courbe $(\alpha - \alpha_0)^2 = 0$ (figure V-15). En effet, cette relation présente une partie linéaire traduisant une transition directe permise. La valeur trouvée du gap est de l'ordre 3,2 eV.

2- Région exponentielle du bord d'absorption ($6,5.10^3 < \alpha < 1,6.10^5 \text{ cm}^{-1}$)

Cette allure exponentielle de la variation du coefficient d'absorption, à été observée pour la première fois par Urbach [168]. La forme du seuil d'absorption peut être décrite par l'équation d'Urbach :

$$\alpha(\hbar\omega) = \alpha_0 \cdot e^{-\frac{\sigma(\hbar\omega - E_0)}{kT}} \quad (\text{V-3})$$

qui est applicable pour une large gamme de valeur de α . Le paramètre E_0 de l'équation d'Urbach se trouve en relation avec l'énergie au maximum d'absorption dans la bande de l'exciton, le second paramètre α_0 se confond alors avec la valeur du coefficient d'absorption dans le maximum de la bande de l'exciton. Le paramètre σ a une valeur comprise entre 1 et 3 et qui dépend de la température.

3- Région de la queue de faible absorption

Elle correspond à $\alpha < 6,5.10^3 \text{ cm}^{-1}$, dont la forme et la largeur sont dues aux imperfections du film. Cette queue de faible absorption (par rapport au reste de la courbe) est difficile à étudier par des mesures directes de transmission et de réflexion optique. En effet, il pourrait y avoir des pertes de lumière par diffusion sur la surface de la couche dues aux inhomogénéités de la structure macroscopique qui influent sur les mesures directes.

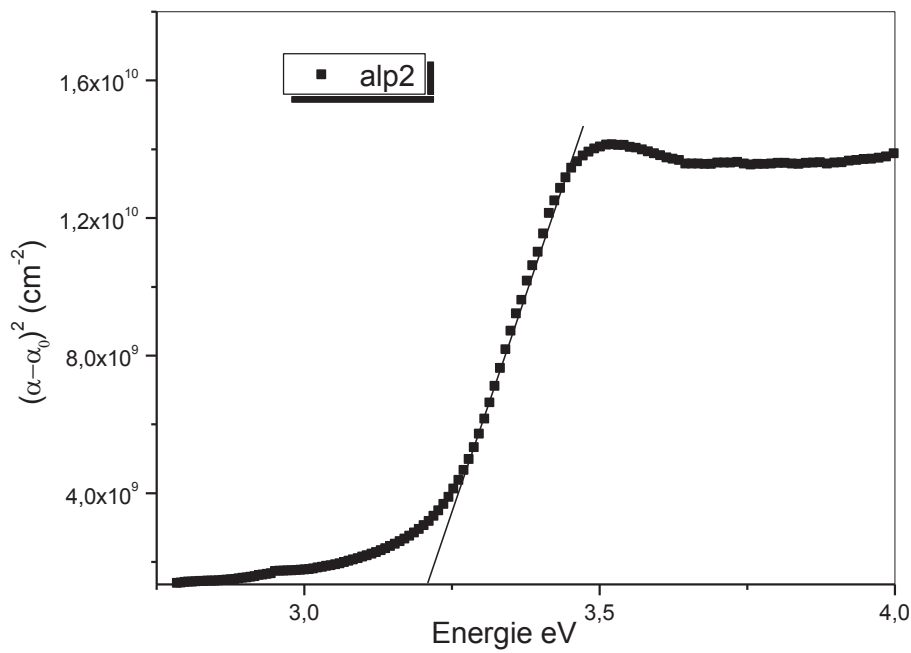


Figure (V-15) : Extrapolation du spectre $(\alpha-\alpha_0)^2$

III-3) Effet du dopage sur les couches de ZnO :

Comme il a été mis en évidence, l'effet du dopage sur les spectres de diffraction R-X et les spectres de transmission, sur les couches de ZnO, cet effet se voit aussi dans les spectres du coefficient d'absorption.

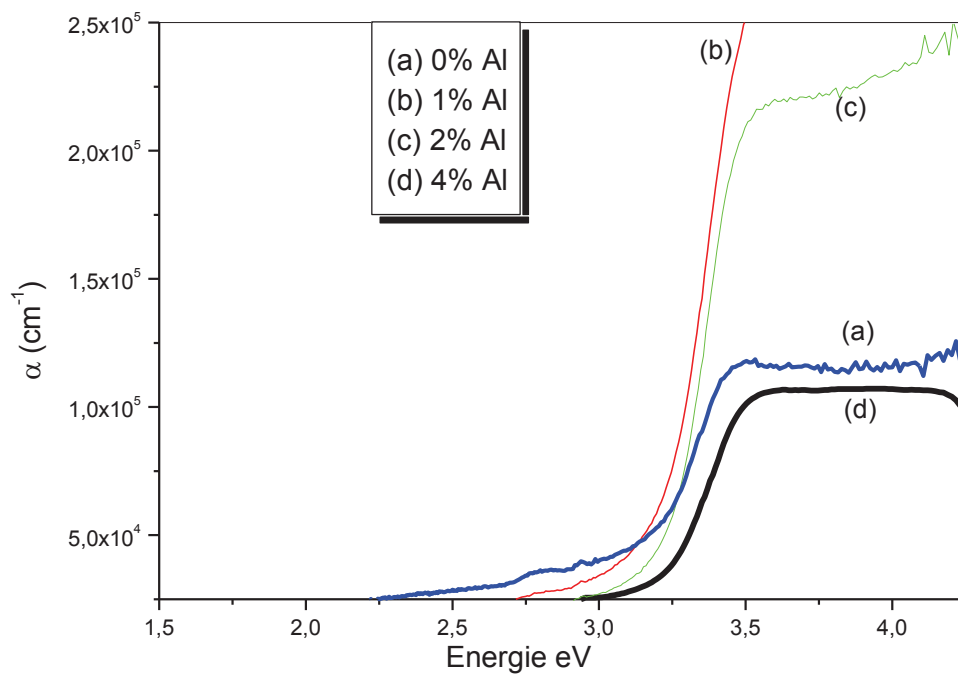


Figure (V-16) : Spectre d'absorption pour différentes concentrations d'Al.

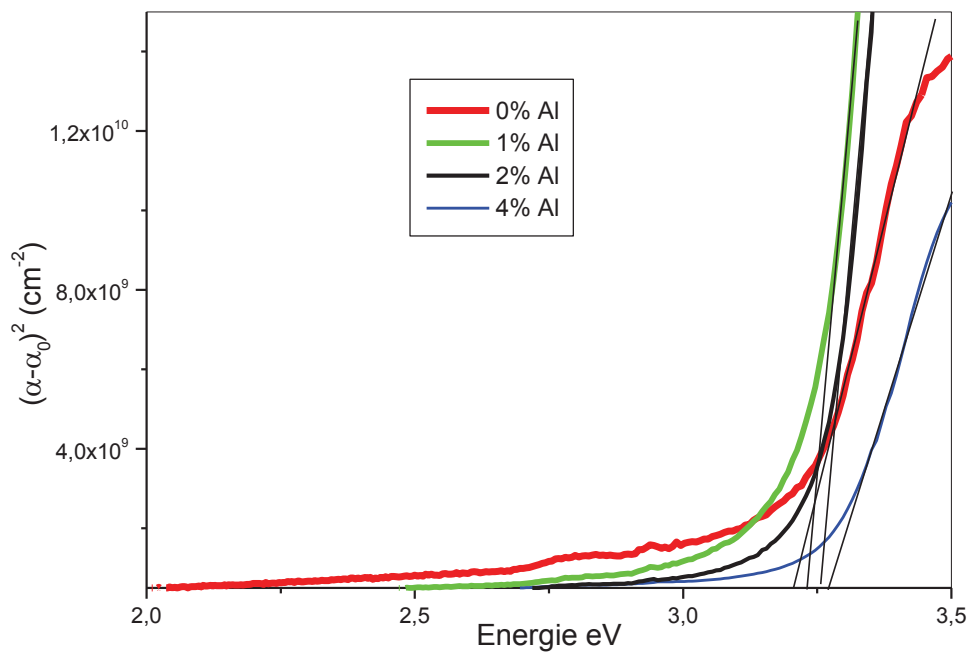


Figure (V-17) : Le carré du coefficient d'absorption des mêmes couches de la figure V-16.

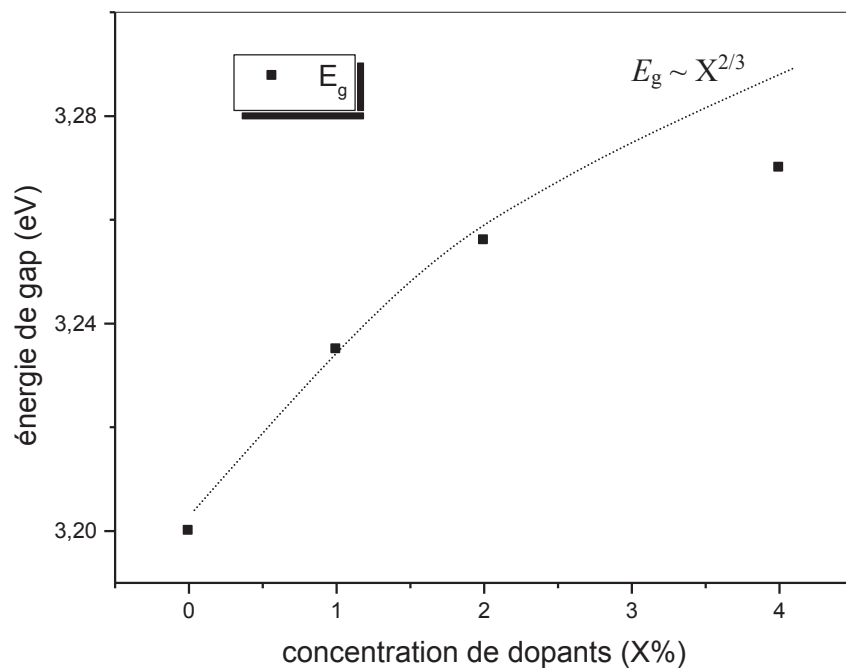


Figure (V-18) : Variation du gap en fonction de la concentration des dopants.

La figure (V-16), qui représente les coefficients d'absorption des couches de ZnO non dopées et dopées Al avec différentes concentrations, montre bien cet effet qui se manifeste sur le seuil d'absorption, on remarque bien, sur cette figure, qu'il y a un décalage du seuil d'absorption vers les hautes énergies, au fur et à mesure que la concentration du dopage augmente. Il se manifeste par ce décalage une légère augmentation du gap optique de ZnO, comme la montre la figure (V-17) et (V-18).

Une analyse rapide des courbes montre une différence dans l'allure. Il y a un effet de shift en énergie du coefficient d'absorption au-delà du seuil qui prend des valeurs de l'ordre de 10^5 cm^{-1} .

Comme il a été vu, la détermination du gap optique E_g des couches minces de ZnO dopées et non dopées a été déduite du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons, en considérant que le matériau est un semi-conducteur à gap directe, puis en utilisant la dépendance d'énergie au carré du terme $(\alpha - \alpha_0)$. E_g est déterminé en localisant l'intersection de $(\alpha - \alpha_0)^2$ en fonction de $h\nu$ avec l'axe des énergies, comme la montre la figure (V-17). La figure (V-18) montre l'effet de la concentration du dopage sur les valeurs de E_g , il est clair qu'il y a augmentation du gap optique à mesure que la concentration d'Al augmente. Ce comportement pourrait être attribué à la manière dont les atomes d'Al ont été incorporés au film. Si Al est situé aux sites de substitution (Al^{+3} à la place de Zn^{+2}), il y a alors une augmentation de la concentration en porteurs, et par conséquent, l'élargissement du gap montré dans la figure (V-18), qui pourrait être dû à l'effet des impuretés qui sont toutes ionisées. Les impuretés sont toutes ionisées à la température ambiante. Ceci sera vu dans les propriétés électriques où une étude sur la conductivité électrique en fonction de la température a été entreprise. L'énergie d'activation trouvée est de l'ordre de 56,07 meV.

Par ailleurs, on peut faire d'autres remarques sur la variation du gap en fonction de la concentration des dopants :

- 1) Cette variation est non linéaire et se caractérise par une sorte de saturation.
- 2) Dans l'hypothèse que la fraction d'aluminium qui s'incorpore est une fraction de la concentration de départ du dopant dans la préparation. Pour les faibles concentrations $< 3\%$, on peut montrer que cette variation suit une loi en $E_g \sim X^{2/3}$.

Ceci montre que pour les faibles concentrations, l'Aluminium incorporé dans ZnO est sur des sites substitutionnels et que cette variation suit une loi de MOSS-BERSTEIN.

Au-delà, il y a écart entre la concentration des électrons et celle des atomes dopants. Cela signifie que le mécanisme de substitution ne fonctionne plus et qu'il y a un canal d'incorporation d'Al qui ne contribue pas à l'augmentation de la concentration libre.

Donc l'effet de la concentration en porteurs est remarquable dans ces résultats. L'origine de cet effet est l'emplacement du site d'Al dans la maille de ZnO. Ces résultats concordants confirment les conclusions faites dans l'étude structurale.

III-4) Constantes optiques :

Les propriétés optiques des solides, en général, et des matériaux semi-conducteurs en particulier, peuvent être décrites en termes de constantes optiques qui traduisent la façon dont le semi-conducteur considéré peut réfléchir, transmettre ou encore absorber la lumière. Parmi ces constantes, on trouve l'indice de réfraction, l'un des paramètres optiques qui caractérise les matériaux semiconducteurs.

En partant des données expérimentales de la transmission et en utilisant l'équation [169] :

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (\text{V-4})$$

(k : coefficient d'extinction), nous obtenons la variation du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie.

Dans le cas d'un matériau transparent, l'indice de réfraction est réel. Cet indice est défini comme étant le rapport de la vitesse de la lumière dans le vide à sa vitesse dans le milieu dans lequel elle se propage ($n = \frac{c}{v}$). Cependant, dans un milieu absorbant, cet indice est complexe, son expression est donnée par l'équation [169] :

$$\tilde{n} = n + ik \quad (\text{V-5})$$

La partie réelle constitue l'indice de réfraction du matériau, tandis que la partie imaginaire constitue l'indice d'extinction.

Dans le cas d'une incidence normale, et pour un matériau semi infini ayant n et k , la réflectivité est donnée par :

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (\text{V-6})$$

D'où, l'on tire l'expression de l'indice n :

$$n = \frac{1+R}{1-R} \pm \sqrt{\frac{(1+R)^2}{(1-R)^2} - (1+k^2)} \quad (\text{V-7})$$

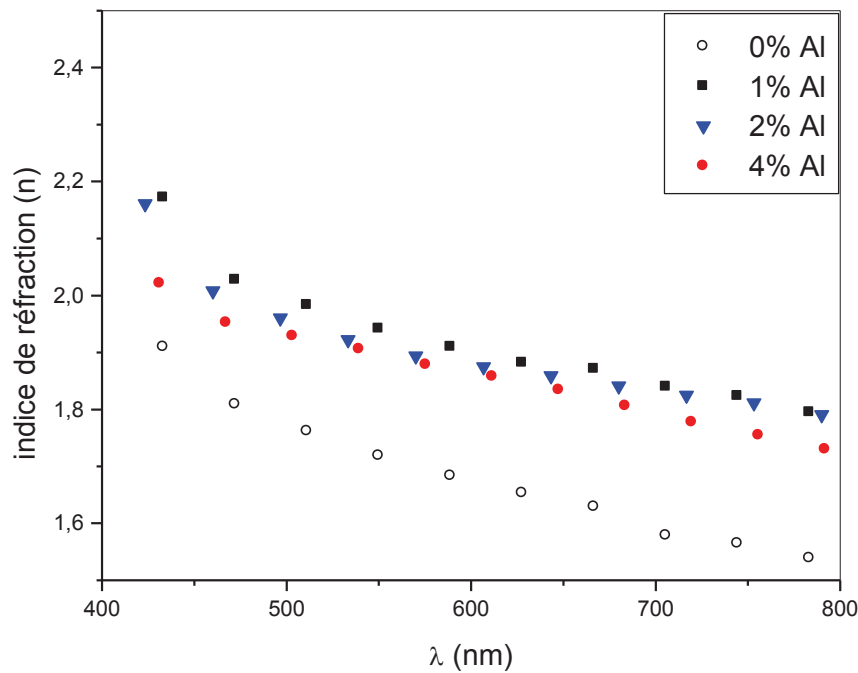


Figure (V-19) : Représentation de n pour différentes concentrations d'Al.

La figure (V-19) représente l'indice de réfraction d'une couche ZnO non dopée et ceux de différentes couches de ZnO dopées en fonction de la longueur d'onde (λ). Les valeurs de n pour les longueurs d'ondes du visible entre 0,4 et 0,9 μm sont calculées à partir de la relation (V-7). De la figure (V-19), il est clair que l'incorporation de l'aluminium dans les couches influe sur la valeur de l'indice de réfraction. On voit que n tend vers des valeurs voisines de 1,87 et 1,7 respectivement pour les couches minces de ZnO dopé et non dopé à une longueur d'onde de 600 nm. Loin de la zone du seuil d'absorption, ceci revient à la remarque faite pour justifier les résultats des spectres de transmission (influence de la taille des grains et la perte de la lumière). Il est remarquable de constater que le matériau dopé devient moins dispersif que le matériau pur.

Autre paramètre important concernant les constantes optiques, c'est la constante diélectrique. Pour un matériau absorbant celle-ci est complexe. Les relations entre parties réelle et imaginaire sont données par les équations [169] :

$$\begin{cases} n^2 - k^2 = \epsilon_r = \epsilon_1 = n^2 \quad (k \rightarrow 0) & (V-8) \\ 2n^2k = \sigma / \epsilon_0 \omega = \epsilon_2 & (V-9) \end{cases}$$

L'équation (V-8) montre que la constante diélectrique réelle caractérise la dispersion. L'équation (V-9) est importante, car le spectre de ε_2 (constante diélectrique imaginaire) est relié à la perte d'énergie dans le matériau et sa variation est due au phénomène d'absorption dans le matériau, donnant lieu à des transitions des électrons d'un niveau d'énergie à un autre.

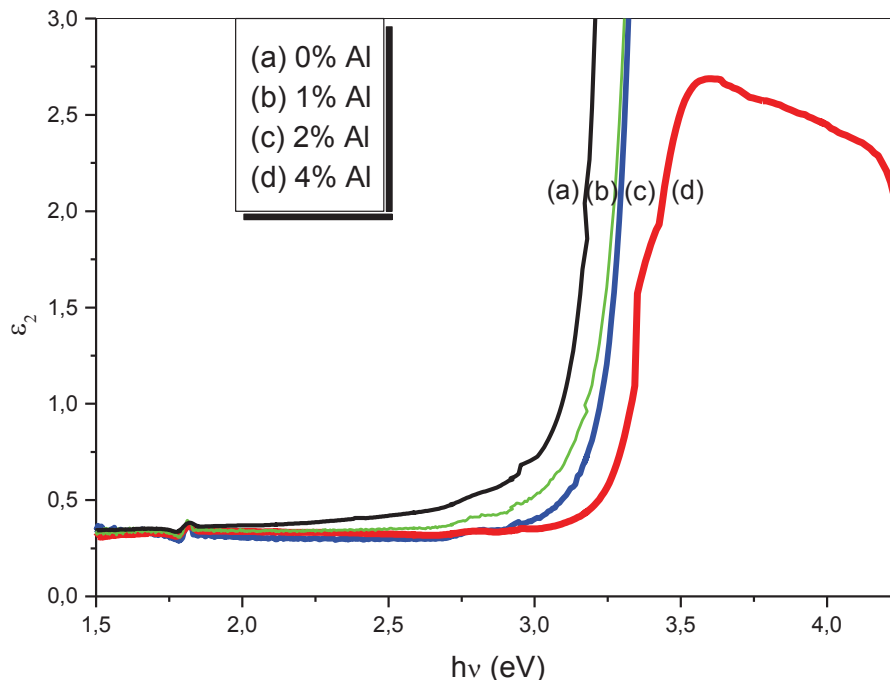


Figure (V-20) : Spectre de ε_2 pour différentes concentrations d'Al.

La figure (V-20) montre les spectres de la partie imaginaire de la constante diélectrique des couches de ZnO dopées et non dopées. Le comportement spectral de la constante, d'après cette figure, est semblable à celui du coefficient d'absorption, donc il vérifie l'accord avec l'équation (V-4), mais ces pertes par absorption restent toujours faibles.

III-5) Effet du dopage Ag sur les couches de ZnO :

Le choix du dopage pour les oxydes transparent comme ZnO est un facteur très important pour qu'ils soient utilisés comme fenêtres transparentes et conductrices. L'atome Ag se présente comme un bon candidat pour le dopage des couches de ZnO. Donc il est intéressant de voir l'effet de deux éléments métalliques différents avec deux rayons ioniques différents.

III-5-1) Spectre de transmittance :

La figure (V-21) représente les transmittances optiques des couches minces de ZnO dopées Ag avec différentes concentrations de dopage. Toutes ces couches sont hautement transparentes dans

le domaine du visible. D'après cette figure, On remarque que la transmittance diminue avec l'augmentation de concentration d'Ag. Cette diminution peut être due à l'augmentation de la taille des grains [166], comme déjà vue dans la partie ZnO:Al. Il peut être aussi interprétée par l'évolution est l'amélioration des défauts natifs nonstoechiométriques créés par des ions lourds Ag^+ incorporés dans la couche ZnO (formation de lacune de l'oxygène et interstitiel de zinc).

V-2-4-2) Coefficient d'absorption :

Le coefficient d'absorption est obtenu par exploitation du spectre de transmission des couches fabriquées

La figure (V-22), représente les coefficients d'absorption des couches de ZnO non dopées et dopées Ag avec différentes concentrations, Elle montre bien que l'effet de dopage se manifeste sur le seuil d'absorption. On remarque, sur cette figure, qu'il y a un décalage du seuil d'absorption vers les faibles énergies, au fur et à mesure que la concentration du dopage augmente. On remarque également, sur cette figure, que l'absorption optique dans les régions UV augmente avec l'augmentation de la concentration du dopage Ag. Il se manifeste par ce décalage une légère diminution du gap optique de ZnO, comme la montre dans la figure (V-23) et (V-24). Comme déjà évoqué, la détermination du gap optique E_g des couches minces de ZnO dopées et non dopées a été déduite du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons, en considérant que le matériau est un semi-conducteur à gap directe, puis en utilisant la dépendance d'énergie au carrée du terme $(\alpha h\nu)^2$. E_g est déterminé par l'intersection de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ avec l'axe des énergies, comme la montre la figure (V-23).

La figure (V-24) montre l'effet de la concentration du dopage sur les valeurs de E_g , il est clair qu'il y a une diminution du gap optique à mesure que la concentration d'Ag augmente. La diminution du gap pour les smiconducteurs dopés provient de la nature du dopage. Si le résultat du dopage est de type P l'énergie de gap diminuera légèrement. Par contre s'il est de type N comme le cas de nos couches ZnO:Al, l'énergie de gap augmentera légèrement. Pour le cas des couches ZnO;Ag, si on suggère que ces couches sont de type P, la diminution de l'énergie de gap sera justifié. L'atome Ag ne peut occuper que les sites substitutionnels ou des sites interstitiels ou bien les deux en même temps. Si Ag s'incorpore en substitution, les couches deviennent de type P et si il s'incorpore en interstice, elles deviennent de type N. d'après les résultats RX, l'atome Ag occupe les sites substitutionnels pour les concentrations 2 et 4% ainsi les sites interstitiels pour les concentrations 0,5 et 1%. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats de la caractérisation optique. Concernant les concentrations Ag 0,5 et 1%, les résultats de la variation du gap optique

indique la présence d'une densité d'atome accepteur majoritaire. Cependant, si on prend en considération les résultats optique et la diffraction RX, on peut conclure que l'atome Ag, pour les concentrations 0,5 et 1%, soit : **(1)** s'incorpore en site substitutionnel et interstitiel en même temps où la densité d'atome en site substitutionnel est majoritaire **(2)** Ou bien, l'introduction excessive des atomes Ag en sites interstitiels permettra la création des défauts nonstoechiométriques, qui se considère comme centres pièges, de densité supérieure à celle des atomes Ag.

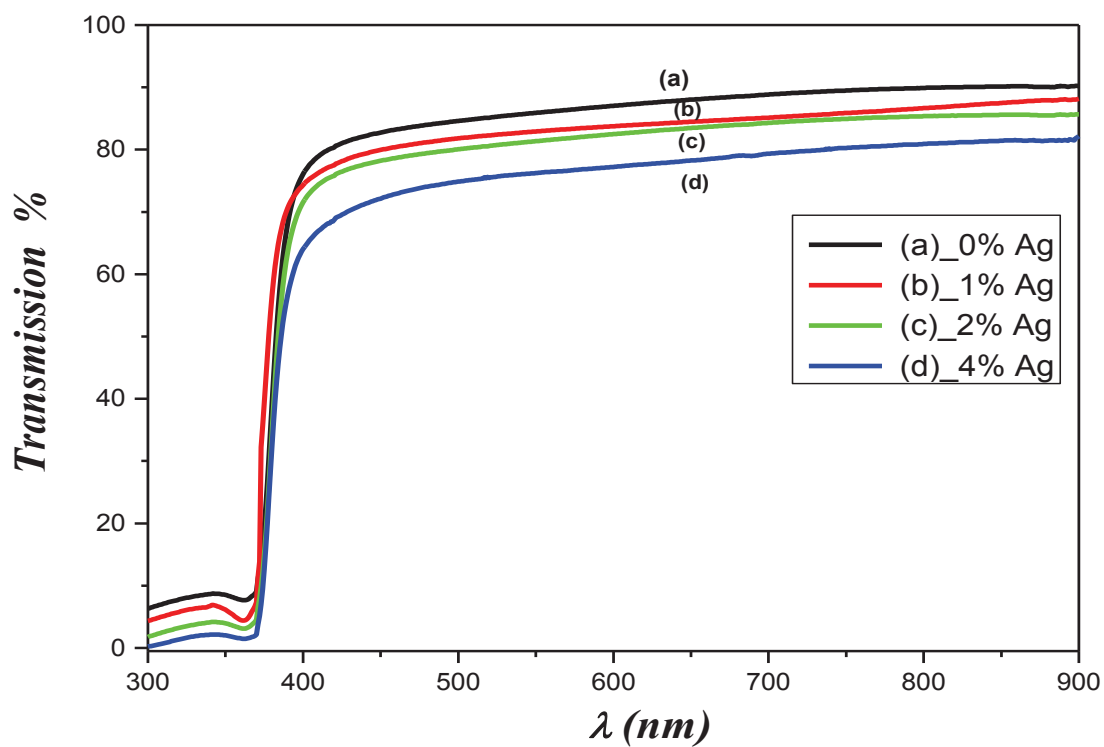


Figure (V-21) : Spectre de transmission pour différentes Concentrations d'Ag

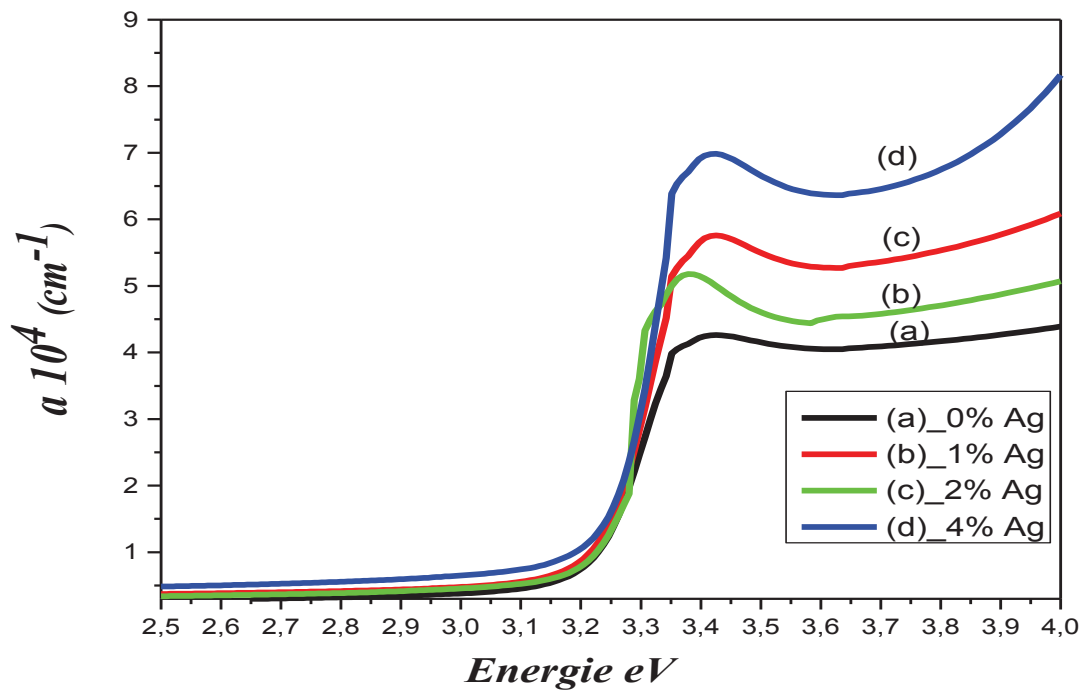


Figure (V-22) : Spectre d'absorption pour différentes concentrations d'Ag.

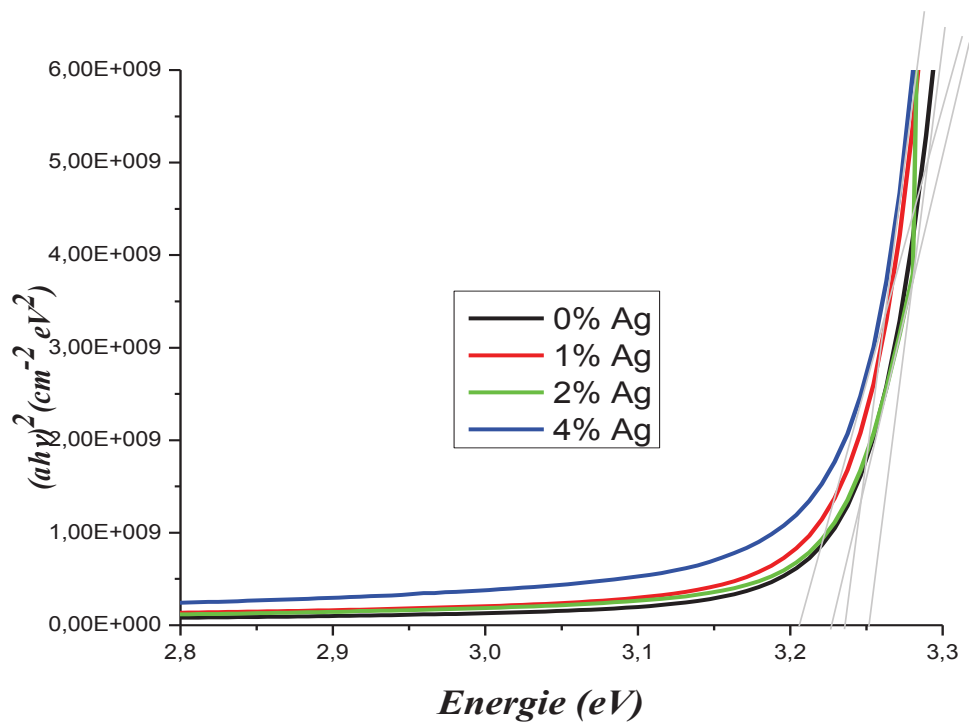


Figure (V-23) : Le carré du coefficient d'absorption des mêmes couches de la figure V-22.

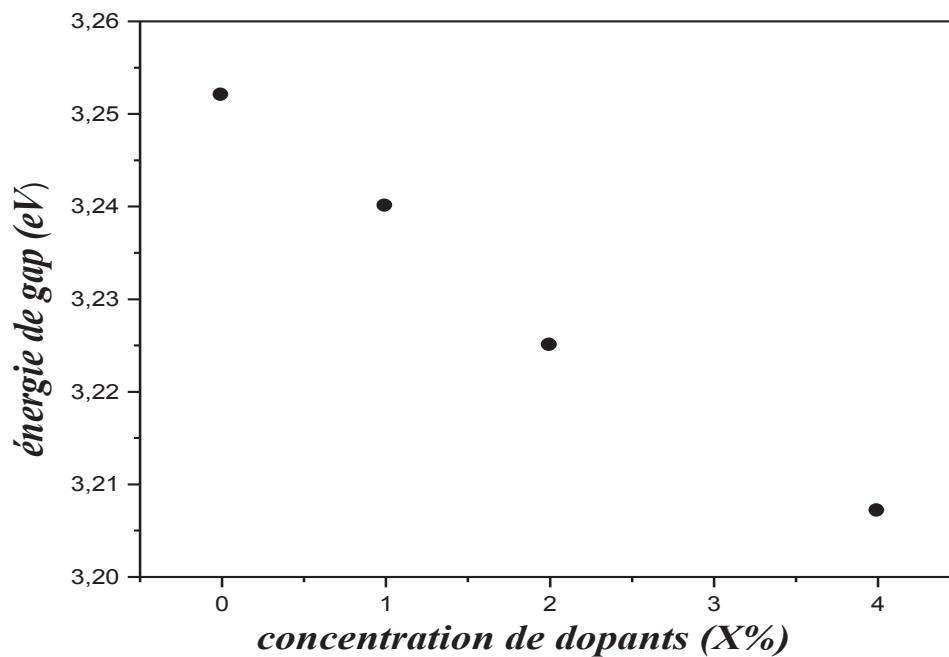


Figure (V-24) : Variation du gap en fonction de la concentration des dopants Ag.

IV) Caractérisation électrique

Les mesures électriques peuvent se faire à température ambiante et aux basses températures. En effet, nous avons utilisé deux montages différents : l'un pour des mesures à température ambiante et l'autre pour des mesures à basses températures. Certains appareils sont communs aux deux manipulations.

Pour des mesures à température ambiante ; elles se font à l'air et le montage expérimental est représenté sur la figure (V-25).

L'échantillon est placé sur un support (le porte échantillon), figure (V-26), permettant la prise de contacts et l'ensemble est placé dans l'entrefer de l'électroaimant. Le champ magnétique est créé par l'électroaimant grâce à une alimentation en courant. Cette alimentation est couplée à un shunt afin d'avoir des mesures de courants (et donc de champs magnétiques) plus précises.

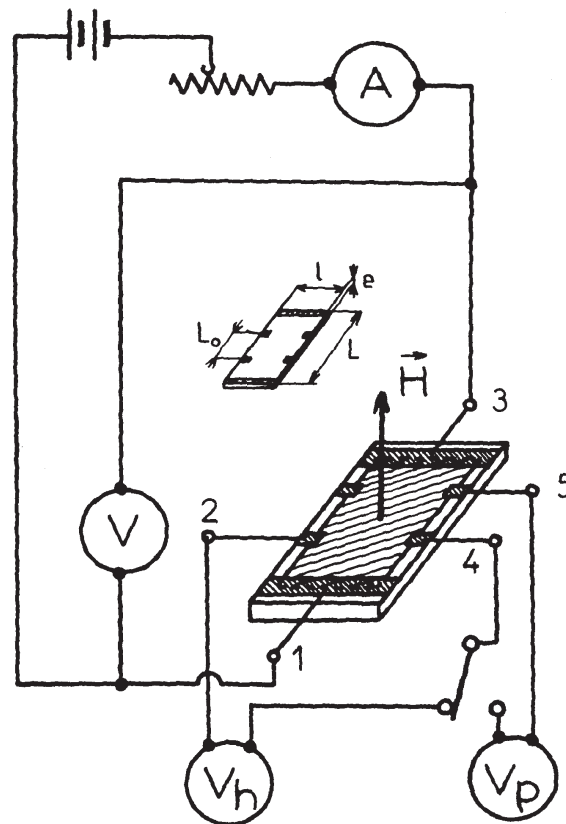


Figure (V-25) : circuit électrique pour les mesures de l'effet Hall.

La mesure de la tension dans l'échantillon se fait avec un électromètre programmable de grande précision. Le courant dans l'échantillon est obtenu grâce à une alimentation en tension et la mesure du courant se fait sur un ampèremètre.

Pour des mesures à basse température ; elles se font par l'intermédiaire d'un bain de propanol synthétique qui permet de l'échange de la température entre l'échantillon et la conduite d'azote. Ce bain se compose d'un récipient plastifié, à l'intérieur, de sorte qu'il permet de garder une température basse dans le récipient. Le montage comprend aussi un serpentin en cuivre, qui permet la circulation de l'azote liquide.

Le circuit électrique reste le même pour la mesure de la conductivité en fonction de la température.

La manipulation commence par la préparation des échantillons et par la prise de contacts. Les échantillons doivent être de forme de parallélépipède ($2 \times 1 \text{ cm}^2$) afin qu'ils puissent s'adapter sur le porte échantillon.

Les contacts pour les mesures électriques sont pris dans :

- 1– Les contacts à l'extrémité de l'échantillon servent à l'alimentation de celui-ci et pour que les lignes de courant soient réparties sur toute la surface de l'échantillon figure (V-27).
- 2– Sur les côtés transversaux supérieurs et inférieurs de l'échantillon ; les contacts horizontaux servent à la mesure de la résistivité, et les deux autres verticaux servent à la mesure de la tension de Hall, figure (V-27).

Ces contacts électriques se font en déposant la laque d'argent aux extrémités.



Figure (V-26) : Canne porte échantillon.

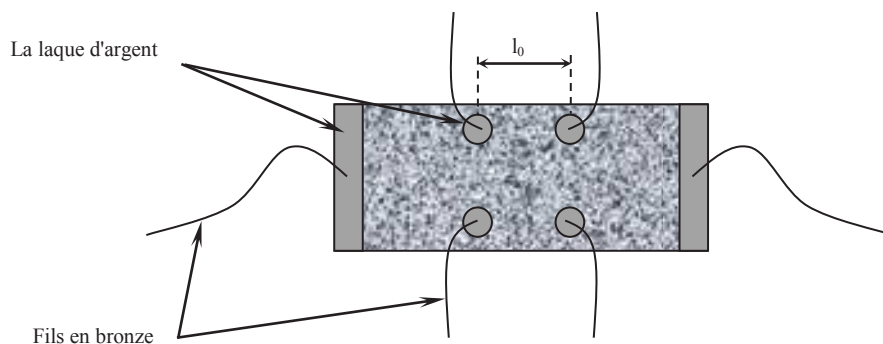


Figure (V-27) : Echantillon de mesure.

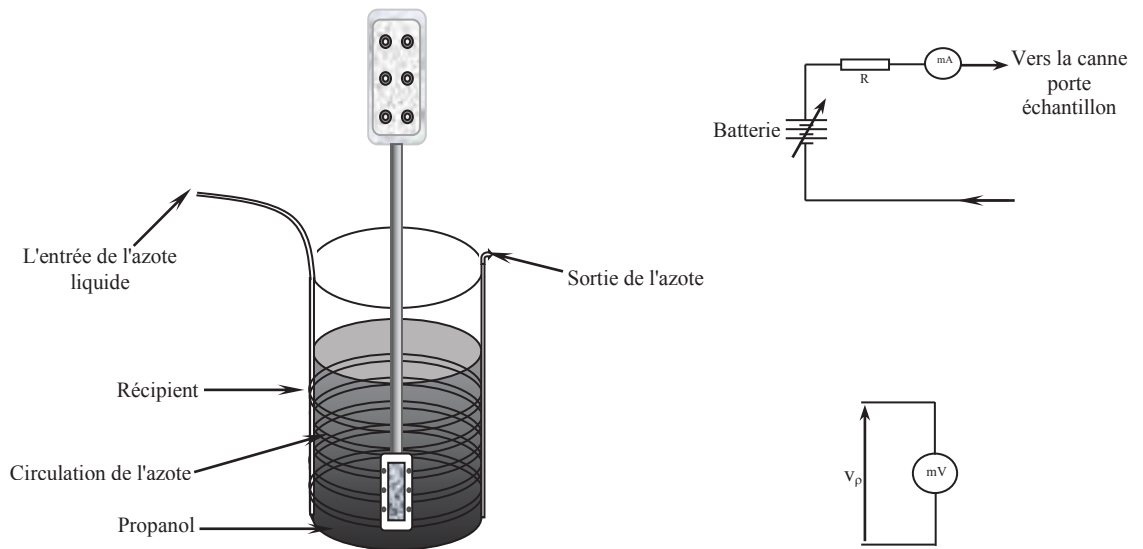


Figure (V-28): Mesure de la variation de la conductivité en fonction de la température.

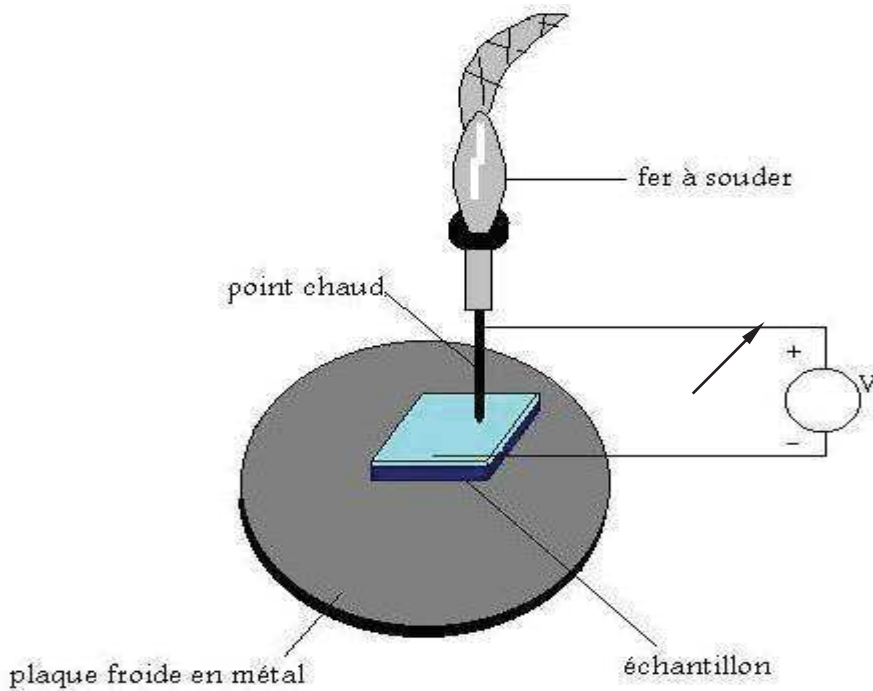


Figure (V-29) : Technique de la sonde chaude pour la détermination thermoélectrique du type de semiconducteur.

IV-1) Déroulement de la manipulation

A- Mesures à température ambiante :

- Prendre les contacts sur l'échantillon et placer la porte échantillon dans l'entrefer de l'électroaimant.
- Réaliser le montage représenté en figure (V-29).
- Injecter un courant entre 1 et 2 (de l'ordre 100 μA), puis mesurer I_{12} (sur l'ampèremètre) et V_{12} (sur le multimètre), cette mesure nous renseigne sur l'ohmicité de l'échantillon (l'ohmicité des contacts se vérifie sur une caractéristique $I(V)$). Puis mesurer I_{34} et V_{34} .
- Mettre en marche l'alimentation des électroaimants, crée un champ magnétique suffisamment fort.
- Couper l'alimentation de l'électroaimant et mesurer V_{35} .

B- Mesures à basse température :

- Prendre les contacts sur l'échantillon et placer la porte échantillon dans le bain de propanol.
- Réalisée le montage représenté en figure (V-28).
- En absence d'une régulation de température, la maîtrise de la circulation d'azote liquide en présence d'un thermocouple, nous permet de contrôlé la température et mesurer V_{ρ} à chaque température voulue.

IV-2) Calcul de la résistivité, de la mobilité et de la concentration

Pour le calcul de la résistivité, on utilise la relation suivante :

$$\rho = \frac{SV_{\rho}}{L_0 \cdot I}$$

La mesure du coefficient de Hall nous permet d'obtenir le nombre de porteurs majoritaires présents dans l'échantillon. La mobilité est déduite en injectant la valeur de la concentration des porteurs dans la formule donnant la résistivité.

A partir de la configuration du circuit de la figure (V-25), on a :

$$v_n = \mu_n E_x : \text{comme vitesse des électrons dans l'échantillon.}$$

La force qui s'exerce sur ces électrons est :

$$F_y = |-q \cdot v_n B| = q \mu_n E_x B$$

Tous les électrons se déplacent vers le bord contenant les contacts '3' et '6' par exemple.

L'expression du champ créée à l'état stationnaire est donnée par :

$$E_H = \mu_n \cdot B \cdot E_x$$

La tension de Hall est :

$$V_H = l \cdot E_H = (l \cdot \mu_n \cdot B) E_x$$

D'autre part, en supposant qu'on est dans la gamme des champs magnétiques suffisamment forts pour qu'on puisse écrire la constante de Hall sous la forme :

$$R_H = \frac{1}{n \cdot q}$$

on aura :

$$V_H = I_x \cdot B \cdot \frac{R_H}{e}$$

avec e : épaisseur de l'échantillon;

I_x : courant de circulation ;

B : Induction du champ magnétique appliqué.

IV-3) Résultats et interprétation

La connaissance du type de nos couches donne une indication sur le type d'incorporation d'Al dans la maille de ZnO. Une mesure typique pour une détermination thermoélectrique du type de conduction d'un semi-conducteur est montrée dans figure (V-29). L'échantillon est mis sur une plaque froide en métal tandis que le point chaud d'un fer à souder est placé près de la surface supérieure de l'échantillon. Un voltmètre est connecté à l'échantillon et au fer à souder. Pour un échantillon de type-N la polarité du voltmètre est comme indiquée. Pour un échantillon de type-P la polarité doit être inversée pour la déviation normale du millivoltmètre. La déviation de ce dernier a été conforme à la figure (V-29), ce qui indique que nos couches de ZnO dopées Al obtenues par la méthode *Spray pyrolysis* sont de type N. Ceci montre que l'incorporation d'Al dans la maille de ZnO soit en substitution ou soit en interstitiel.

La figure (V-30), montre l'évolution de la résistivité électrique des couches en fonction de la concentration du dopage avant et après le recuit thermique. La résistivité diminue après un recuit thermique de 425°C à l'air. La chimisorption de l'oxygène accepteur sur la surface de ZnO, dans les interstices du film et entre les joints de grains, forme une couche de déplétion électronique qui agit en tant que barrière de potentiel en surface et cause la baisse mobilité et la concentration en porteurs [170]. Par conséquent, nous considérons que la diminution de la résistivité pendant le recuit thermique a comme conséquence un

changement de la concentration en porteurs et de la mobilité par la désorption de l'oxygène de la surface, des interstices et les joints de grain de ZnO.

L'augmentation de la conductivité n'est pas due à l'amélioration de cristallinité puisque les mesures de diffraction RX (par d'autre auteur) [171] ne montrent aucun effet dû au recuit sous vide.

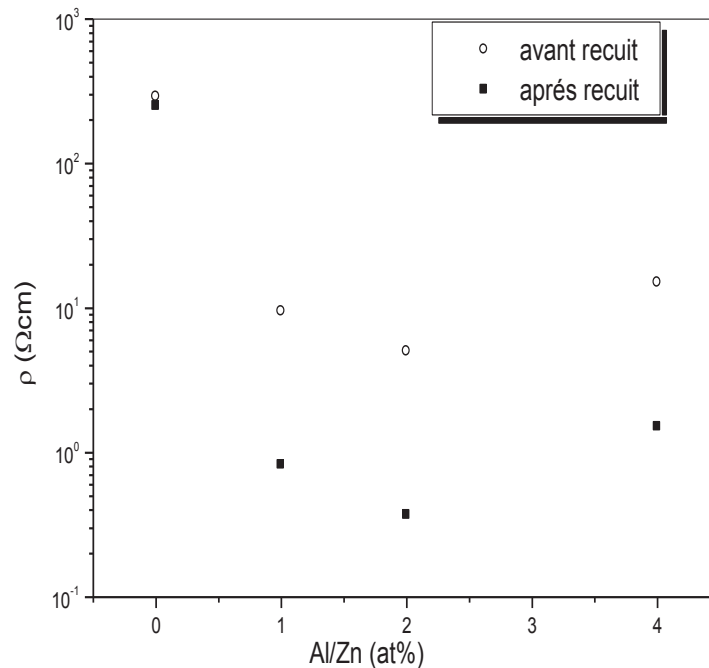


Figure (V-30): représentation du ρ des couches avec différentes concentrations d'Al avant et après recuit.

Les variations de ρ , n , μ en fonction de la concentration d'Al sont montrées dans la figure (V-31). La concentration en porteurs du film augmente avec la concentration de dopants, ceci pour les faibles concentrations de dopants. Pour les concentrations plus élevées de dopants, on a observé une tendance à la saturation. Un tel comportement a été prévu en raison de substitution du dopant d' Al^{+3} sur le site de Zn^{+2} créant un porteur libre supplémentaire dans ce processus. A mesure que le niveau de dopant est augmenté, de plus en plus d'atomes de dopant occupent des sites dans le réseau des atomes de zinc, ceci ayant pour résultat une augmentation de porteurs de charges. Cependant, après un certain niveau de dopants, il n'y a plus des sites de zinc qui peuvent être occupés par des atomes de dopants en raison de la solubilité limitée d'Al dans les cristallites de ZnO. Le rayon ionique d'aluminium est plus petit que celle du zinc et donc l'aluminium en excès peut occuper la position interstitielle, comme cela a été montré dans les résultats RX, les mesures optiques, et comme suggéré par COSSEMENT et STREYDO [172], menant aussi à la déformation de la structure

du cristal. Les concentrations élevées des dopants conduisent donc à la répartition de l'impureté sur les sites donneurs substitutionnels et sur les sites interstitiels. Ces atomes d'aluminium peuvent également être ségrégués aux joints de grain sous forme d' Al_2O_3 qui augmentera la barrière du joint de grain [170]. Cependant nous n'avons pas observés d'existence d' Al_2O_3 dans notre cas. Ainsi la concentration des électrons atteint un maximum quand les atomes dopants sur des sites substitutionnels dans l'oxyde de zinc atteint un niveau maximum tandis que la mobilité continuera à chuter, puisque plus d'effets de dispersion et de barrière des joints de grain se produisent.

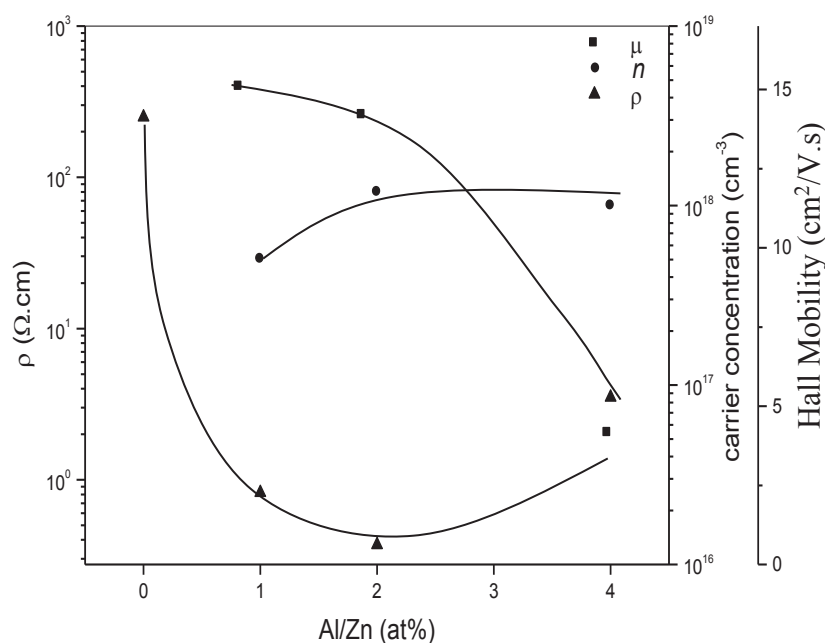


Figure (V-31): Variation de μ , n et ρ en fonction de la concentration d'Al dans le ZnO.

La figure (V-32) montre la variation de la conductivité d'un échantillon de ZnO dopé Al 2% en fonction de la température dont l'allure confirme le comportement semiconducteur de ce matériau avec une énergie d'activation (E_a) de l'ordre de 56,07 meV.

Pour cette plage de température on peut écrire :

$$\sigma(T) = \sigma_0 e^{\frac{-E_a}{kT}}$$

avec $E_a = 56.07$ meV

En utilisant le modèle de BOHR, pour l'électron en excès, l'énergie de donneur hydrogénée est donnée par :

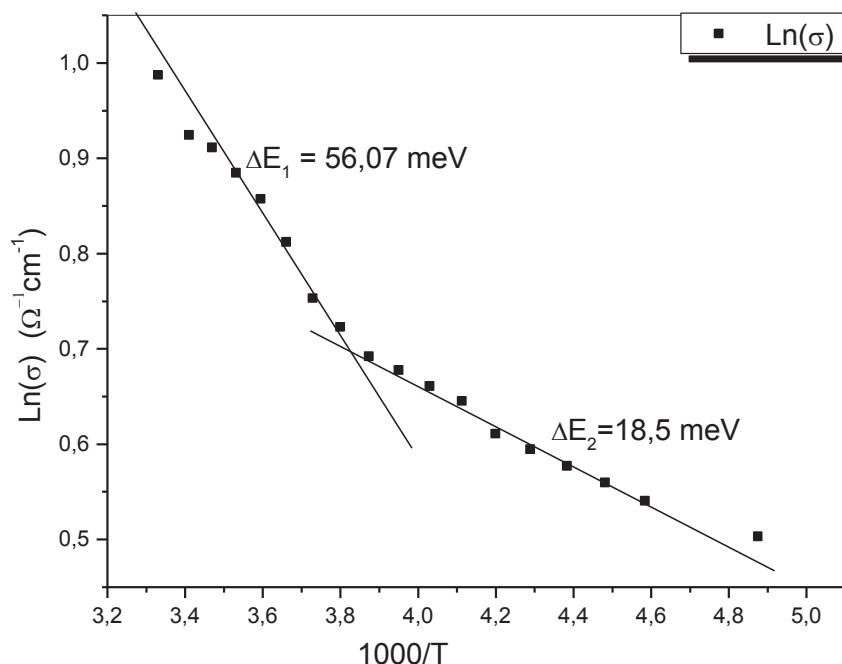


Figure (V-32): Variation de la conductivité en fonction de la température dans la gamme 200-300°K de ZnO dopé Al (2%).

$$E_D = \frac{m^*}{m_0} \frac{13.6}{\epsilon_r^2} = 57,7 \text{ meV}$$

$m^* = 0,28m_0$ [173], masse effective de l'électron dans le réseau.

$\epsilon_r = 8,12$ [174], constante diélectrique relative.

Donc les mesures de la conductivité à basse température, appliqués à ce matériau, sont conformes au modèle de BOHR dans la partie haute de cette plage de température.

L'énergie d'activation peut être celle de l'atome dopant Al^{+3} donneur dans le ZnO.

V) Propriétés morphologiques :

Les couches fabriquées de ZnO dopé Al et ZnO non dopé adhèrent parfaitement au substrat en verre. Une série d'images par microscopie électronique ont été obtenues pour analyser l'effet de dopage sur les couches. Nous donnons les micrographies à différents grossissements.

Les figures33 (a et b) donnent des images de surfaces des couches de ZnO non dopé et dopé pour un même grossissement. Sur la figure33a, image correspondante aux couches non dopées préparée à 650 K, la surface semble unie avec peu de formations cristallines et défauts localisés. On observe, cependant, à la surface de la couche des traînées de matière de

dimensions importantes et de largeurs régulières. Ces traînées saillantes peuvent être dues à un apport inhomogène de la matière durant le processus de fabrication par pulvérisation chimique. Sur la figure 35b, image correspondante aux couches dopées, on observe à cette échelle des cristaux de différentes formes distribués aléatoirement à la surface. Les cristaux observés présentent souvent des dimensions de l'ordre du micron. Les couches présentent également une inhomogénéité de contraste qui peut être due à une inhomogénéité dans la composition chimique. On rencontre parfois des cristaux de taille plus importante de l'ordre 10 μm et qui poussent à la surface. L'analyse de ces cristaux n'a pu être faite et leur composition reste inconnue.

À un plus grand grossissement (figures 34a et 34b) on se rend compte de la différence dans la taille des granulés en surface des deux couches. Les figures 34a et 34b montrent comparativement que la taille moyenne des granulés de ZnO pur est statiquement plus grande que celle de ZnO dopé. Ce résultat est confirmé par les mesures de diffraction des rayons X. Les grains en surface de ZnO dopé sont plus fins en inspectant une zone où l'image des granulés est résolue, la présence des défauts en surface tend à indiquer la présence d'une rugosité sur les couches de ZnO dopé et non dopées. Sur certains échantillons, pour les couches dopées et non dopées, nous observons des lignes de fractures. Ces fractures résultent probablement de la différence des coefficients d'expansions thermiques entre couche et substrat durant le refroidissement. Sur une échelle plus grande (figure 35) de la surface de ZnO dopé, des îlots avec des cristallites de formes plus moins symétriques sont observés. Ces îlots sont séparés par des espaces inoccupés. Chaque îlot ou grains est constitué par des cristallites jointives. La forme des cristallites tend à indiquer que celle-ci croissent perpendiculairement à la surface du substrat. Globalement les observations de la microscopie à balayage sont cohérentes avec celles des autres caractérisations.

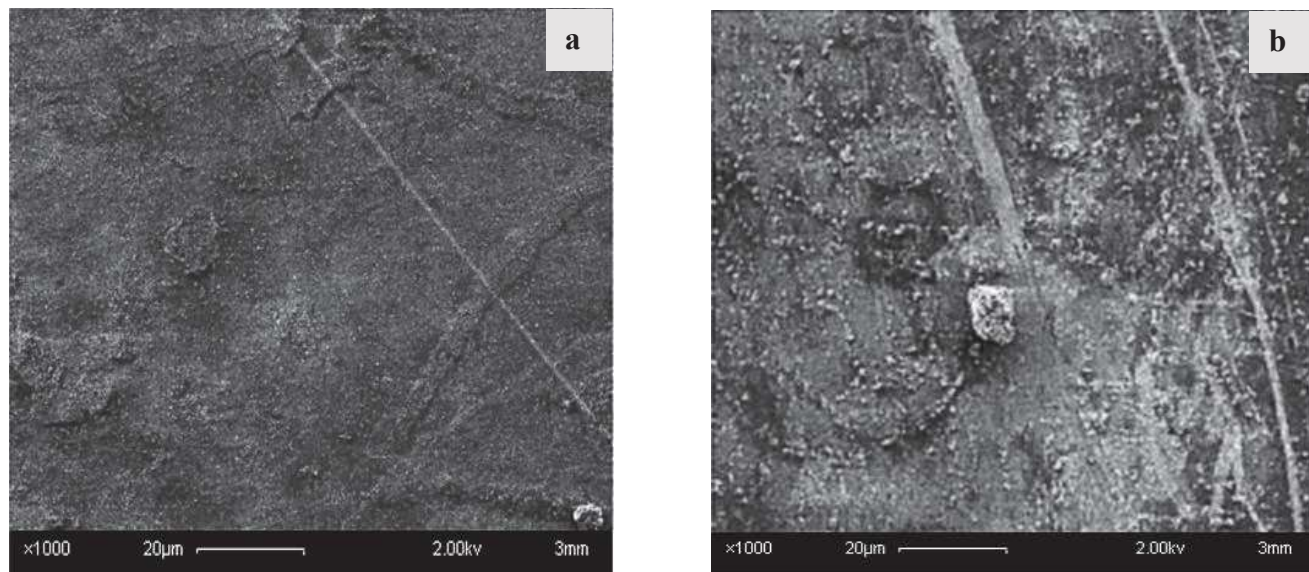


Figure (V-33) : images SEM pour des couches de ZnO non dopées et dopées (a) ZnO pur, (b) ZnO dopé 2% Al

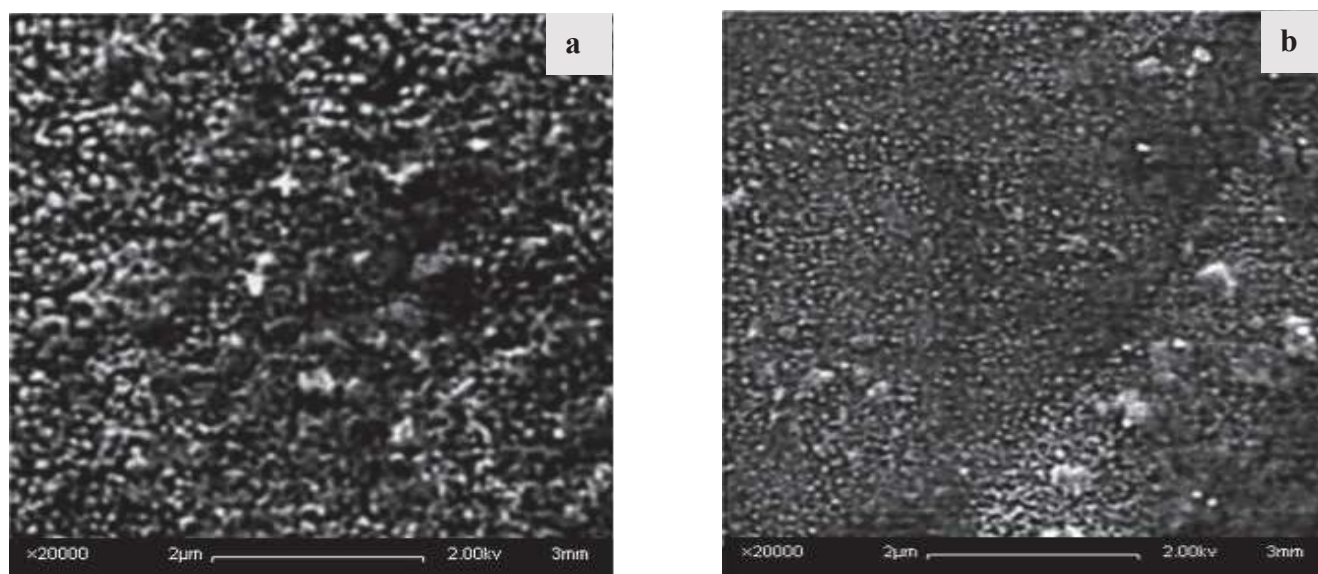


Figure (V-34) : images SEM des couches de ZnO non dopées et dopées pour un grand grossissement (a) ZnO pur, (b) ZnO dopé

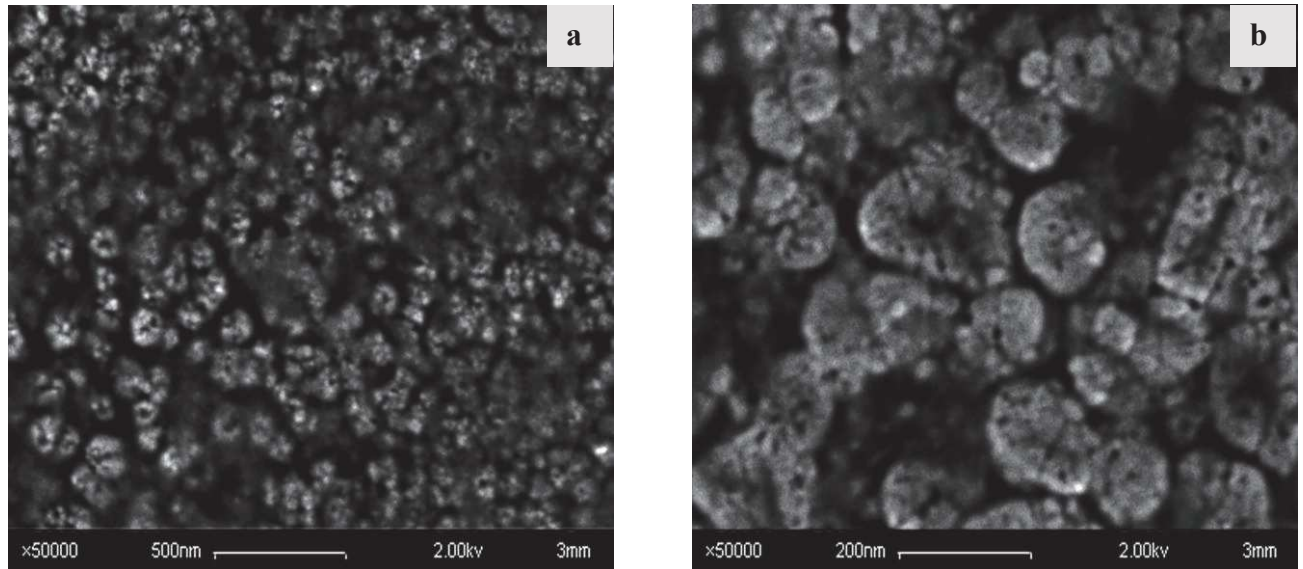


Figure (V-35) : images SEM pour des couches de ZnO dopées Al 2% en grand échelle (a) à 500 nm, (b) à 200 nm

Conclusion générale

Au cours de cette thèse, nous nous sommes intéressés, en premier temps, sur l'optimisation des paramètres de dépôt pour l'élaboration des couches minces de ZnO dopées à différentes concentrations d'aluminium dont le but d'avoir une meilleure transparence et meilleure conductivité électrique. Nous nous sommes intéressés aussi à la détermination du dopage optimale qui présente les meilleurs résultats concernant la transparence et la conductivité électrique dans le but de l'utiliser, comme fenêtre transparente et conductrice, dans les applications photovoltaïques.

Avec la succession des réalisations de nouveaux matériaux, des couches absorbantes et des couches transparentes au niveau de laboratoire *LECM*, la méthode *spray*, avec la réalisation des couches semiconducteurs dopées avec des dosages contrôlés, prouve son poids technologique dans le domaine de fabrication des matériaux et dispositifs.

Les résultats préliminaires, pour différentes caractérisations, ont montrés clairement l'effet du dopage sur les propriétés physiques des couches minces de ZnO. L'exploitation de ces résultats, nous a permis d'évoquer un autre phénomène physique dont le principe est d'expliquer l'emplacement du site Al dans la structure de ZnO pour différentes concentrations de dopage.

Pour les résultats de la caractérisation structurale, toutes les couches de ZnO soient purs ou dopées sont de nature polycristallines, à l'exception des forts dopages (> 4 at%). Les couches de ZnO purs présentent un intense pic suivant la direction [002], alors que pour les couches dopées il y'a une diminution des intensités des pics et surtout celui des plans (002), de la direction [002]. On a présence de deux processus d'incorporations de l'aluminium dans le ZnO :

- a– une substitution de l'anion Zn^{+2} par Al^{+3} , pour les concentrations $\leq 2\%$.
- b– occupation des sites interstitiels, au delà de 2%.

Concernant les résultats optiques, toutes les couches sont hautement transparentes (entre 85–92%), la diminution de la transmittance des couches dopées par rapport à celle non dopée revient à plusieurs paramètres, parmi eux : l'effet d'épaisseur, la taille des grains qui est due au dopage. Les couches de ZnO présentent un gap direct $E_g=3,2$ eV qui varie en fonction

du dopage suivant la relation $E_g \propto X^{2/3}$ pour les faibles concentrations de dopants, pour les concentrations supérieures à 2% l'incorporation de d'Al dans ZnO se fait sur des sites interstitiels.

Les mesures électriques tendent à indiquer que :

- le dopage permet de diminuer la résistivité électrique.
- le modèle de Bohr peut expliquer l'énergie d'activation des matériaux dopés.

Un travail complémentaire, concernant le dopage de ZnO par Ag, a été réalisé dans le but de vérifier les hypothèses suggérées pour l'interprétation. Les résultats des caractérisations, pour la diffraction RX et spectrophotométrie, vérifient bien ces hypothèses :

- (1) Décalage des pics de diffraction vers les faibles valeurs de 2θ . Augmentation des paramètres du réseau et la taille des grains en fonction du dopage.
- (2) Légère diminution de la transmittance et du gap en fonction du dopage.

D'après les analyses faites sur les différents résultats nous a permis de conclure que l'influence du dopage, sur les propriétés physiques du matériau, est due principalement à la taille de l'atome et la nature d'incorporation des dopants dans la maille cristalline.

Il reste cependant à améliorer la conductivité des couches ZnO:Al pour une éventuelle utilisation comme fenêtre conductrice dans les cellules photovoltaïques.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] S. Major, A. Banerjee, and K. L. Chopra. *Thin Solid Films* (1983) 108, 333.
- [2] Fang-Hsing Wang*, Hung-Peng Chang, Chih-Chung Tseng, Chia-Cheng Huang, Han-Wen Liu. *Current Applied Physics* 11 (2011) S12eS16
- [3] Byung Du Ahn, Jong Hoon Kim, Hong Seong Kang, Choong Hee Lee, Sang Hoon Oh, Kyoung Won Kim, Gun-eik Jang, Sang Yeol Lee. *Thin Solid Films* 516 (2008) 1382–1385
- [4] Soaram Kim, Hyunsik Yoon, Do Yeob Kim, Sung-O Kim, Jae-Young Leem. *Optical Materials* 35 (2013) 2418–2424
- [5] Xinjuan Zhang, Xipeng Pu, Yu Chen, Xiaoyu Gu, Di Xu, Sheng Zhang. *Materials Letters* 112 (2013) 129–132
- [6] C. Charpentier, P. Prod'homme, P. Roca i Cabarrocas. *Thin Solid Films* 531 (2013) 424–429
- [7] H. von Wenckstern, H. Schmidt, M. Brandt, A. Lajn, R. Pickenhain, M. Lorenz, M. Grundmann, D.M. Hofmann, A. Polity, B.K. Meyer, H. Saal, M. Binnewies, A. Börger, K.-D. Becker, V.A. Tikhomirov, K. Jug. *Progress in Solid State Chemistry* 37 (2009) 153–172
- [8] Xunyu Yang, Abraham Wolcott, Gongming Wang, Alissa Sobo, Robert Carl Fitzmorris, Fang Qian, Jin Z. Zhang and Yat Li. *Nano Letters* 9 (2009) 6
- [9] Lei L. Kerr, Xiaonan Li, Marina Canepa, Andre J. *Thin Solid Films*, 515 (2007) 13.
- [10] Jianzi Li, Jian Xu Qingbo Xu, Gang Fang, *Journal of Alloys and Compounds* 542 (2012) 151–156
- [11] S.H. Lee, J.H. Jung, S.H. Kim, D.K. Lee, C.W. Jeon, *Current Applied Physics*. 10 (2010) S286eS289.
- [12] M. Mosca, R. Macaluso, C. Cali, R. Butté, S. Nicolay, E. Feltin, D. Martin, N. Grandjean. *Thin Solid Films* 539 (2013) 55–59
- [13] D. Kim, I. Yun, H. Kim. *Current Applied Physics*, 10 (2010) S459eS462.
- [14] N. Lehraki, M.S. Aida, S. Abed, N. Attaf, A. Attaf, M. Poulain, *Current Applied Physics* 12 (2012) 1283–1287
- [15] K. Bädeker, *Annalen Der Physik* **22**, 749 (1907).
- [16] J. T. Littleton, US Patent **2118795**, (1938).
- [17] J. M. Mochel, US Patent **2564706**, (1946).
- [18] H. A. McMaster, US Patent **2429420**, (1947).
- [19] W.O. Lytle and A.E. Junge, US Patent **2566346**, (1951).

- [20] M. J. Zunick, U.S. Patent **2516663**, (1950).
- [21] J.M. Mochel, U.S. Patent **2564707**, (1951).
- [22] E. Scharowsky, *Z. Physik* **135**, 318 (1953).
- [23] K. Wasa, S. Hayakawa, and T. Hada, *Japanese Journal of Applied Physics* **10**, 1732 (1971).
- [24] R. J. Cava, J. M. Phillips, J. Kwo, G. A. Thomas, R. B. van Dover, S. A. Carter, J. J. Krajewski, W. F. Peck, J. H. Marshall, and D. H. Rapkine, *Applied Physics Letters* **64**, 2071 (1994).
- [25] J. M. Phillips, R. J. Cava, G. A. Thomas, S. A. Carter, J. Kwo, T. Siegrist, J. J. Krajewski, J. H. Marshall, W. F. Peck, and D. H. Rapkine, *Applied Physics Letters* **67**, 2246 (1995).
- [26] D. D. Edwards, T. O. Mason, F. Goutenoire, and K. R. Poeppelmeier, *Applied Physics Letters* **70**, 1706 (1997).
- [27] A. J. Freeman, K. R. Poeppelmeier, T. O. Mason, R. P. H. Chang, and T. J. Marks, *MRS Bulletin* **25**, 45 (2000).
- [28] A. N. Banerjee and K. K. Chattopadhyay, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* **50**, 52 (2005).
- [29] V. K. Kapur, *Photovoltaics for the 21st Century: Proceedings of the International Symposium, P. 274-288: Transparent Conducting Oxides: Status and Opportunities in Basic Research*, (The Electrochemical Society, 1999).
- [30] N. F. Mott, *Canadian Journal of Physics* **34**, 1356 (1956).
- [31] N. F. Mott, *Philosophical Magazine* **6**, 287 (1961).
- [32] I. Hamberg and C. G. Granqvist, *Journal of Applied Physics* **60**, R123 (1986).
- [33] Y.-M. Sung and D.-W. Han, *Vacuum* **83**, 161 (2008).
- [34] S. Parthiban, V. Gokulakrishnan, K. Ramamurthi, E. Elangovan, R. Martins, E. Fortunato, and R. Ganesan, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **93**, 92 (2009).
- [35] A. Hafdallah, F. Yanineb, M. S. Aida, and N. Attaf, *Journal of Alloys and Compounds* **509**, 7267 (2011).
- [36] Z. Pan, X. Tian, S. Wu, C. Xiao, Z. Li, J. Deng, G. Hu, and Z. Wei, *Superlattices and Microstructures* **54**, 107 (2013).
- [37] H.-C. Wu, Y.-C. Peng, and C.-C. Chen, *Optical Materials* **35**, 509 (2013).

- [38] A. R. Babar, S. S. Shinde, A. V. Moholkar, C. H. Bhosale, J. H. Kim, and K. Y. Rajpure, *Journal of Alloys and Compounds* **505**, 416 (2010).
- [39] R. Parra, L. A. Ramajo, M. S. Góes, J. A. Varela, and M. S. Castro, *Materials Research Bulletin* **43**, 3202 (2008).
- [40] M. Jiang and X. Liu, *Applied Surface Science* **255**, 3175 (2008).
- [41] J. Xu, S. Shi, X. Zhang, Y. Wang, M. Zhu, and L. Li, *Materials Science in Semiconductor Processing* (n.d.).
- [42] J. R. Bellingham, W. A. Phillips, and C. J. Adkins, *J Mater Sci Lett* **11**, 263 (1992).
- [43] P. Drude, *Annalen Der Physik* **306**, 566 (1900).
- [44] P. K. Biswas, A. De, N. C. Pramanik, P. K. Chakraborty, K. Ortner, V. Hock, and S. Korder, *Materials Letters* **57**, 2326 (2003).
- [45] H. Kim, A. Piqué, J. S. Horwitz, H. Murata, Z. H. Kafafi, C. M. Gilmore, and D. B. Chrisey, *Thin Solid Films* **377–378**, 798 (2000).
- [46] B. Stjerna, E. Olsson, and C. G. Granqvist, *Journal of Applied Physics* **76**, 3797 (1994).
- [47] Y.-M. Sung and D.-W. Han, *Vacuum* **83**, 161 (2008).
- [48] L. Meng, A. Maçarico, and R. Martins, *Vacuum* **46**, 673 (1995).
- [49] G. Haacke, *Journal of Applied Physics* **47**, 4086 (1976).
- [50] R. G. Gordon, *MRS Bulletin* **25**, 52 (2000).
- [51] T. Minami, T. Miyata, and T. Yamamoto, *Surface and Coatings Technology* **108–109**, 583 (1998).
- [52] X. Jiang, F. L. Wong, M. K. Fung, and S. T. Lee, *Applied Physics Letters* **83**, 1875 (2003).
- [53] J. M. Chasseriaux, *Conversion thermique du rayonnement Solaire*, Dunod, 1984
- [54] M. Jiang and X. Liu, *Applied Surface Science* **255**, 3175 (2008).
- [55] Observ'ER. Baromètre du Solaire Photovoltaïque. Systèmes Solaires, Avril 2004, N° 160, pp.69-83.
- [56] Jianhua Zhao, Aihua Wang, Pietro P. Altermatt, Stuart R. Wenham and Martin A. Green. 24% efficient perl silicon solar cell: Recent improvements in high efficiency silicon cell research. *Solar En.Mat.&Sol.Cells*, 1996, Vol. 41/42, pp. 87-99.
- [57] Zhenqiang Xi, Deren Yang et al. Investigation of texturization for monocrystalline silicon solar cells with different kinds of alkaline. *Renewable Energy*, 2004, Vol. 29, pp. 2101-2107.

- [58] **M. J. Stocks, A. J. Carr and A. W. Blakers.** Texturing of polycrystalline silicon. *Solar En.Mat.&Sol.Cells*, 1996, Vol. 40, pp. 33-42.
- [59] M. J. Stocks, A. J. Carr and A. W. Blakers. Texturing of polycrystalline silicon. *Solar En.Mat.&Sol.Cells*, 1996, Vol. 40, pp. 33-42.
- [60] P. Fath, C. Borst et al. Progress in a novel high-throughput mechanical texturization technology for highly efficient multicrystalline silicon solar cells. *Solar En.Mat.&Sol.Cells*, 1997, Vol. 48, pp. 229-236.
- [61] Fang-Guang Kuang, Xiao-Yu Kuang, Shu-Ying Kang, Ming-Min Zhong, Xiao-Wei Sun, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 31 (2015) 700-708
- [62] P. Fons, K. Iwata, S. Niki, A. Yamada, K. Matsubara, *J. Cryst. Growth* 627.
- [63] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 31 (1998) 71.
- [64] J. Jousot-Dubien, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, vol. V, Masson & Cie. Paris 1962.
- [65] U. Rössler, *Phys. Rev.* 184, 733(1969).
- [66] L. Brus, *J. Phys. Chem.* 90, 2555(1986).
- [67] A. Teke, Ü. Özgür, S. Dogan, X. Gu, H. Morkoç, B. Nemeth, J. Nause,H.O. Everitt, *Phys. Rev. B*, 70, 195207(2004).
- [68] Y. Mi, H. Odaka,S. Iwata, *Japoneese J. Appl. Phys.* 38, 3453(1999).
- [69] L. Brus, *The Journal of Quantum Electronics*, QE-22, 1909(1986).
- [70] M.L. Steigerwald, L. Brus, *Acc.Chem. Res.* 23, 183(1990).
- [71] L. Brus, *J.Chem. Phys.* 79, 5566(1983).
- [72] G. Changxin, F. Zhuxi, and S. Chaoshu, *Chin. Phys. Lett.*, 16 (1999) 146.
- [73] S. Cho, J. Ma, Y. Kim, Y. Sun, G. K. L. Wang, and J. B. Ketterson, *App. Phys. Lett.*, 75 (1999)
- [74] *Handbook of Chemistry and Physics*, 56th Edition, Ed. R.C. Weast, CRS Press, (1975)
- [75] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin Solid Films*, 165 (1999) 348
- [76] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, *Cryst. Res. Technol*, 35 (2000) 193
- [77] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, C.H. Fischer, *App. Phys. Lett*, 80 (2002) 3518
- [78] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 31 (1998) 71

- [79] D. Vaufrey, « Optimisation de structures ITO / semiconducteurs organiques », Thèse de doctorat de l'école centrale de Lyon» (2003).
- [80] B. Lin, Z Fu, Y. Jia, *App. Phys. Lett.* 79, 943(2001).
- [81] Y. Chen, D.M. Bagnall, H.J. Koh, K.T. Park, K. Hiraga, Z. Zhu, and T. Yao. *J. App. Phys.* 84, 3912(1998).
- [82] A. MOUSTAGHFIR, “Elaboration et caractérisation de couches minces d’oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate“, Thèse Doct., Univ. Blaise Pascal, France (2006).
- [83] X.L. Xu, S.P. Lau, J.S. Chen, Z. Sun, B.K. Tay, J.W. Chai, *Mater. Sci. Semicon. Proc.* 4 (2001) 617-620.
- [84] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, *Opt. Mat.* 13 (1999) 239-247.
- [85] M. Bouderbala, S. Hamzaoui, M. Adnane, T. Sahraoui, M. Zerdali, *Thin Solid Films* 517 (2009) 1572-1576.
- [86] S.H. Lee, J.H. Jung, S.H. Kim, D.K. Lee, C.W. Jeon, *Current Applied Physics.* 10 (2010) S286eS289.
- [87] M. Mosca, R. Macaluso, C. Cali, R. Butté, S. Nicolay, E. Feltin, D. Martin, N. Grandjean. *Thin Solid Films* 539 (2013) 55–59
- [88] S. N. F. Hasim, M. A. Abdul Hamid, R. Shamsudin, A. Jala, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 70 (2009) 1501–1504
- [89] D. Kim, I. Yun, H. Kim. *Current Applied Physics*, 10 (2010) S459eS462.
- [90] P.B. Taunk, R. Das, D.P. Bisen, R.K. Tamrakar, Nootan Rathor, *Karbala International Journal of Modern Science* 1 (2015) 159–165
- [91] Shen-jiang Wu, Jun-hong Su, Wen-qi Wang, *Optoelectronics Letters*, 8 (2012) 449–452
- [92] S. M. George, *Chem. Rev.* 110 (2010) 111-131.
- [93] Lamia Znaidi, *Materials Science and Engineering: B*, 174 (2010) 18–30
- [94] N. Lehraki, M.S. Aida, S. Abed, N. Attaf, A. Attaf, M. Poulain, *Current Applied Physics* 12 (2012) 1283–1287
- [95] D. Goyal, P. Solanki, B. R. Marathe, M. G. Takwale and V. G. Bride, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 31 (1992) 361
- [96] J. L. Van Heerden, R. Swanepoel, *Thin Solid Films* 299 (1997) 72
- [97] J. Song, W. Cho, K. Lim, K. Yoon, and G. Yu, 1st WCPEC, Hawaiï, 1994, p. 630

- [98] D. Goyal, C. Agashe, M. G. Takwale, B. R. Marathe and V. G. Bride, *J. Mater. Sci.*, 27 (1992) 4705
- [99] M. N. Islam, T. B. Ghosh, K. L. Chopra, H. N. Acharya, *Thin Solid Films* 280 (1996) 20
- [100] H. Kawamoto, R. Konnishi, H. Harada and H. Sasakura, *Springer Proc. Phys. Electroluminescence*, 38 (1989) 314
- [101] K. Ellmer and R. Mientus, *Solid State Phenomena*, 37-38 (1994) 433
- [102] W. Tang, D. C. Cameron, *Thin Solid Films*, 238 (1994) 83
- [103] A. P. Roth, J. B. Webb and D. F. Williams, *Solid State Commun.*, 39 (1981) 1269
- [105] D. J. Thomas, *J. Phys. Chem. Solids*, 3 (1957) 229
- [106] J. J. Lander, *J. Phys. Chem. Solids*, 15 (1960) 324
- [107] G. Gordillo, J. Olarte and C. Calderon, *Phys. Stat. Sol. (b)* 220 (2000) 293
- [108] D. C. Oh, T. Suzuki, J. J. Kim, H. Makino, T. Hanada, M. W. Cho, T. Yao, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 032909.
- [109] Y. Chen, D. Bagnall, Z. Zhu, T. Sekiuchi, K.-t. Park, K. Hiraga, T. Yao, S. Koyama, M. Shen et T. Goto. *Journal of Crystal Growth* 181.1–2 (1997) 165–169.
- [110] Y. Chen, D. M Bagnall, H.-j. Koh, K.-t. Park, K. Hiraga, Z. Zhu et T. Yao. *Journal of Applied Physics* 84.7 (1998) 3912–3918.
- [111] Ü. Özgür, Y I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç. *Journal of Applied Physics*, 98 (2005) 1-103,
- [112] P Fons, K Iwata, S Niki, A Yamada et K Matsubara. *Journal of Crystal Growth* 201–202.0 (1999) 627–632.
- [113] Y. Segawa, A. Ohtomo, M. Kawasaki, H. Koinuma, Z. K Tang, P. Yu et G. K. L Wong. *en. physica status solidi (b)* 202.2 (2001) 669–672.
- [114] D.K. Hwang, S.-H. Kang, J.-H. Lim, E.-J. Yang, J.-Y. Oh, J.-H. Yang, S.-J. Park, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 222101.
- [115] G. Galli et J. E Coker. *Applied Physics Letters* 16.11 (1970), 439–441.
- [116] S. K Tikku, C. K Lau et K. M Lakin. *Applied Physics Letters* 36.4 (1980) 318–320.
- [117] D. C. Oh, T. Suzuki, J. J. Kim, H. Makino, T. Hanada, M. W. Cho, T. Yao, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 032909.
- [118] J. De. Merchant, M. Cocivera, *Chem. Mater.* 7 (1995) 1742
- [120] Z. B. Shao, C. Y. Wang, S.D. Geng, X.D. Sun, S.J. Geng, *J. Mater. Process.*

Technol. 178 (2006) 247.

[121] C. Gledel, Couches minces amorphes déposées par évaporation flash de composés ternaires du type $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ et MPS_3 (M=Mn, Fe, Ni, Sn, Cd, In,...) Caractérisation structurales et optiques Thèse de doctorat 1988

[122] J. Boucher, principes et fonction de l'électronique intégrés 2, Cepadues éditions 1981

[123] A. Bousetta, M. Mebarki, A. Bensaada, Semiconducteurs de la technologie au dispositifs, OPU Alger 1994

[124] J. V. Deelen, A. Illiberi, B. Kniknie, H. Steijvers, A. Lankhorst, P. Simons, *Surface & Coatings Technology*, 230 (2013) 239–244.

[125] H. Zhu, H. Jia, D. Liu, Y. Feng, L. Zhang, B. Lai, T. He, Y. Ma, Y. Wang, J. Yin, Y. Huang, Y. Mai, *Applied Surface Science*, 258 (2012) 6018– 6023.

[126] J. Mathews, R. Roucka, J. Xie, S.-Q. Yu, J. Menéndez and J. Kouvetakis, *Applied Physics Letters*, 95 (2009) 133506, 1-3.

[127] J. Panigrahi, D. Behera, I. Mohanty, U. Subudhi, B. B. Nayak, B. S. Acharya, *Applied Surface Science*, 258 (2011) 304–311.

[128] P. Biswas, S. Kundu, P. Banerji, S. Bhunia, *Sensors and Actuators B*, 178 (2013) 331–338.

[129] J. Weng, L.W. Xiong, J.H. Wang, S.Y. Dai, W.D. Man, F. Liu, *Diamond & Related Materials*, 30 (2012) 15–19.

[130] N.H. Alvi, W. ul Hassan, B. Farooq, O. Nur, M. Willander, *Materials Letters*, 106 (2013) 158–163.

[131] L. Avril, J. M. Decams, L. Imhoff, *Physics Procedia*, 46 (2013) 33–39.

[132] Y. Bouznit, Y. Beggah, F. Ynineb, *Applied Surface Science*, 258 (2012) 2967–2971.

[133] P. H. Vajargah, H. Abdizadeh, R. Ebrahimifarda, M.R. Golobostanfard, *Applied Surface Science*, 285P (2013) 732–743.

[134] T. Singh, D.K. Pandya, R. Singh, *Optical Materials*, 35 (2013) 1493– 1497.

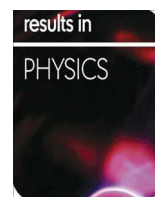
[135] V. Khranovskyy, R. Yakimova, F. Karlsson, A.S. Syed, P.-O. Holtz, Z.N. Urgessa, O.S. Oluwafemi, J.R. Botha, *Physica*, B407 (2012) 1538–1542.

[136] J. Boucher, principes et fonction de l'électronique intégrés 2, Cepadues éditions 1981

[137] I. Wuled Lengooro, Yun Chan Kang, Takafumi Komiya, Kikuo Okuyama and Noboru Tohge, *Jpn. J. Appl. Phys.*(1998) L 288–L 290.

- [138] C. Mazon, J. Muci, A. Sa-Neto, A. Ortiz-Conde and F.J. Garcia, CH2953-8/91/10000 1156. IEEE (1991).
- [139] J. Hirunlabh, S. Suthateeranet, K. Kirtikara and Ralph D. Pynn, *Thammasat Int. J. Sc.Tech*,3 (1998) 2
- [140] D. Vaufrey, Thèse de doctorat, UMR CNRS 5512 (2003).
- [141] G. K.Wehner, *Phys.Rev*, (1971) 690.
- [142] A. Arès, *Structure de la matière*, Lidec 1971
- [143] J. P. Eberhart, *Méthode physique d'étude minéraux et des matériaux solides*, Dion éditeur, Paris 1974
- [144] S. Venkatachalam, Y. Kanno, *Current Applied Physics* 9 (2009) 1232–1236.
- [145] S. Benramache, B. Benhaoua, *Superlattices and Microstructures* 52 (2012) 807-815.
- [146] Charles S.Wiliams and Orvillea. Becklund 'A short course for Engineers and Scientists', John Wiley et sons (1972).
- [147] R. JURGEN MEYER-ARENDT, *Introduction to Classical and Modern Optics*, Fourth edition, Published by Prentice-Hall Inc, (1995).
- [148] D.Mencaraglia, Thèse de doctorat d'état, parisVI (1987).
- [149] G.D. Cody, *J. of. Non-cryst. Solids* 141 (1992) 3-15.
- [150] Tayyar Güngör 'Journal of Research in Physics'Vol 27, No.1, 9-14 (1998).
- [151] A. Vapaille et R. Castagné, *Dispositifs et Circuits intégrés Semiconducteurs*, Physique et technologie, édition Dunod, Paris 1990 p.497
- [152] R. Gauthier, *Caractérisation des matériaux semiconducteurs*, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, p. 30-41
- [153] A. A. Bouzidi : thèse doctorat d'état « Elaboration et caractérisation des couches minces V2O5, V4O9 et MoO3 obtenues par Spray Pyrolysis».SBA(2004)
- [154] M.Medles, *préparation et caractérisation optique, électrique et photoélectrique des couches minces de Bi2S3*, mémoire de magister, SBA (1999).
- [155] Han Haitjema, *Spectrally Selective Tin oxide and Indium oxide*.
- [156] F. Zahedi, R.S. Dariani, S.M. Rozati, *Materials Science in Semiconductor Processing* 16 (2013) 245–249
- [157]S.S. Shinde, P.S. Shinde, Y.W. Oh, D. Haranath, C.H. Bhosale, K.Y. Rajpure, *Applied Surface Science* 258 (2012) 9969–9976
- [158] G. Gordillo, J. Olarte and C. Calderon, *Phys. Stat. Sol. (b)* 220 (2000) 293

- [159] N.L. Tarwal, V.V. Shinde, A.S. Kamble, P.R. Jadhav, D.S. Patil, V.B. Patil, P.S. Patil, *Applied Surface Science* 257 (2011) 10789–10794
- [160] Yasemin Caglar, Müjdat Caglar, Saliha Ilican, *Current Applied Physics* 12 (2012) 963–968
- [161] J. P. Eberhart, *Méthode physique d'étude minéraux et des matériaux solides*, Dion éditeur, Paris 1974
- [162] J. Volger, *Phys. Rev.* 79 (1956) 1093
- [163] J. Jousot-Dubien, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, vol. V, Masson & Cie. Paris 1962.
- [164] K. Ramamoorthy, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran, K. Sankaranarayanan, P. Misra, L.M. Kukreja, *Current Applied Physics* 6 (2006) 103–108.
- [165] P.Sagar, P.K. Shishodia, R.M. Mehra, *Applied Surface Science* 253 (2007) 5419–5424.
- [166] A. Sanchez-Juarez, A. Tibucio-Silver, A. Ortiz, *Solar Energy Mater & Solar Cells* 52 (1998) 301
- [167] P. Houdy, *Caractérisation de défauts dans InSe application à la conversion photovoltaïque*, Thèse d'états 1982
- [168] F. Urbach, *Phys. Rev.*, 92 (1953)1324
- [169] F. Abeles, *Optical Properties of Solids*, North-Holland, Publishing Company, London, UK, 1972.
- [170] W. Tang, D. C. Cameron, *Thin Solid Films*, 238 (1994) 83
- [171] J. L. Van Heerden, R. Swanepoel, *Thin Solid Films* 299 (1997) 72
- [172] D. Cossement and J. M. Streydio, *J. Cryst. Growth*, 72 (1985) 57
- [173] B. K. Meyer, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Straßburg, M. Dworzak, U. Haboek and A. V. Rodina, *Bound exciton and donor–acceptor pair recombinations in ZnO*, *physica status solidi (b)* **241** (2004) (2), pp. 231–260
- [174] N. Ashkenov, B. N. Mbenkum, C. Bundesmann, V. Riede, M. Lorenz, D. Spemann, E. M. Kaidashev, A. Kasic, M. Schubert, M. Grundmann, G. Wagner, H. Neumann, V. Darakchieva, H. Arwin and B. Monemar, *Infrared Dielectric Functions and Phonon Modes of High-Quality ZnO Films*, *Journal of Applied Physics* **93** (2003) (1), pp. 126–133



Site location of Al-dopant in ZnO lattice by exploiting the structural and optical characterisation of ZnO:Al thin films



A. Nakrela^{a,*}, N. Benramdane^a, A. Bouzidi^a, Z. Kebbab^a, M. Medles^a, C. Mathieu^b

^a Laboratory of Materials Elaboration and Characterization, Djillali Liabes University, Sidi Bel Abbès, Algeria

^b Artois University, Jean Perrin Faculty, Lens, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 10 February 2015

Accepted 4 January 2016

Available online 16 February 2016

Keywords:

Al-doped ZnO thin films

XRD

Substitutional and interstitial sites

Band gap

SEM

ABSTRACT

The zinc oxide thin films, highly transparent, doped aluminium were prepared on glass substrates by the reactive chemical spray method. The incorporation nature of Al atoms in the ZnO lattice was determined by X-ray diffraction and optical analyses. Indeed, for low doping $\leq 2\%$, the results of X-ray spectra analysis show a simultaneous reduction of lattice parameters (a and c), this variation, which follows VEGARD'S law, tends to indicate a substitution of Zn by Al. By against for doping $> 2\%$ the increase in the lattice parameters thus the grain sizes, in accordance with the VEGARD'S law can be explained by occupation of the interstitial sites by Al atoms. Beyond 4%, the material tends to get disorderly and the crystallites orientation is random. The studied optical properties show that the variation of the optical gap follows a law of the $x^{3/2}$ form for $x < 3\%$ (x is the aluminium atom fraction incorporated in the ZnO lattice). The granular structure is fairly visible and some local growths are disrupted. The crystallite size at low enlargement is coherent with the XRD results.

© 2016 The Authors. Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

Introduction

The zinc oxides (ZnO) have received considerable attention in recent years in the optical and electronic industries regarding its optical, electronic and acoustic properties. Like a conducting transparent films, ZnO is the most suitable material and more used because of its (i) large band gap (3.2 eV) [1], (ii) ease in doping (iii) chemical stability in hydrogen plasma [2], (iv) thermal stability when doped with III group elements [3], and (v) abundance in nature and nontoxicity. However the electrical properties change of ZnO films from a near-insulator state to semi-metal state can be controlled by thermal annealing in hydrogen plasma [2] or by an appropriate doping process, either by cationic [4–6] or anion [7–9] substitution.

Zinc oxide is a technologically important material. Different deposition techniques have been reported for preparing this material: by sputtering [10], pulsed laser deposition (PLD) [11], CVD [12] and the spray pyrolysis [13]. This last technique can be distinguished from the others due to its rapidity, simplicity, low cost and efficiency.

The electrical conductivity of ZnO thin films can be increased by cationic substitution in the trivalent position of atoms. On the other hand, the impurities incorporation in substitutional sites

affects the optical and structural properties [5,14]. It's for this reason, our work is not only devoted to the preparation and characterisation of the undoped and aluminium doped ZnO thin films but also aims to contribute to deepening the understanding of the Al atom incorporation in the zinc oxide lattice.

Details experimental

The preparation of undoped and aluminium doped ZnO thin films by spray pyrolysis has already been described [15]. The chemical spray pyrolysis method has been recently used intensively for the preparation different types of thin films, especially oxides of many metals and semiconductors.

With the help of compressed air at 2 bars, solutions of starting materials were sprayed at flow rate of 10 ml/min on heated glass substrate held at constant temperature 375 ± 5 °C to get the films. The aqueous solution of zinc nitrate (0.1 M) was used for preparing pure ZnO films, while for the film doped with aluminium, aqueous solutions of zinc and aluminium nitrates (0.1 M) were mixed in the desired proportion(s) (1–5 at% Al with respect to Zn) prior to its use as the spraying solution.

The optical transmittance properties were measured by a UV–vis–NIR scanning spectrophotometer, the structural characteristics by X-ray diffraction (XRD) analysis and the surface morphology was examined by the Scanning Electron Microscope (SEM).

* Corresponding author.

Results and discussion

Structural properties

The X-ray diffraction spectra for undoped and aluminium doped ZnO thin films prepared at 375 °C are shown in Fig. 1. The spectra indicate that the films are of polycrystalline nature. The undoped ZnO films show a strong peak for the crystallographic plane [002]. Therefore the crystallites are highly oriented with their *c*-axis perpendicular to the substrate plane. This result is in agreement with those reported for ZnO thin films prepared by this technique and also by other process [16–19]. On the other hand, to define the effect of doping atoms on the crystalline structure, we compare the X-ray diffraction spectra of pure and Al doped ZnO (Fig. 2), the analysis of this figure shows that the increase in Al/Zn atomic ratio does not affect the preferential growth of the films (crystalline Symmetry), the relative position of peaks is preserved, the same peaks of pure ZnO appear for Al doped ZnO. However, it's noticed that there is a reduction in the intensities of the peaks and especially that of the (002) plans, of [002] direction, and absence of the additional peaks in the doped ZnO spectra. We can conclude the absence of any free aluminium oxide (in particular Al_2O_3).

Further, from the comparison of the spectra, we observed a light shift of the Al doped ZnO peaks in comparison with those of pure ZnO. The Fig. 2 shows well this shift of the peaks, for all the directions of Al doped ZnO in comparison with those of pure ZnO, the displacement takes place towards the great values of 2θ . This shift is proportional to the aluminium concentration in the ZnO films. From the concentration 2%, the shift towards the great values of 2θ stops and the material has tendency to amorphisation (disorder). This concentration seems to represent a particular value of the doping ZnO by aluminium. Indeed, a variation of lattice parameters involves a variation in θ , we can say that this shift of the peaks influences the lattice parameters of the structure and lattice size. The variation of the ZnO lattice size suggests that the aluminium atom can take two channels to incorporate either (i) in substitutional site instead of zinc atom or (ii) in interstice between zinc and oxygen atoms. In order to determine the nature of the aluminium atom site in the ZnO lattice in substitutional or interstitial configuration, a determination of the lattice parameters (*a*, *c*) and grain sizes in function of Al concentration in ZnO films were performed.

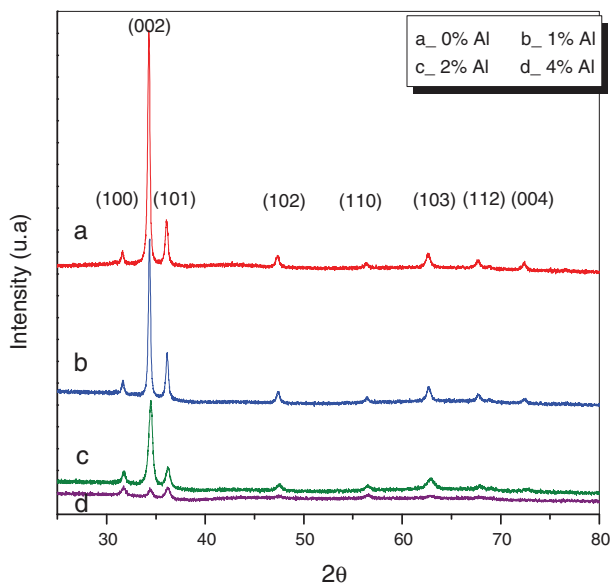


Fig. 1. Diffraction spectra of ZnO films for different Al concentrations.

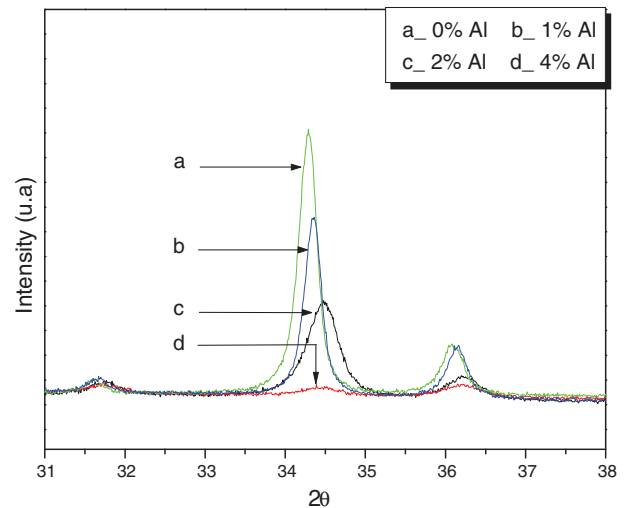


Fig. 2. Presentation of shifting peak in diffraction spectra RX.

As the ionic radius of aluminium (0.53 Å) is lower than that of zinc (0.60 Å), it is predicted by VEGARD's law [20,21] that if the incorporation process takes place by substitution, the addition of aluminium should shrink the lattice appreciably. On the other side, if the incorporation occurs in the interstitial sites between the zinc and oxygen atoms, however, this effect should expand the lattice. The results, given in Fig. 3, show that the lattice parameters *a* and *c* decrease with the increase in the aluminium concentration up to the value 2%, beyond this value, these parameters increase with the addition of aluminium in the initial solution. We can interpret this phenomenon as follows: (i) in the interval (0–2%), there is a narrowing of ZnO lattice in the two principal directions (*a*, *c*), in accordance with the VREGARD's law, this in consequence of a substitution of the zinc atom by the aluminium atom in the ZnO lattice. (ii) Beyond the value 2%, the increase in the lattice parameters thus the grain sizes (Fig. 4), in accordance with the VEGARD's law can be explained by occupation of the interstitial sites by Al atoms. Therefore beyond 2%, a saturation of substitutional sites takes place and this leads to another mode of Al incorporation, which seems to privilege the interstitial sites and which ends by leading (beyond 4%) to an amorphization. However, according to the relative values of diffraction intensities for the various rays, indicates that the excessive addition of aluminium (beyond 4%) leads to the crystallite disorientation which tends to

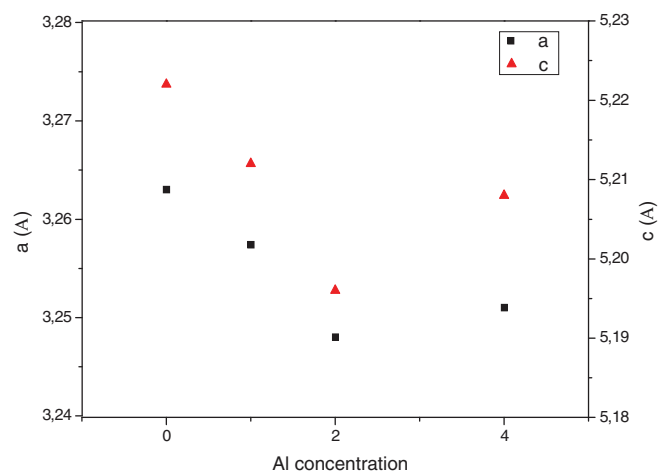


Fig. 3. Lattice parameters variation as a function of the Al concentration.

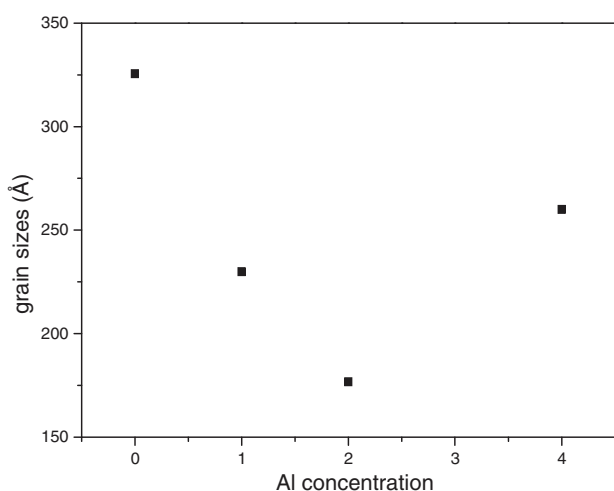


Fig. 4. Grain size variation as a function of Al concentrations.

an amorphization of material. Therefore our analysis on this phenomenon is that the excessive introduction of aluminium into the interstitial sites will generate a great number of defects from where a distortion of the crystal structure of material.

Optical properties

For even the effect of the aluminium incorporation on the optical properties of ZnO thin films we measured optical transmittance for Al doped and undoped ZnO thin films.

All the films (for various doping) are highly transparent in the visible range (Fig. 5). Transmittance reaches 90% for undoped films and 85% for doped films. The decrease in plateau of the transmittance of the doped films relative to undoped can be explained by the texture of the film surface and internal morphological nature of the films during deposition of the material. Indeed, the results of the X-ray diffraction analysis show that the grain sizes decreases when doping increases. This can be the reason of the decrease in transmittance [17].

The use of the optical absorption data allows us to determine if the material has a direct or indirect gap. The curves $(\alpha)^2$ and $(\alpha)^{1/2}$ in function $(h\nu)$ are analysed for all films. A linearity is observed in the first case as shown in Fig. 6. We can conclude that the direct transitions dominate in doped ZnO films and undoped. The optical

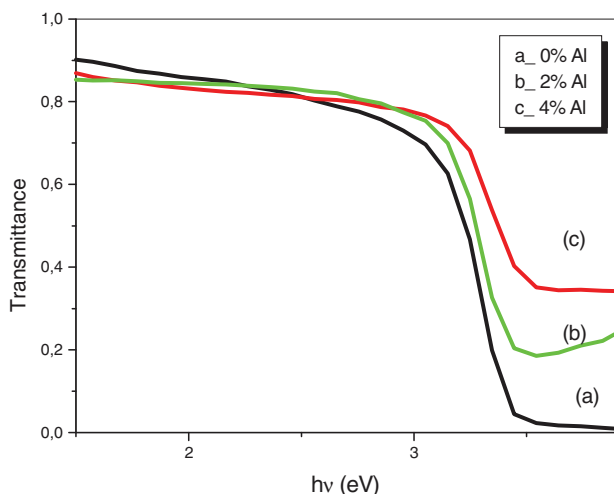


Fig. 5. Transmission spectrum for different Al concentrations.

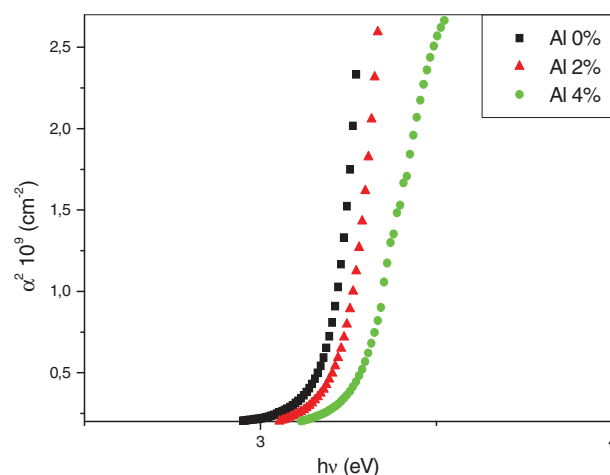


Fig. 6. Absorption coefficient square for different Al concentrations.

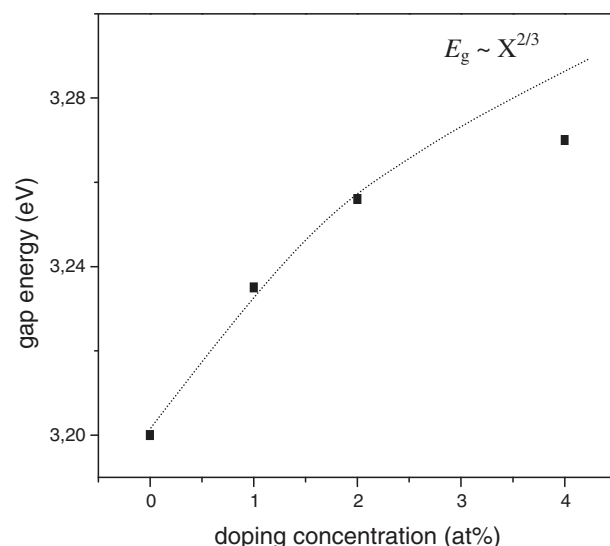


Fig. 7. Gap variation as a function of the doping concentration.

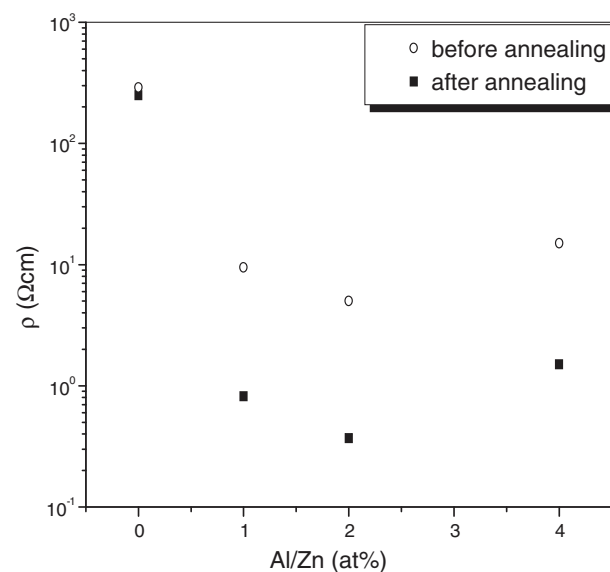


Fig. 8. The evolution of the electrical resistivity as a function of doping concentration before and after the thermal annealing.

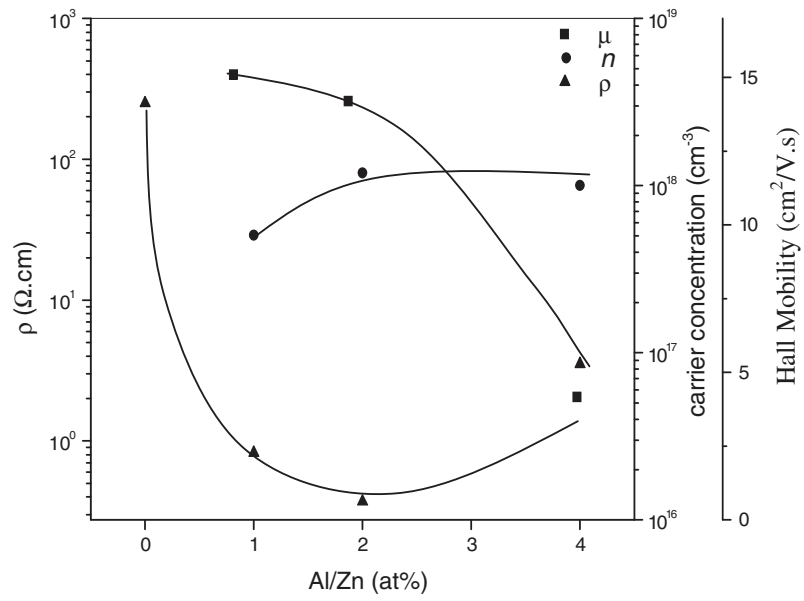


Fig. 9. The Variation of μ , n and ρ with the Al concentration.

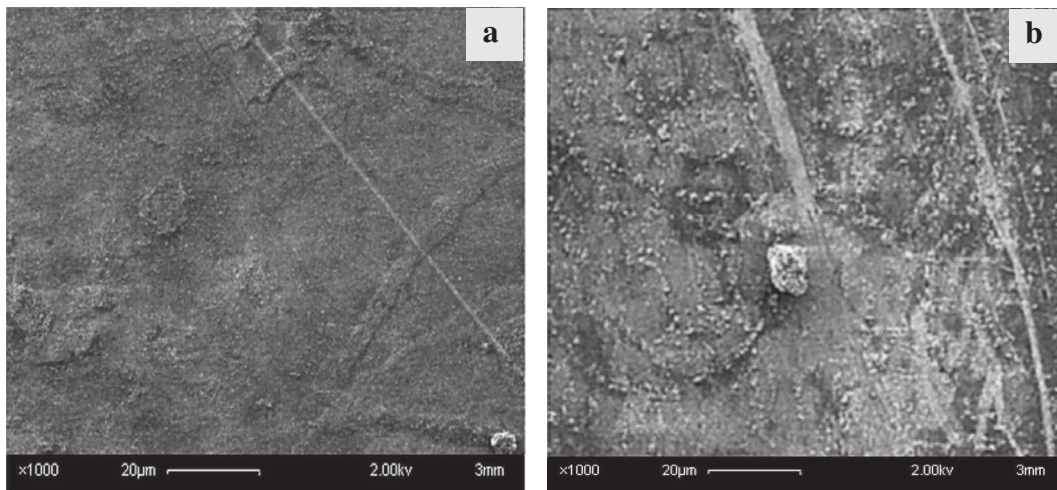


Fig. 10. SEM images for pure ZnO and Al-doped ZnO thin films (a) undoped, (b) doped with 2 at% Al.

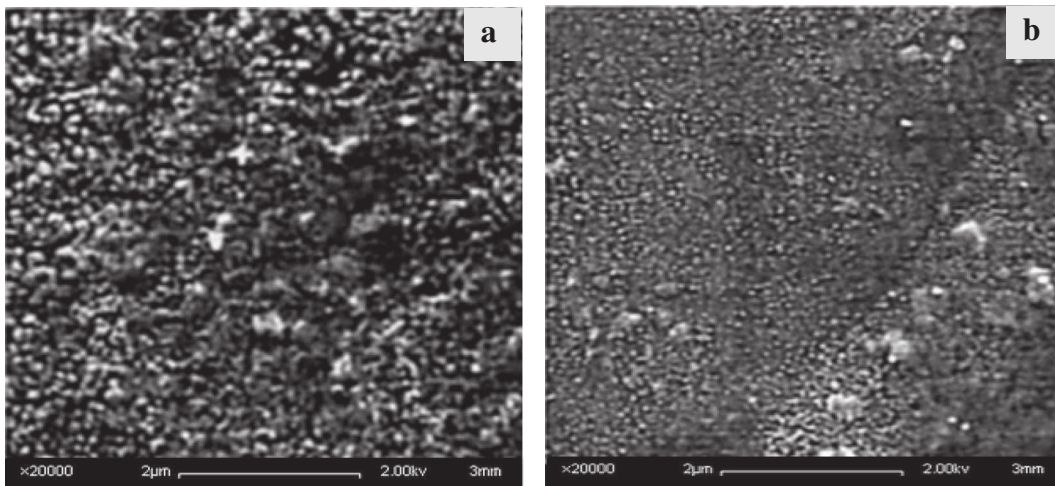


Fig. 11. SEM images for pure ZnO and Al-doped ZnO thin films at a higher enlargement (a) undoped, (b) doped with 2 at% Al.

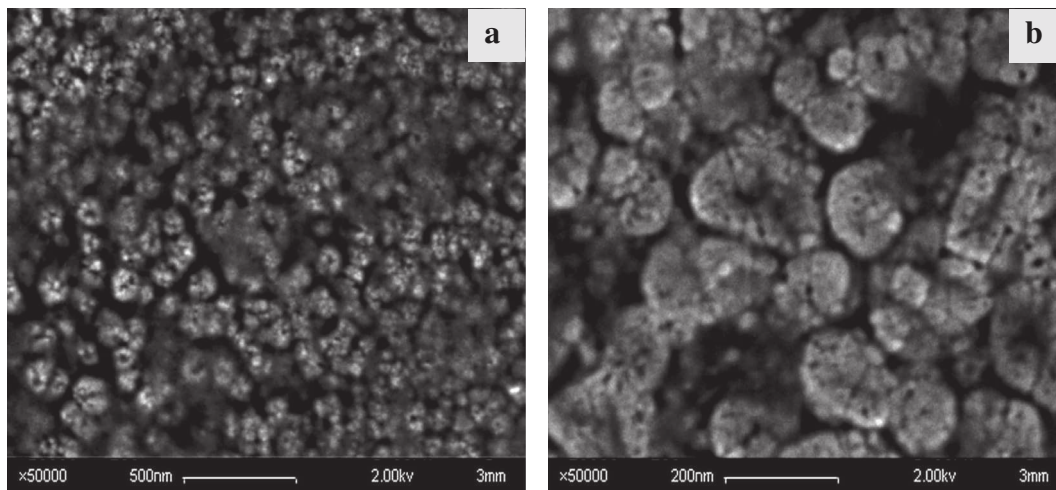


Fig. 12. (a) and (b) SEM image for Al-doped ZnO thin films on larger scale.

gap is determined by the extrapolation of the linear part of the films to the energy axis. The found value of the gap, for the undoped films, is of the order 3.2 eV.

The Fig. 7 also shows that the effect of the doping concentration on the E_g values, it appears clearly that there is increase in the optical gap when the Al concentration increases. This behaviour could be attributed to the way in which the Al atoms were incorporated in the film. If Al is located on the sites of substitution (Al^{3+} instead of Zn^{2+}), then there is an increase in the carrier concentration. According the Fig. 7 we notice that the variation of the measured optical gap, depending on the dopant concentration, is nonlinear and is characterised by a kind of saturation. For the low concentrations <3%, the gap variation follow a law in $E_g \sim x^{2/3}$. This shows that for the low concentrations, the aluminium incorporated into ZnO is located on substitutional sites and that this variation follows a law of Burstein–Moss effect [22,23]. Beyond that, there is a discord between the electron concentration and that the dopant atoms. That means that the substitution mechanism does not function anymore and that there is an incorporation channel of Al which does not contribute to the increase of free electrons concentration. These concordant results confirm the conclusions made within the structural study.

Electrical properties

Fig. 8 shows the evolution of the electrical resistivity of the films as a function of doping concentration before and after the thermal annealing. The resistivity decreases after thermal annealing of 425 °C in air. The chemisorption of acceptor oxygen on the ZnO:Al surface, in the interstices of the film and between grain boundaries forms an electron depletion layer which acts as a surface potential barrier and causes low mobility and carrier concentration [24]. Therefore, we consider that the decrease of the resistivity during the thermal annealing results in a change of carrier concentration and mobility from the movement of Al atoms to Zn lattice sites and the desorption of oxygen from the ZnO:Al surface, interstices and the grain boundaries.

The variation of resistivity ρ , carrier concentration n and mobility μ as a function of Al concentration are shown in Fig. 9. The carrier concentration of the film was found to increase with doping concentration except at higher dopant concentrations, where a tendency towards saturation was observed. Such behaviour was expected as a result of substitutional doping of Al^{3+} at the Zn^{2+} site creating one extra free carrier in the process. As the doping level is increased, more dopant atoms occupy lattice sites of the zinc

atoms, resulting in more charge carriers. However, after a certain level of doping, no more zinc sites that can be occupied by dopant atoms because of the limited solubility of Al in the ZnO crystallites, so the excess aluminium may occupy the interstitial position, also leading to distortion of the crystal structure, as it was shown in the X-ray results. Thus the carrier concentration reaches a maximum when the substitutional doping of the zinc oxide by aluminium at a maximum whereas the mobility will continue to fall as more scattering and grain boundaries barrier effects occur.

Morphological properties

The films fabricated of Al-doped and undoped ZnO perfectly adhere to the glass substrate. A series of images by electron microscopy were obtained to analyse the effect of doping on the films. We give the micrographs at various enlargements.

Fig. 10 gives images of surfaces of the undoped and doped ZnO films for the same enlargements. On Fig. 10a, the corresponding image to undoped films prepared at 650 k, the surface appears too united with a little crystal formations and localised defects. It is observed, however, on the film surface the material trailed of significant dimensions and regular widths. These salient trailed can be due to an inhomogeneous contribution of material during the manufacturing process by chemical spray. On Fig. 10b, the corresponding image of doped films, is observed at this scale crystals of different forms randomly distributed in the surface. The observed crystals often have dimensions of the order of micron. The films also exhibit contrast inhomogeneity which may be due to inhomogeneities in the chemical composition. We encounter sometimes crystals of more significant size the order of 10 μm and which adhere to surface. The analysis of these crystals could not be made and their composition remains unknown. At a higher enlargement, Fig. 11, we realise of the difference in the granules size in surface of the two films. Fig. 11 shows comparatively that the average size of the pure ZnO granules is statically greater than that doped ZnO. This result is confirmed by measurements of X-ray diffraction. The grains at the doped ZnO surface are finer by inspecting a zone or image of the granules is resolved, the presence of surface defects tends to indicate the presence of roughness on the films of doped and undoped ZnO. On some samples for the doped and undoped films, we see fracture lines. These fractures probably result from the difference in thermal expansion coefficients between film and substrate during cooling. On larger scale, Fig. 12a and b, of the doped ZnO surface, the islets with crystallites of forms more or less symmetrical are observed. These islets are

separated by vacant spaces. Each islet or grain is constituted by jointed crystallites. The crystallites form tends to indicate that those grow perpendicular to the substrate surface.

Conclusion

The results of optical, structural and morphological characterisation of ZnO:Al thin films clearly show the effect of Al doping on these films. For structural properties, the pure ZnO films present an intense peak in the direction [002], while for the doped films there's a decrease in peak intensities and especially that of the (002) planes. It was the presence of two incorporation process of aluminium in the ZnO lattice: (a) a substitution of anion Zn^{2+} by Al^{3+} , for concentrations $\leq 2\%$, (b) occupying interstitial sites beyond 2%. For the optical properties, ZnO films have a direct gap $E_g = 3.2$ eV, which varies as a function of doping following to relationship $E_g \propto x^{2/3}$ just for doping concentrations $< 3\%$. Scanning electron microscopic images show that the grain size decreases with increase in doping concentration.

References

- [1] Major S, Banerjee A, Chopra KL. *Thin Solid Films* 1983;108:333.
- [2] Wang Fang-Hsing, Chang Hung-Peng, Tseng Chih-Chung, Huang Chia-Cheng, Liu Han-Wen. *Curr Appl Phys* 2011;11:S12–6.
- [3] Ahn Byung Du, Kim Jong Hoon, Kang Hong Seong, Lee Choong Hee, Oh Sang Hoon, Kim Kyoung Won, Jang Gun-eik, Lee Sang Yeol. *Thin Solid Films* 2008;516:1382–5.
- [4] Kim Soaram, Yoon Hyunsik, Kim Do Yeob, Kim Sung-O, Leem Jae-Young. *Opt Mater* 2013;35:2418–24.
- [5] Zhang Xinjuan, Pu Xipeng, Chen Yu, Gu Xiaoyu, Xu Di, Zhang Sheng. *Mater Lett* 2013;112:129–32.
- [6] Charpentier C, Prod'homme P, Roca i Cabarrocas P. *Thin Solid Films* 2013;531:424–9.
- [7] von Wenckstern H, Schmidt H, Brandt M, Lajn A, Pickenhain R, Lorenz M, et al. *Prog Solid State Chem* 2009;37:153–72.
- [8] Yang Xunyu, Wolcott Abraham, Wang Gongming, Sobo Alissa, Fitzmorris Robert Carl, Qian Fang, et al. *Nano Lett* 2009;9:6.
- [9] Kerr Lei L, Li Xiaonan, Canepa Marina, Andre J. *Thin Solid Films* 2007;515:13.
- [10] Lee SH, Jung JH, Kim SH, Lee DK, Jeon CW. *Curr Appl Phys* 2010;10:S286–9.
- [11] Mosca M, Macaluso R, Cali C, Butté R, Nicolay S, Feltin E, Martin D, Grandjean N. *Thin Solid Films* 2013;539:55–9.
- [12] Kim D, Yun I, Kim H. *Curr Appl Phys* 2010;10:S459–62.
- [13] Lehraki N, Aida MS, Abed S, Attaf N, Attaf A, Poulain M. *Curr Appl Phys* 2012;12:1283–7.
- [14] Li Jianzi, Xu Jian, Xu Qingbo, Fang Gang. *J Alloys Compd* 2012;542:151–6.
- [15] Ayouchi R, Leinen D, Martin F, Gabas M, Dalchiele E, Ramos-Barrado JR. *Thin Solid Films* 2003;426:68–77.
- [16] Zahedi F, Dariani RS, Rozati SM. *Mater Sci Semicond Process* 2013;16:245–9.
- [17] Shinde SS, Shinde PS, Oh YW, Haranath D, Bhosale CH, Rajpure KY. *Appl Surf Sci* 2012;258:9969–76.
- [18] Tarwal NL, Shinde VV, Kamble AS, Jadhav PR, Patil DS, Patil VB, et al. *Appl Surf Sci* 2011;257:10789–94.
- [19] Caglar Yasemin, Caglar Müjdat, Ilican Saliha. *Curr Appl Phys* 2012;12:963–8.
- [20] Vegard L. Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome. *Z Phys* 1921;5:17.
- [21] Pearson GL, Bardeen J. *Phys Rev* 1949;75(5):865.
- [22] Burstein E. *Phys Rev* 1954;93:632.
- [23] Moss TS. *Proc Phys Soc Lond B* 1954;67:775.
- [24] Tang W, Cameron DC. *Thin Solid Films* 1994;238:83.